

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## **Verbundprojekt EnergyCap**

---

Förderkennzeichen 0327822J

### **Abschlussbericht des ISEA der RWTH Aachen**

Autoren: Sauer, Dirk Uwe  
Kowal, Julia  
Drillkens, Julia

Berichtszeitraum: 01.06.2009 – 31.03.2013

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.



## Inhaltsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| 1. Aufgabenstellung .....  | 1  |
| 1.1 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....                          | 1  |
| 1.2 Übersicht über den Projektverlauf und die Zellgenerationen ..... | 2  |
| 2. Testspezifikation .....   | 4  |
| 2.1 Elektrische Charakterisierung.....                               | 5  |
| 2.1.1 Elektrischer Parameteridentifikationstest (EPIT).....          | 5  |
| 2.1.2 Leistungstest .....  | 6  |
| 2.1.3 Selbstentladungstest .....                                     | 7  |
| 2.1.4 Impedanzparameter Identifikationstest (IPIT).....              | 8  |
| 2.2 Alterungstests.....  | 9  |
| 2.2.1 Zyklische Alterungstests.....                                  | 10 |
| 2.2.2 Kalendarische Alterungstests.....                              | 11 |
| 3. Ergebnisse Elektrische Charakterisierung.....                     | 15 |
| 3.1 Kapazitätsbestimmung .....                                       | 15 |
| 3.1.1 Ergebnisse Kapazitätstest.....                                 | 15 |
| 3.2 Impedanzspektroskopie .....                                      | 21 |
| 3.2.1 IPIT Generation 0.....   | 22 |
| 3.2.2 Vergleich der Zellgenerationen.....                            | 25 |
| 3.3 Leistungstests .....   | 26 |
| 3.3.1 Temperaturabhängigkeit.....                                    | 27 |
| 3.3.2 Leistungstests Generation 2.....                               | 30 |
| 3.4 Selbstentladung .....  | 31 |
| 3.4.1 Generation 0.....  | 32 |
| 4. Ergebnisse Alterungstests.....                                    | 36 |
| 4.1 Kalendarische Alterungstests .....                               | 36 |
| 4.1.1 Generation 0.....  | 36 |
| 4.1.2 Generation 1.....  | 38 |
| 4.1.3 Generation 1b .....  | 39 |
| 4.1.4 Generation 2.....  | 40 |
| 4.1.5 Auswertung der kalendarischen Lebensdauertests.....            | 41 |
| 4.2 Zyklische Lebensdauertests .....                                 | 45 |
| 5. Modellierung.....   | 48 |
| 5.1 Thermisch-elektrisches Modell .....                              | 48 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 5.1.1 | Elektrisches Modell .....                                | 48 |
| 5.1.2 | Thermisches Modell .....                                 | 49 |
| 5.2   | Alterungsmodell .....                                    | 50 |
| 5.3   | Modulmodell .....  | 51 |
| 5.4   | Modell-Validierung .....                                 | 51 |
| 6.    | Ergebnisse Gesamtprojekt .....                           | 53 |
| 7.    | Verwertungsplan .....                                    | 54 |
| 8.    | Bekannt gewordene Fortschritte bei anderen Stellen ..... | 55 |
| 9.    | Veröffentlichungen .....                                 | 56 |
| 10.   | Literatur .....  | 57 |

## Abbildungsverzeichnis

|                 |  |    |
|-----------------|--|----|
| Abbildung 2.1:  | Ablauf der Parameteridentifikation zu Beginn der Tests .....   | 5  |
| Abbildung 2.2:  | Ablaufdiagramm Alterungstests .....  | 9  |
| Abbildung 2.3:  | Testaufbau zyklische Alterungstests .....  | 11 |
| Abbildung 2.4:  | Testaufbau kalendarische Alterungstests. Hier abgebildet sind die<br>Generation 0 Zellen .....             | 12 |
| Abbildung 3.2:  | Standardzellen der Generation 0 in verschiedenen Größen .....  | 15 |
| Abbildung 3.3:  | Eingangskapazitätstest der Generation 0 (1200 F, 5000 F, 6500 F) .....                                     | 16 |
| Abbildung 3.4:  | Gewichtsmessung der Generation 0 (600 F) .....   | 16 |
| Abbildung 3.5:  | Kapazitätsmessung der Generation 0 .....   | 17 |
| Abbildung 3.6:  | Gewichtsmessung der Generation 1 und 1* .....  | 18 |
| Abbildung 3.7:  | Kapazitätsmessung der Generation 1 und 1* .....  | 18 |
| Abbildung 3.8:  | Gewichtsmessung der Generation 1b .....  | 19 |
| Abbildung 3.9:  | Kapazitätsmessung der Generation 1b .....  | 19 |
| Abbildung 3.10: | Gewichtsmessung der Generation 2 .....   | 20 |
| Abbildung 3.11: | Kapazitätsmessung der Generation 2 .....   | 21 |
| Abbildung 3.12: | Darstellung der Parameter des elektrischen Ersatzschaltbildes eines<br>Supercaps im Impedanzspektrum ..... | 22 |
| Abbildung 3.13: | Abhängigkeit des Spektrums (GEN 0, 600 F) vom Ladezustand (rechts Zoom)<br>.....                           | 23 |
| Abbildung 3.14: | Abhängigkeit des Spektrums (GEN 0, 600 F) von der Temperatur (rechts<br>Zoom) .....                        | 24 |
| Abbildung 3.15: | IPIT der Generation 0 bei 25 °C und 100% SOC (rechts Zoom) .....   | 24 |
| Abbildung 3.16: | Impedanzspektren der Zellgenerationen bei 100% SOC (rechts Zoom) .....                                     | 25 |
| Abbildung 3.17: | Strom und Spannungsverlauf während des Leistungstests .....  | 26 |
| Abbildung 3.18: | Leistungstest verschiedener Zellgenerationen bei Raumtemperatur .....                                      | 27 |
| Abbildung 3.19: | Leistungstest verschiedener Zellgenerationen bei -25 °C .....  | 28 |
| Abbildung 3.20: | Leistungstest der Generation 0 bei verschiedenen Temperaturen .....  | 28 |
| Abbildung 3.21: | Leistungstest der Generation 1 bei verschiedenen Temperaturen .....  | 29 |
| Abbildung 3.22: | Leistungstest der Generation 1b B6 bei verschiedenen Temperaturen .....                                    | 29 |
| Abbildung 3.23: | Leistungstest der Generation 1b B7 bei verschiedenen Temperaturen .....                                    | 30 |
| Abbildung 3.24: | Leistungstest der Generation 2 bei verschiedenen Temperaturen .....  | 31 |

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 3.25: Selbstentladung bei 25 °C und 2,25 V Ladespannung in Abhängigkeit der Ladedauer.....           | 32 |
| Abbildung 3.26: Selbstentladung bei langer Ladedauer mit eingezeichneten Tangenten.....                        | 33 |
| Abbildung 3.27: Selbstentladung bei 2,5 V Ladespannung und 15 min U-Phase in Abhängigkeit der Temperatur ..... | 34 |
| Abbildung 3.28: Selbstentladung bei 25 °C und 15 min U-Phase .....   | 35 |
| Abbildung 3.29: Selbstentladung bei -18 °C und 15 min U-Phase .....  | 35 |
| Abbildung 4.1: Verlauf der Kapazität bei Lagerung bei 2,7 V und verschiedenen Temperaturen .....               | 36 |
| Abbildung 4.2: Verlauf des Innenwiderstands bei Lagerung bei 2,7 V und verschiedenen Temperaturen .....        | 37 |
| Abbildung 4.3: Kapazitäts- und Widerstandsverlauf bei $b=32$ .....   | 38 |
| Abbildung 4.4: Vergleich der Alterung der Gen 1, Gen 1* und Gen 0 bei 55 °C, 2,7 V.....                        | 39 |
| Abbildung 4.5: Elektrolytaustritt bei gealterten Zellen der Generation 1b.....                                 | 40 |
| Abbildung 4.6: Entwicklung von Kapazität und Innenwiderstand bei 65 °C, 2,7 V.....                             | 41 |
| Abbildung 4.7: Resistive Alterung bei 55 °C in Abhängigkeit der Spannung .....                                 | 42 |
| Abbildung 4.8: Kapazitive Alterung bei 55 °C in Abhängigkeit der Spannung .....                                | 43 |
| Abbildung 4.9: Resistive Alterung bei 2,7 V in Abhängigkeit der Temperatur .....                               | 44 |
| Abbildung 4.10: Kapazitive Alterung bei 2,7 V in Abhängigkeit der Temperatur .....                             | 44 |
| Abbildung 4.11: Strom- und Spannungsverlauf von Zellpack 1 .....   | 46 |
| Abbildung 4.12: Strom- und Spannungsverlauf von Zellpack 2 .....   | 46 |
| Abbildung 4.13: Kapazitäts- und Innenwiderstandsverlauf beider Zellpacks.....                                  | 47 |
| Abbildung 5.1: Aufbau des Modulmodells.....  | 48 |
| Abbildung 5.2: Elektrisches Ersatzschaltbild eines Doppelschichtkondensators .....                             | 49 |
| Abbildung 5.3: Kettenleiter .....  | 49 |
| Abbildung 5.4: Aufteilung der zylindrischen Zelle in Volumenelemente .....                                     | 50 |
| Abbildung 5.5: Beispiel für eine Modulkonfiguration.....   | 51 |
| Abbildung 5.6: Vergleich der gemessenen und simulierten Daten .....  | 52 |

## Tabellenverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Tabelle 1.1: Übersicht der im Projektverlauf getesteten Zellgenerationen .....   | 3  |
| Tabelle 2.1: Messprozedur zur Bestimmung vom Kapazität und Innenwiderstand.....  | 6  |
| Tabelle 2.2: Messprozedur Leistungstest.....   | 7  |
| Tabelle 2.3: Messprozedur Selbstentladung.....   | 7  |
| Tabelle 2.4: Messprozedur Impedanz Parameter Identifikationstest .....   | 8  |
| Tabelle 2.5: Beschleunigungsfaktoren gegenüber 25 °C und RWV und Abstand der Checkups in Wochen für Calendar Life Test ..... | 12 |
| Tabelle 2.6: Testmatrix kalendarische Alterung Generation 1 .....  | 13 |
| Tabelle 2.7: Testmatrix kalendarische Alterung Generation 1*und Generation 1b.....   | 13 |
| Tabelle 2.8: Testmatrix kalendarische Alterung Generation 2 .....  | 14 |
| Tabelle 3.1: Testmatrix Selbstentladung bei 25 °C .....  | 31 |
| Tabelle 3.2: Testmatrix Selbstentladung bei 40 °C und -18 °C.....  | 32 |



## 1. Aufgabenstellung

Ziel des Verbundprojekts war die Entwicklung von Speicherzellen und Modulen aus elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren mit hoher Leistungsfähigkeit und Energieeffizienz sowie mit universellen Einsatzmöglichkeiten. Die universellen Einsatzmöglichkeiten sollten durch Anhebung des spezifischen effektiven Speicherinhalts auf das Niveau von heutigen Li-Ion Batterien erschlossen werden. Darüber hinaus sollte der Temperaturbereich erweitert werden, bei Beibehaltung der guten Eigenschaften von Doppelschichtkondensatoren hinsichtlich Effizienz, Qualität, Kosten, Zuverlässigkeit und Lebensdauer. Der Fokus sollte dabei zum einen auf der Verbesserung der Zell-Komponenten wie Elektrode, Elektrolyt und Separator liegen wie auch im Modulbau und der Überwachungs- und Sicherheitselektronik. Zum anderen sollte der Fertigungsprozess optimiert werden mit dem Ziel einen serienfähigen Prozess für Zellen, Module und Speichersysteme zu erhalten. Die resultierenden Produkte sollten kostengünstig gefertigt werden, reproduzierbar sein und eine hohe Zuverlässigkeit aufweisen.

### 1.1 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Verbundprojekt wurde mit folgenden Projektpartnern durchgeführt:

- BMW Forschung und Technik GmbH,  
Hanauer Straße 46, 80992 München,
- Fraunhofer Institut für Silicatforschung (FhG-ISC),  
Neunerplatz 2, 97082 Würzburg,
- Freudenberg Vliesstoffe KG,  
Höhnerweg 2-4, 69465 Weinheim
- Liebherr-Werk Biberach GmbH,  
Hans-Liebherr-Straße 45, 88400 Biberach an der Riß
- Merck KGaA,  
Frankfurter Straße 250, D-64293 Darmstadt
- RWTH Aachen, ISEA  
Jägerstraße 17-19, 52066 Aachen
- SGL Carbon GmbH,  
Werner von Siemensstraße 18, 86405 Meitingen,
- Siemens AG,  
Mozartstr. 33b, 91052 Erlangen

- Wilhelm Westermann GmbH & CoKG (Wima),  
Gradestr. 35, 12347 Berlin
- ZSW Ulm,  
Helmholtzstr.8, 89081 Ulm

Zusätzlich zu den oben genannten Partnern war die ENERCON Electric Schaltanlagenfertigung GmbH mit Sitz in 26607 Aurich, Dornumer Straße 20 als assoziierter Partner beteiligt.

## 1.2 Übersicht über den Projektverlauf und die Zellgenerationen

Die Arbeiten des ISEA im Projekt konzentrierten sich hauptsächlich auf das AP 5300 „Erprobung und Auswertung“. Dazu sollten die von den Partnern entwickelten Zellen elektrisch charakterisiert werden und umfangreichen kalendarischen wie auch zyklischen Alterungstests unterzogen werden. Als Referenz wurde zunächst die von WIMA kommerziell vertriebene 600 F Zelle getestet. Entgegen der ursprünglichen Planung, wonach die Tests an der Referenz nur ein Jahr dauern sollten, liefen die Tests an den Referenzzellen deutlich länger, teils bis zum Projektende, da zum einen diese Zellen eine deutlich höhere Lebensdauer aufwiesen als erwartet und zum anderen die folgenden Generationen schon in Eingangstests bei WIMA bzw. den Projektpartnern bei den Anwendern nicht die gewünschten Fortschritte erwarten ließen. So wurden die Tests an den Referenzzellen fortgeführt, neben den Lagertests in Absprache mit den Partnern auch die Zyklentests an der Referenz. Da das Equipment für die Zyklentests so schon belegt waren, wurden keine weiteren Zyklentests an weiteren Zellgenerationen durchgeführt.

Die ursprünglich geplante abschließende Generation 2, die neben neuem Separator und Elektrolyt auch neue Elektroden haben sollte, konnte nicht getestet werden, da zum einen sich im Laufe des Projekts herausstellte, dass gegenüber dem Standardelektrolyt keine Verbesserung bzgl. Leistungsfähigkeit und Kosten zu erreichen war und zum anderen es mit den Partnern zur Verfügung stehenden Möglichkeiten nicht möglich war, aus dem von SGL entwickelten Kohlenstoff eine so große Elektrode zu fertigen, aus der WIMA eine Prototypzelle fertigen konnte.

Die Zellen der Generation 0 besaßen eine Nennspannung von 2,5 V. Die folgenden Generationen waren auf 2,7 V geratet. Mit Ausnahme der Zellen der Generation 2 wurden in den Alterungstests nur 600 F Zellen untersucht. Die Zellen der Generation 2 besaßen eine Kapazität von 1200 F. Zusätzlich zu den 600 F Standard-Zellen wurden elektrische Charakterisierungstests auch an 1200 F, 5000 F und 3000 F Zellen der Generation 0 durchgeführt, um eine Referenz für die bei den Partnern getesteten Zellen zu haben.

|           | <b>Elektrolyt</b>  | <b>Separator</b>                        |
|-----------|--------------------|---|
| GEN 0     | Standardelektrolyt | Papier                                  |
| GEN 1     | Merck CB 102       | PP Membran                              |
| GEN 1*    | Standardelektrolyt | PP Membran                              |
| GEN 1b B6 | Merck CB 125       | Freudenberg B6 zweilagig, unbeschichtet |
| GEN 1b B7 | Merck CB 125       | Freudenberg B7 einlagig, unbeschichtet  |
| GEN 2     | Standardelektrolyt | Freudenberg B8-V3                       |

Tabelle 1.1: Übersicht der im Projektverlauf getesteten Zellgenerationen

Neben den Alterungstests wurde am ISEA weiterhin ein elektrisch-thermisches Modell entwickelt, das zunächst zu einem Modulmodell und anschließend zu einem Alterungsmodell erweitert wurde. Anhand der Ergebnisse aus den Alterungstests konnte das Alterungsmodell parametrisiert werden.

## 2. Testspezifikation

Die Testspezifikation zur Ermittlung der Lebensdauer der Doppelschichtkondensatoren basiert auf der langjährigen Erfahrung des ISEA mit Doppelschichtkondensatoren und mit Alterungstests an verschiedenen Batterietechnologien. Vor der Erstellung der Testmatrix wurde nach bisherigen Vorschriften recherchiert. Allerdings fanden sich verhältnismäßig wenige Quellen für Prüfvorschriften bei Doppelschichtkondensatoren. Die Spezifikationen [1]-[5] wurden für die Erarbeitung der Spezifikation berücksichtigt.

Die erstellte Test- und Prüfspezifikation gliedert sich grob in drei Abschnitte. Im ersten Abschnitt sind sämtliche Testprozeduren wie aktuelle Kapazitätsbestimmung, erweiterte Eingangsunteruchung, erweiterte Ausgangsunteruchung, elektrischer Parameteridentifikationstest (EPIT), Impedanz Parameter Identifikationstest (IPIT) usw. festgeschrieben und ihre Sequenzen hinterlegt. Der zweite Teil definiert die Methodologie der Durchführung, wie Temperierung der Zellen, Anordnung des Temperatursensors auf der Zelle, Auflösung und Genauigkeit der Temperaturmessung, Anforderungen an den Batterieprüfstand usw. von beschleunigten Alterungstests sowie der Datenauswertung. Der dritte Abschnitt legt die Testmatrizen für die kalendarische und die zyklische Alterung als Grundlage zur Untersuchung der Alterungsprozesse und Parametrierung des Alterungsmodells fest.

Die Anforderungen an die Batterieprüfstände als Kombination aus Batterieprüfgerät und Temperaturkammer wurden wie folgt festgelegt:

- Maximaler relativer Fehler von  $\pm 0,05$  % des maximalen Stromes  $I_{\max}$  des Testgerätes für Ströme  $I \leq 0,1 I_{\max}$
- Maximaler relativer Fehler von  $\pm 0,5$  % des gestellten Stromes für Ströme  $I \geq 0,1 I_{\max}$
- Der Strom ist mit einer Auflösung von 0,01 A aufzuzeichnen (2 Nachkommastellen).
- Maximaler absoluter Fehler in der Spannungsmessung von  $\pm 5$  mV
- Auflösung der Spannungsmessung auf 3 Nachkommastellen (0,001 V)
- Maximaler absoluter Fehler in der Temperaturmessung  $\pm 1$  K.
- Auflösung der Temperaturmessung auf 1 Nachkommastellen (0,1 K)
- Maximale Abweichung der Zelloberflächentemperatur von der vorgesehenen Zyklentesttemperatur  $\pm 2$  K, Temperatur der Klimakammer wird entsprechend mit fortschreitender Alterung abgesenkt.

Für jede Zellgeneration wurden Eingangstests durchgeführt, um einen ersten Eindruck über das elektrische Verhalten den Zellen zu bekommen. Der Ablauf ist Abbildung 2.1 zu entnehmen.

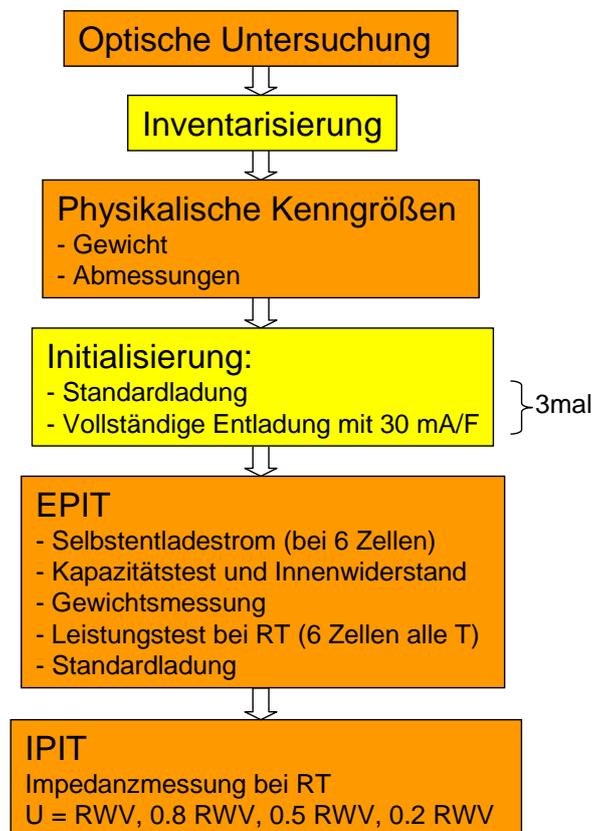


Abbildung 2.1: Ablauf der Parameteridentifikation zu Beginn der Tests

## 2.1 Elektrische Charakterisierung

### 2.1.1 Elektrischer Parameteridentifikationstest (EPIT)

Die aktuelle Kapazität und der aktuelle DC Innenwiderstand wurden standardmäßig bei RT vermessen entsprechend der Messprozedur in Tabelle 2.1. Die aktuelle Kapazität des Systems wurde durch Entladung von Nennspannung (RWV) bis 0 V bestimmt. Der Innenwiderstand wurde aus den Lastsprüngen beim Ein- und Ausschalten des Stroms bestimmt.

| Schritt | Aktion                                       | Strom        | Limit  |
|---------|--|--------------|--------|
| 1       | Temperierung auf PT<br>(standardmäßig: RT)   |              |        |
| 2       | Restentladung                                | 30 mA/F      | < 0 V  |
| 3       | Pause (100 ms Aufzeichnung)                  |              | 1 min  |
| 4       | Konstantstromladung<br>(100 ms Aufzeichnung) | 30 mA/F      | RWV    |
| 5       | Pause(100 ms Aufzeichnung)                   |              | 1 min  |
| 6       | Konstantspannungsladung bei<br>RWV           | max. 30 mA/F | 15 min |
| 7       | Pause (100 ms Aufzeichnung)                  |              | 1 min  |
| 8       | Entladung (100 ms Aufzeichnung)              | 30 mA/F      | < 0 V  |
| 9       | Pause (100 ms Aufzeichnung)                  |              | 1 min  |

Tabelle 2.1: Messprozedur zur Bestimmung vom Kapazität und Innenwiderstand

### 2.1.2 Leistungstest

Leistungstests werden bei vier verschiedenen Temperaturen nacheinander durchgeführt:  
0°C, -25°C, RT, 50°C

| Schritt | Aktion   | Strom          | Limit  |
|---------|--|----------------|--------|
| 1       | Konstantstromladung                                | Prüfstrom      | RWV    |
| 2       | Pause  |                | 1 min  |
| 3       | Entladung  | Prüfstrom      | RWV/2  |
| 4       | Pause  |                | 1 min  |
| 5       | Wiederholung Schritt 1 bis 4,<br>insgesamt dreimal |                |        |
| 6       | Konstantstromladung                                | Prüfstrom      | RWV    |
| 7       | Konstantspannungsladung                            | max. Prüfstrom | 15 min |

|    |   |                |        |
|----|---|----------------|--------|
| 8  | Entladung                                       | Prüfstrom      | RWV/2  |
| 9  | Konstantspannungsentladung                      | max. Prüfstrom | 15 min |
| 10 | Wiederholung Schritt 6 bis 9, insgesamt dreimal |                |        |

Tabelle 2.2: Messprozedur Leistungstest

In den Lade- und Entladephasen wird jeweils der gleiche Strom verwendet. Die ganze Prozedur wird mit den folgenden Strömen durchgeführt (in dieser Reihenfolge): ±10m A/F, +U/38R mit –U/40R (s. DIN IEC 62576), ±50 mA/F, ±100 mA/F, ±200 mA/F, ±300 mA/F  
 Die Energieeffizienz  $\eta$  wird wie folgt ausgerechnet:

$$\eta = Q_{\text{Schritt8, 3. Wiederholung}} / (Q_{\text{Schritt6, 3. Wiederholung}} + Q_{\text{Schritt7, 3. Wiederholung}})$$

### 2.1.3 Selbstentladungstest

Die Selbstentladung bei wurde bei verschiedenen Temperaturen, Spannungsniveaus und mit verschiedenen Ladedauern entsprechend Tabelle 2.3 vermessen.

| Schritt | Aktion                                   | Strom       | Limit         |
|---------|--|-------------|---------------|
| 1       | Entladung mit anschließendem Kurzschluss |             | 1 Tag         |
| 2       | Temperierung auf PT                      |             |               |
| 3       | Konstantstromladung                      | 3 mA/F      | Prüfspannung  |
| 4       | Konstantspannungsladung bei Prüfspannung | max. 3 mA/F | Prüfladedauer |
| 5       | Pause bei offenen Klemmen                |             | 72 Stunden    |
| 6       | Entladung                                | 0.5 mA/F    | < 0 V         |

Tabelle 2.3: Messprozedur Selbstentladung

Selbstentlademessungen wurden nur an der Generation 0 und der Generation 1 durchgeführt, da bei den folgenden Generationen die zur Verfügung stehen Zellen alle für die kalendarischen Alterungstests benötigt wurden.

### 2.1.4 Impedanzparameter Identifikationstest (IPIT)

Der IPIT schließt direkt an einen EPIT an. Die Durchführung des IPIT diene vor allem der erweiterten Charakterisierung der Zelle vor Beginn des Tests bzw. nach Abschluss der Tests, und sollte dazu dienen, elektrochemische Eigenschaften des Systems zu identifizieren, die durch den EPIT nicht direkt zugänglich sind. Hierbei ging es vor allem um Effekte, die in den Poren stattfinden. Diese werden durch den EPIT nicht oder nur unzureichend abgebildet. Der IPIT wurde in einem Frequenzbereich zwischen  $f_{\max} = 5 \text{ kHz}$  und  $f_{\min} = 10 \text{ mHz}$  mittels eines am ISEA entwickelten  $\mu\text{EIS}$ metern bei Raumtemperatur in einer Klimakammer durchgeführt. Die Messprozedur ist Tabelle 2.4 zu entnehmen.

| Schritt | Aktion                                 | Limit                 | $f_{\max}$ | $f_{\min}$ |
|---------|--|-----------------------|------------|------------|
| 1       | Standardladung bei RT                  |                       |            |            |
| 3       | Spektrum @ RWV                         | 1 h                   | 5 kHz      | 10 mHz     |
| 4       | Entladung auf 0.8 RWV                  | $U = 0.8 \text{ RWV}$ |            |            |
| 5       | Konstantspannungsladung<br>auf 0.8 RWV | 15 min                |            |            |
| 6       | Pause                                  | 1 min                 |            |            |
| 7       | Spektrum @ 0.8 RWV                     | 1 h                   | 5 kHz      | 10 mHz     |
| 8       | Entladung auf 0.5 RWV                  | $U = 0.5 \text{ RWV}$ |            |            |
| 9       | Konstantspannungsladung<br>auf 0.5 RWV | 15 min                |            |            |
| 10      | Pause                                  | 1 min                 |            |            |
| 11      | Spektrum @ 0.5 RWV                     | 1 h                   | 5 kHz      | 10 mHz     |
| 12      | Entladung auf 0.2 RWV                  | $U = 0.2 \text{ RWV}$ |            |            |
| 13      | Konstantspannungsladung<br>auf 0.2 RWV | 15 min                |            |            |
| 14      | Pause                                  | 1 min                 |            |            |
| 15      | Spektrum @ 0.2 RWV                     | 1 h                   | 5 kHz      | 10 mHz     |

Tabelle 2.4: Messprozedur Impedanz Parameter Identifikationstest

Bei den Check-ups während der Alterungstests wird lediglich ein Short-IPIT durchgeführt, der sich zur oben beschriebenen Messprozedur darin unterscheidet, dass ausschließlich bei Nennspannung ein Impedanzspektrum aufgenommen wird.

## 2.2 Alterungstests

Für jede Zellgeneration wurde eine Testspezifikation für die Alterungstest erstellt. Bei der Generation 0 wurden zyklische und kalendarische Alterungstests durchgeführt, bei allen anderen Generationen lediglich kalendarische Alterungstests. Dabei wurden relevante Kenngrößen wie Innenwiderstand und Kapazität in Abhängigkeit von der Alterung der Zelle beobachtet und aufgezeichnet. Zellen, die für den Alterungstest vorgesehen waren, wurden zunächst einer Eingangsuntersuchung unterzogen bevor sie in den entsprechenden Alterungstest gegeben wurden. In bestimmten Abständen, abhängig von dem Beschleunigungsfaktor der Alterung, wurde ein Parameteridentifikationstest (kurz Check Up) durchgeführt wie in Abbildung 2.2 gezeigt.

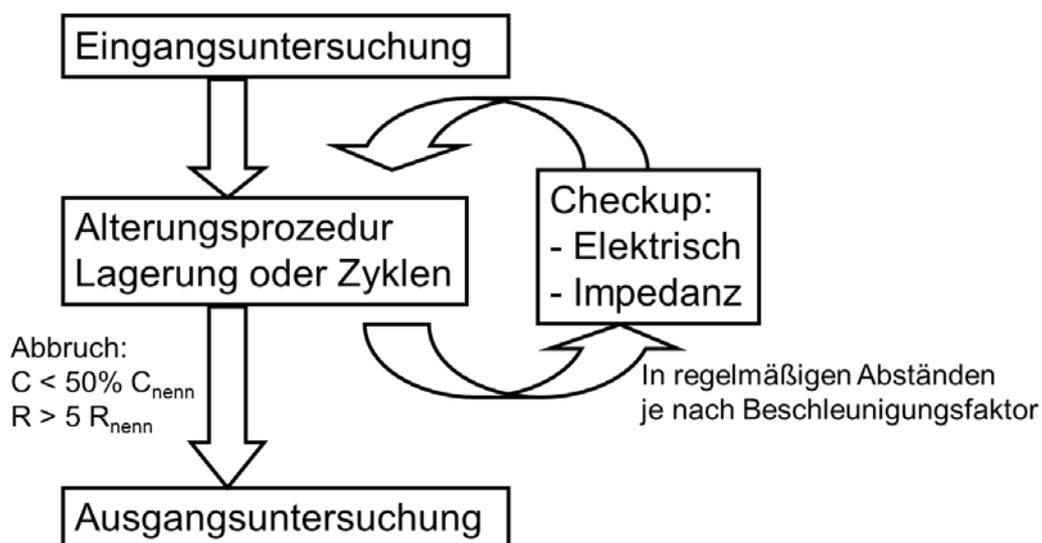


Abbildung 2.2: Ablaufdiagramm Alterungstests

Die Alterungstests wurden bis zum Erreichen eines der folgenden End-of-Life (EOL) Kriterien durchgeführt:

- Aktuelle Kapazität kleiner 50% der Anfangskapazität
- Verfünffachung des Innenwiderstands
- Zellöffnung und Elektrolytaustritt

### 2.2.1 Zyklische Alterungstests

Bei der zyklischen Alterung soll der Einfluss der Spannungslage auf die Zellalterung untersucht werden. Um den Einfluss der kalendarischen Alterung auf die zyklische Alterung zu minimieren, wurden die Zellen während der Zyklisierung in einer Klimakammer gekühlt, so dass die Zellgehäusetemperatur möglichst 35°C nicht überschritten hat.

Es wurden zwei verschiedene Profile gefahren:

Für RWV = 2,5 V:

- $U_{\max} = 2,5 \text{ V} + I * R_{i,\text{nenn}}$ ,  $U_{\min} = 1,78 \text{ V} - I * R_{i,\text{nenn}}$ ,  $I = 150 \text{ A}$
- $U_{\max} = 2,2 \text{ V} + I * R_{i,\text{nenn}}$ ,  $U_{\min} = 1,31 \text{ V} - I * R_{i,\text{nenn}}$ ,  $I = 180 \text{ A}$

Beide Tests wurden so ausgelegt, dass sie den gleichen Energieumsatz haben (50 % der Energie wird umgesetzt). Die zusätzlichen Terme  $I * R_{i,\text{nenn}}$  dienen dazu, den ohmschen Spannungsabfall auszugleichen.

In jedem Testszenario wurden anfangs vier Zellen in Serie verschaltet. Eine Spannungsmessung und –aufzeichnung wurde für die 4er Serienschaltung und auf Einzelzellbasis vorgenommen, eine Temperaturaufzeichnung wurde für jede Zelle realisiert. In allen Versuchen wurde auf die Spannung der 4er Serienschaltung geregelt ( $\text{RWV}_{\text{String}} = 4 * \text{RWV}_{\text{Einzelzelle}}$  usw.), für die Einzelzellspannungen und Einzelzelltemperaturen wurden Kriterien bezüglich Sicherheitsabschaltung vorgesehen.

Jeder Zelle wurde ein Balancing-Widerstand parallel geschaltet, um einen Ausgleich der Spannungen zu erreichen und damit ein Auseinanderlaufen zu verhindern. Der Widerstand wurde so ausgelegt, dass der Ausgleichsstrom etwa 50-100 mA beträgt. Um eine möglichst gleichmäßige Balancierung zu erreichen, wurden möglichst genaue Widerstände (0,1 %) verwendet.

Die Cycle-Life Tests waren ursprünglich auf eine maximale Dauer von 12 Monaten ausgelegt. Im Abstand von 6 Wochen wurde eine Identifikationsmessung der aktuellen Zellparameter bei Raumtemperatur vorgenommen (EPIT und Short-IPIT Test). Eine Zelle wurde aus den Tests entfernt, sobald sie eins der EOL Kriterien erreicht hatte. In diesem Falle wurde der Test mit den verbleibenden Zellen fortgeführt

Die Einzelzellspannungen wurden in regelmäßigen Abständen überprüft. Wichen die Einzelzellspannungen zwischen den Zellen im Ruhezustand (Pause) um mehr als  $\Delta U = 100 \text{ mV}$  ab, wurde der Versuch unterbrochen und ein manueller Spannungsausgleich vorgenommen.



Abbildung 2.3: Testaufbau zyklische Alterungstests

### 2.2.2 Kalendarische Alterungstests

Um die Effekte reiner Alterung durch Lagerung von Effekten zu trennen, die durch Belastung unter Zyklisierung an den Zellen auftreten, wurden kalendarische Lebensdauertests durchgeführt. Die kalendarische Lebensdauer wird von zwei Parametern besonders beeinflusst: Temperatur und Zellpotential. In der durchgeführten Testmatrix wurden diese Parameter teilweise redundant miteinander kombiniert.

Alle Tests wurden in Temperaturschränken bei konstanter Spannung durchgeführt. An die Klemmen der Zelle war ein Netzteil angeschlossen, welches die Zelle auf einer konstanten Spannung hielt.

Die Testdauer war ursprünglich auf maximal 12 Monate festgelegt. Da die Lebensdauer der Zellen aber länger war als erwartet, wurden die Zellen bis zum EOT bzw. bis zum Projektende im Test belassen. Sobald der EOT erreicht war, wurde eine Ausgangsuntersuchung durchgeführt und der Test beendet. Der Test wurde auch beendet, wenn vorzeitig ein mechanischer Defekt wie ein Öffnen der Zellen und Elektrolytaustritt auftrat oder die Durchführung von EPIT und IPIT aufgrund fortgeschrittener Alterung nicht mehr möglich war.

Während des Tests wurde im Abstand von einer festen Anzahl Wochen eine Identifikationsmessung der aktuellen Zellparameter vorgenommen (EPIT und IPIT Test). Der Abstand der Messungen wurde durch die Wahl des Beschleunigungsfaktors  $b$  berechnet. Dabei wurde als Faustformel davon ausgegangen, dass eine Temperaturerhöhung um 10 K einem Faktor 2 entspricht, eine Spannungserhöhung um 100 mV einem Faktor 2 und eine Spannungsabsenkung um 100 mV einem Faktor 0,5. Als Nennlebensdauer wurde 10 Jahre angenommen und es sollte alle 1,5 Jahre = 78 Wochen bezogen auf die Nennlebensdauer eine Identifikationsmessung durchgeführt werden. Der Abstand der Tests  $\Delta t$  ergab sich dann mit  $\Delta t = 78 \text{ Wochen} / b$ . Dabei wurde auf ganze Wochen gerundet. Um allerdings die

Abstände nicht zu groß werden zu lassen, wurde ein maximaler Abstand von 12 Wochen Testdauer definiert.

Alle Calendar Life Tests wurden an jeweils 3 Zellen durchgeführt (mit Ausnahme der Tests der GEN 2, bei denen aufgrund der geringen Anzahl zur Verfügung stehenden Zellen nur 2 Zellen pro Testbedingung getestet wurden).

| U [RWV+x<br>mV] / T [°C] | -200                        | -100                        | 0                           | +100                        | +200                        | +300                        |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 45 °C                    |                             |                             | $b = 4,$<br>$\Delta t = 12$ |                             | $b = 16,$<br>$\Delta t = 5$ | $b = 32,$<br>$\Delta t = 2$ |
| 55 °C                    |                             |                             | $b = 8,$<br>$\Delta t = 10$ |                             | $b = 32,$<br>$\Delta t = 2$ | $b = 64,$<br>$\Delta t = 1$ |
| 65 °C                    | $b = 4,$<br>$\Delta t = 12$ | $b = 8,$<br>$\Delta t = 10$ | $b = 16,$<br>$\Delta t = 5$ | $b = 32,$<br>$\Delta t = 2$ | $b = 64,$<br>$\Delta t = 1$ |                             |
| 75 °C                    |                             |                             | $b = 32,$<br>$\Delta t = 2$ | $b = 64,$<br>$\Delta t = 1$ |                             |                             |

Tabelle 2.5: Beschleunigungsfaktoren gegenüber 25 °C und RWV und Abstand der Checkups in Wochen für Calendar Life Test



Abbildung 2.4: Testaufbau kalendrische Alterungstests. Hier abgebildet sind die Generation 0 Zellen.

Die umfangreiche Testmatrix aus Tabelle 2.5 wurde nur für die Zellen der Generation 0 (Nennspannung 2,5 V) durchgeführt. Da aufgrund der langen Lebensdauern der Zellen noch Prüfequipment belegt war und dem ISEA von den folgenden Generationen (Nennspannung

2,7 V) weniger Zellen zur Verfügung standen, wurde die Testmatrix für die weiteren Generationen verkleinert, wie in Tabelle 2.6 - Tabelle 2.8 gezeigt wird.

|             | 2,5V                        | 2,6V | 2,7V                        | 2,8V | 2,9V                        | 3,0V                        |
|-------------|-----------------------------|------|-----------------------------|------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>45°C</b> |                             |      | $b = 4,$<br>$\Delta t = 12$ |      |                             |                             |
| <b>55°C</b> | $b = 2,$<br>$\Delta t = 12$ |      | $b = 8,$<br>$\Delta t = 10$ |      | $b = 32,$<br>$\Delta t = 2$ | $b = 64,$<br>$\Delta t = 1$ |
| <b>65°C</b> |                             |      | $b = 16,$<br>$\Delta t = 5$ |      |                             |                             |
| <b>75°C</b> |                             |      | $b = 32,$<br>$\Delta t = 2$ |      |                             |                             |

Tabelle 2.6: Testmatrix kalendarische Alterung Generation 1

|             | 2,5V                        | 2,6V | 2,7V                        | 2,8V | 2,9V                        | 3,0V |
|-------------|-----------------------------|------|-----------------------------|------|-----------------------------|------|
| <b>45°C</b> |                             |      |                             |      |                             |      |
| <b>55°C</b> | $b = 2,$<br>$\Delta t = 12$ |      | $b = 8,$<br>$\Delta t = 10$ |      | $b = 32,$<br>$\Delta t = 2$ |      |
| <b>65°C</b> |                             |      | $b = 16,$<br>$\Delta t = 5$ |      |                             |      |
| <b>75°C</b> |                             |      |                             |      |                             |      |

Tabelle 2.7: Testmatrix kalendarische Alterung Generation 1\*und Generation 1b

|      | 2,5V | 2,6V | 2,7V                      | 2,8V | 2,9V                      | 3,0V |
|------|------|------|---------------------------|------|---------------------------|------|
| 45°C |      |      |                           |      |                           |      |
| 55°C |      |      | $b=8,$<br>$\Delta t = 2$  |      | $b=32,$<br>$\Delta t = 2$ |      |
| 65°C |      |      | $b=32,$<br>$\Delta t = 2$ |      | $b=64,$<br>$\Delta t = 2$ |      |
| 75°C |      |      |                           |      |                           |      |

Tabelle 2.8: Testmatrix kalendarische Alterung Generation 2

### 3. Ergebnisse Elektrische Charakterisierung

Im Folgenden werden Ergebnisse der Eingangstests und elektrischen Charakterisierungstests der einzelnen Zellgenerationen dargestellt.

#### 3.1 Kapazitätsbestimmung

Zur Kapazitätsbestimmung der Zellen wurden die Zellen jeweils entsprechend Tabelle 2.1 nach einer Restentladung zunächst auf Nennspannung geladen und dann mit 30 mA/F entladen. Die Kapazität wurde anhand der entnommenen Ladungsmenge bei der letzten Entladung berechnet.

##### 3.1.1 Ergebnisse Kapazitätstest

###### 3.1.1.1 Generation 0

Bei den kommerziellen Nullmuster, die von WIMA als Referenz zur Verfügung gestellt wurden, wurden am ISEA die Größen 600 F, 1200 F, 5000 F und 6500 F elektrisch charakterisiert.



Abbildung 3.1: Standardzellen der Generation 0 in verschiedenen Größen

Nach der Gewichtsmessung wurde zunächst ein EPIT zur Kapazitätsbestimmung durchgeführt und die Exemplar-Streuung untersucht. Dabei wurde die Kapazität sowohl berechnet als auch gemessen und dann mit der Nominal-Kapazität verglichen. Im Weiteren wird nur noch der gemessene Wert der Kapazität angegeben. Aus Abbildung 3.2 ist zu sehen, dass die Zellen nur eine geringe Exemplar-Streuung aufweisen.

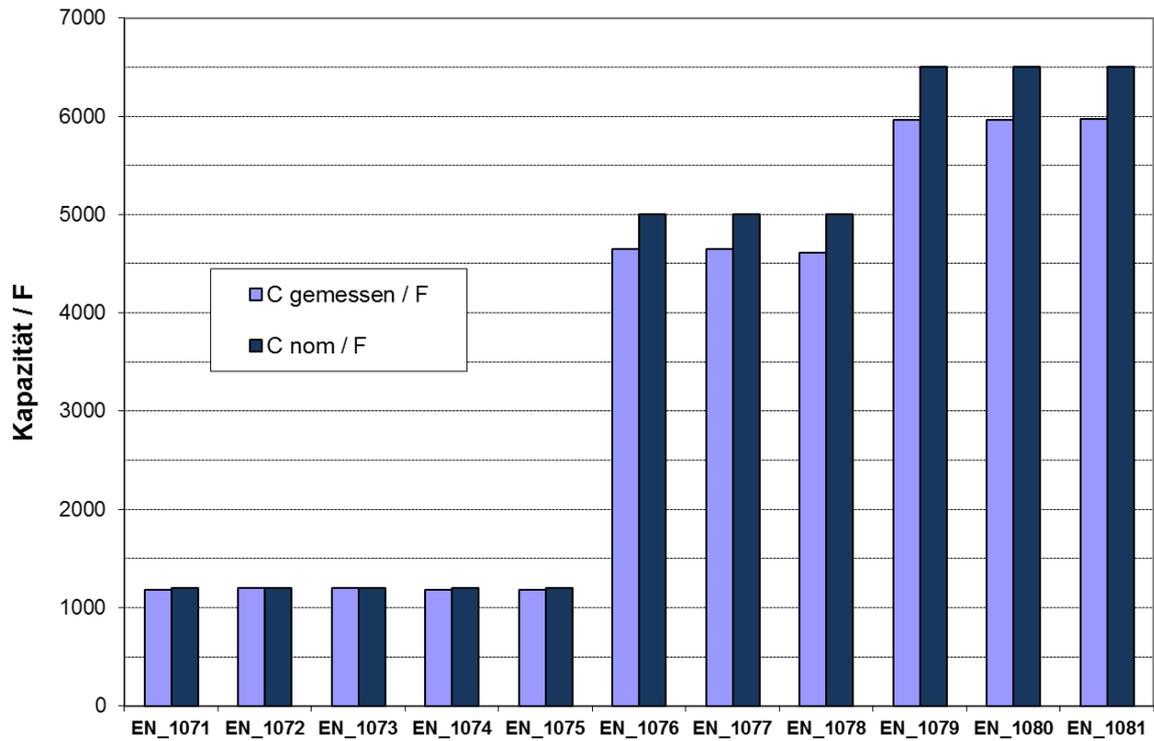


Abbildung 3.2: Eingangskapazitätstest der Generation 0 (1200 F, 5000 F, 6500 F)

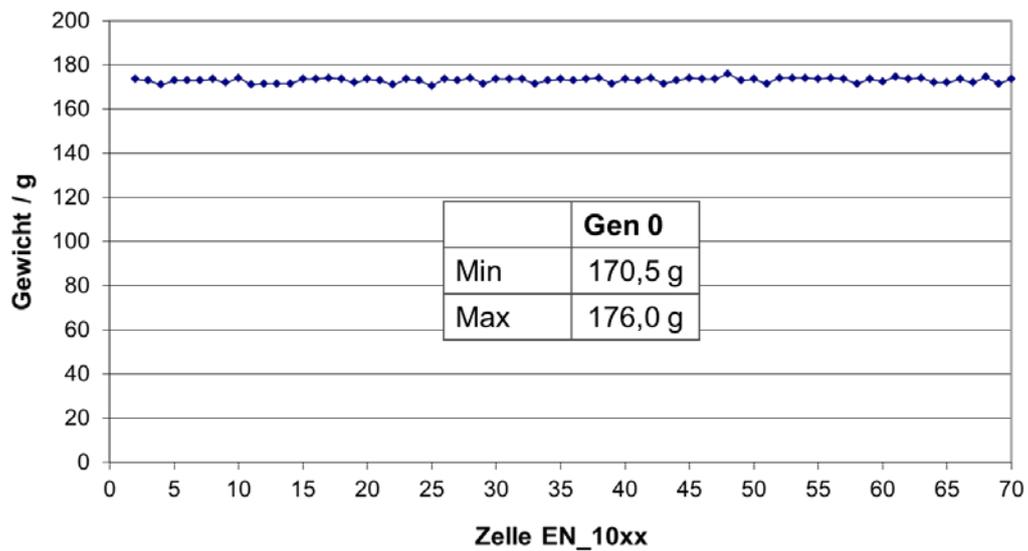


Abbildung 3.3: Gewichtsmessung der Generation 0 (600 F)

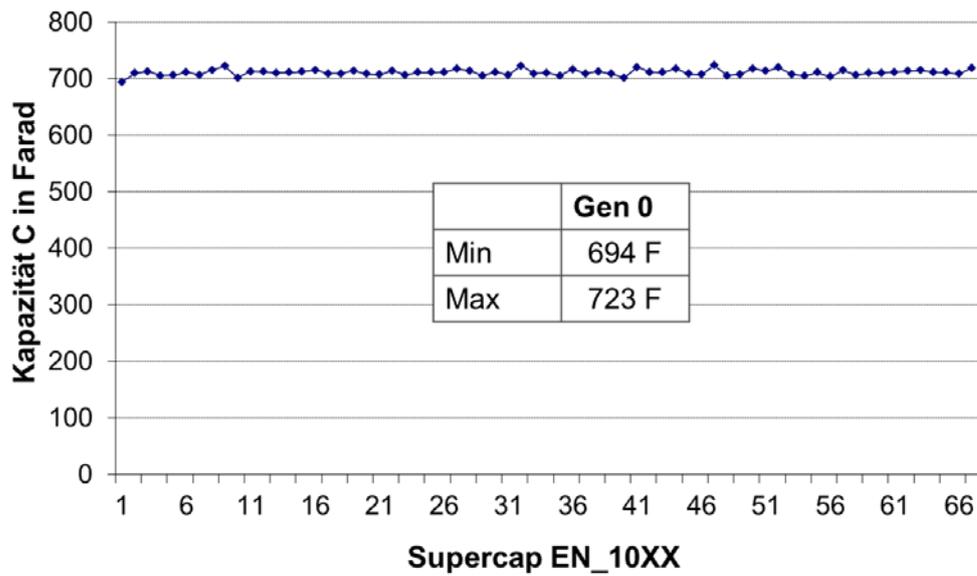


Abbildung 3.4: Kapazitätsmessung der Generation 0

### 3.1.1.2 Generation 1 und 1\*

Bei der Generation 1 und 1\* wurde im Vergleich zur Referenz ein verbessertes Trocknungsverfahren der Elektroden angewendet und der Papier-Separator durch eine Membran ersetzt. Bei Generation 1 wurde der Merck-Elektrolyt CP 102 verwendet und bei der Generation 1\* im Vergleich dazu der Standard-Elektrolyt der Referenz. Alle Zellen besaßen eine Nennkapazität von 600 F.

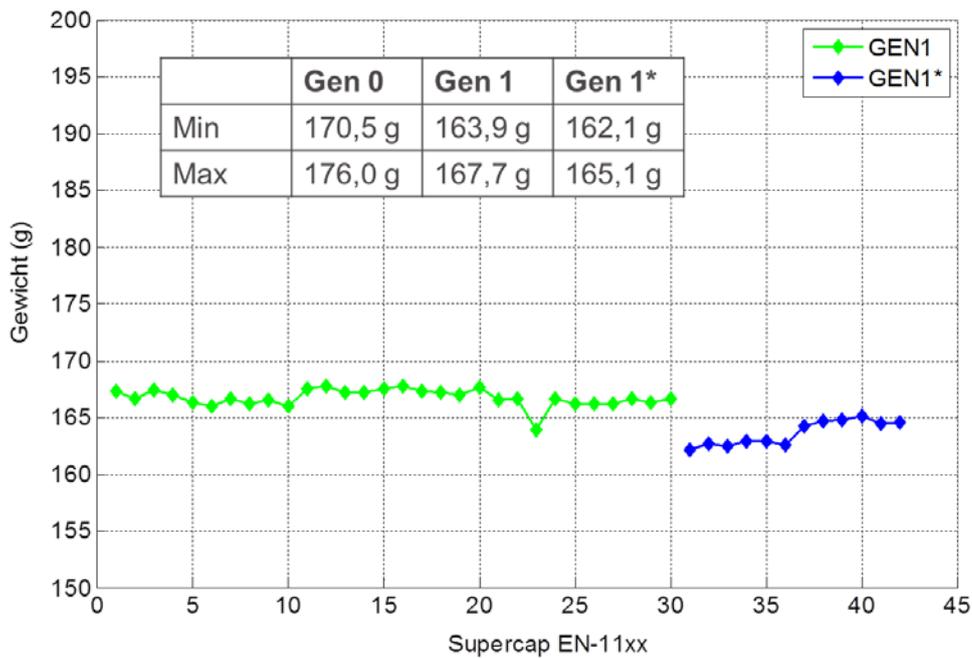


Abbildung 3.5: Gewichtsmessung der Generation 1 und 1\*

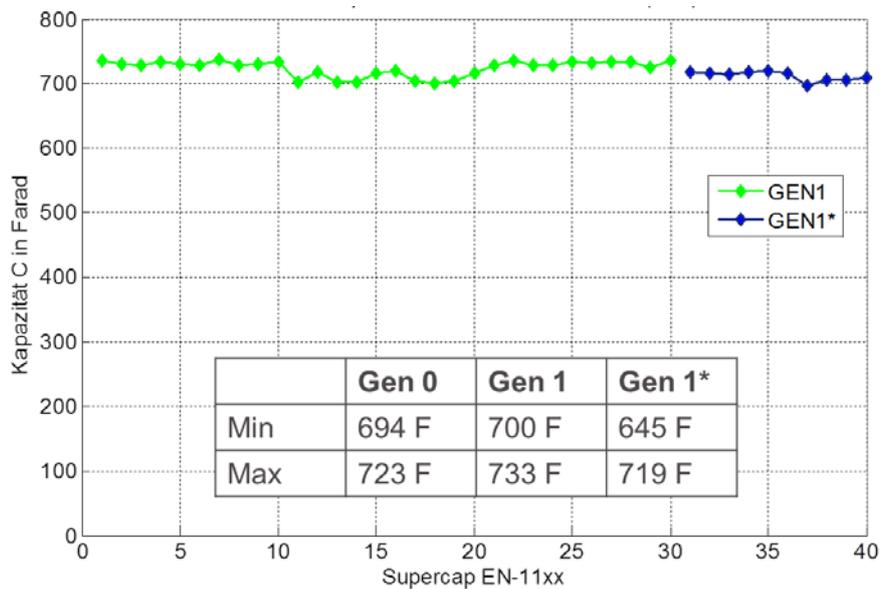


Abbildung 3.6: Kapazitätsmessung der Generation 1 und 1\*

Wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist, sind die Zellen der Referenz etwas schwerer. Da nach Kenntnisstand des ISEAs nur Separator und Trocknung bei der Gen 1\* anders sind als bei der Gen 0, sind diese beiden Faktoren wohl auch für die Gewichtsreduktion verantwortlich.

Abbildung 3.6 zeigt die gemessenen Kapazitätswerte der Zellen. Hier ist wiederum eine sehr geringe Exemplar-Streuung zwischen den Zellen zu erkennen und außerdem gibt es kaum Unterschiede zwischen den verschiedenen Generationen.

### 3.1.1.3 Generation 1b

Bei der Generation 1b wurde ein neuartiger unbeschichteter Freudenberg-Separator verwendet. Die Generation 1b B6 verwendet einen zweilagigen Separator und die Generation B7 einen einlagigen Separator. Als Elektrolyt wurde bei beiden Varianten der Merck-Elektrolyt CP 125 eingesetzt, der einen Anteil an ionischen Flüssigkeiten aufweist.

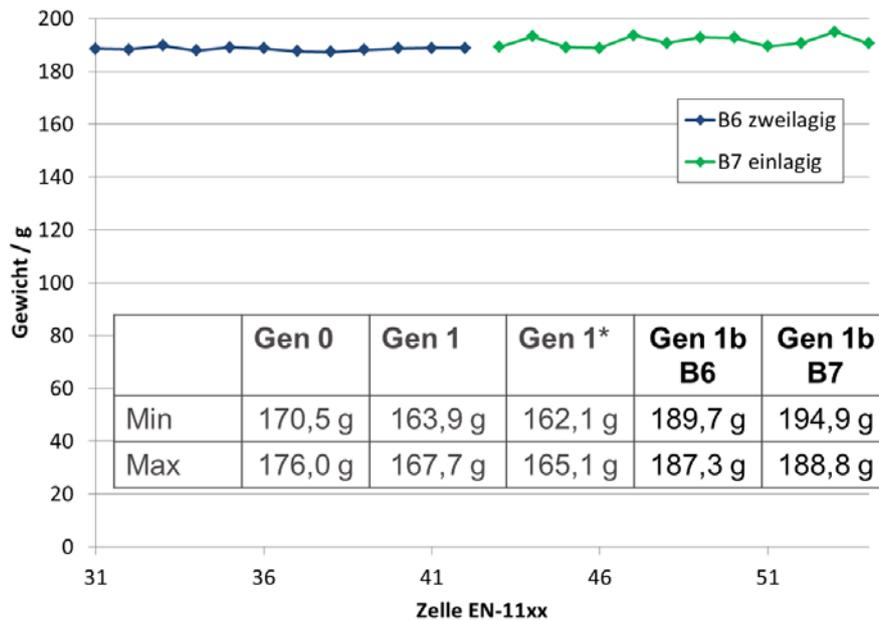


Abbildung 3.7: Gewichtsmessung der Generation 1b

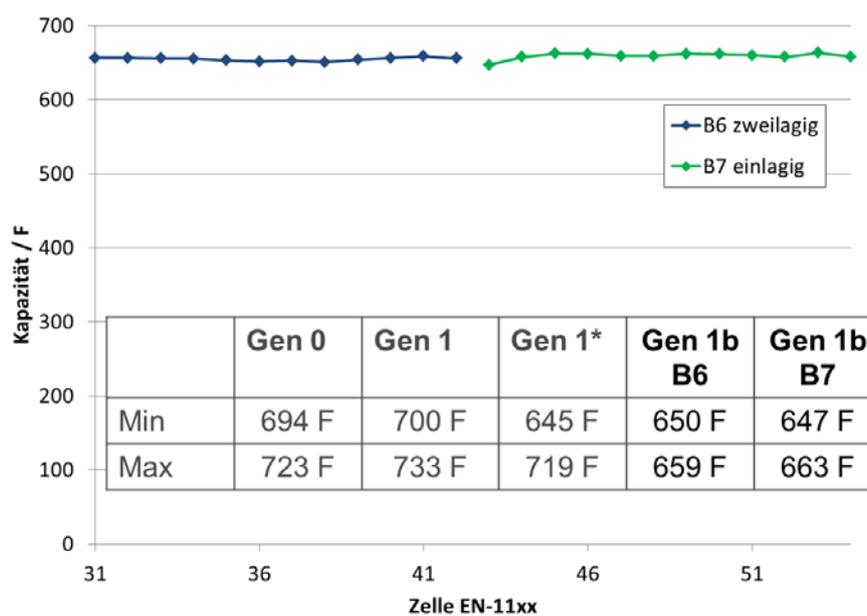


Abbildung 3.8: Kapazitätsmessung der Generation 1b

Die Zellen der Generation 1b sind deutlich schwerer als die Zellen der vorhergehenden Generationen weisen aber eine vergleichbare Kapazität auf, s. Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8.

#### 3.1.1.4 Generation 2

Bei der Generation 2 wurde die finale Version des Freudenberg-Separators eingesetzt, die bei den Vortests bei Freudenberg die besten Ergebnisse zeigte. Da durch den Einsatz der von Merck zur Verfügung gestellten Elektrolyte keine deutliche Verbesserung zu sehen war, wurde bei der Generation 2 wieder Standard-Elektrolyt verwendet. Abweichend zu den übrigen Zell-Generationen wurde die Generation 2 nicht als 600 F-Zellen getestet, sondern als 1200 F. Da die Zell-Komponenten erst relativ kurz vor Projektende zur Verfügung standen, konnte WIMA für das ISEA keine 600 F Zellen mehr fertigen.

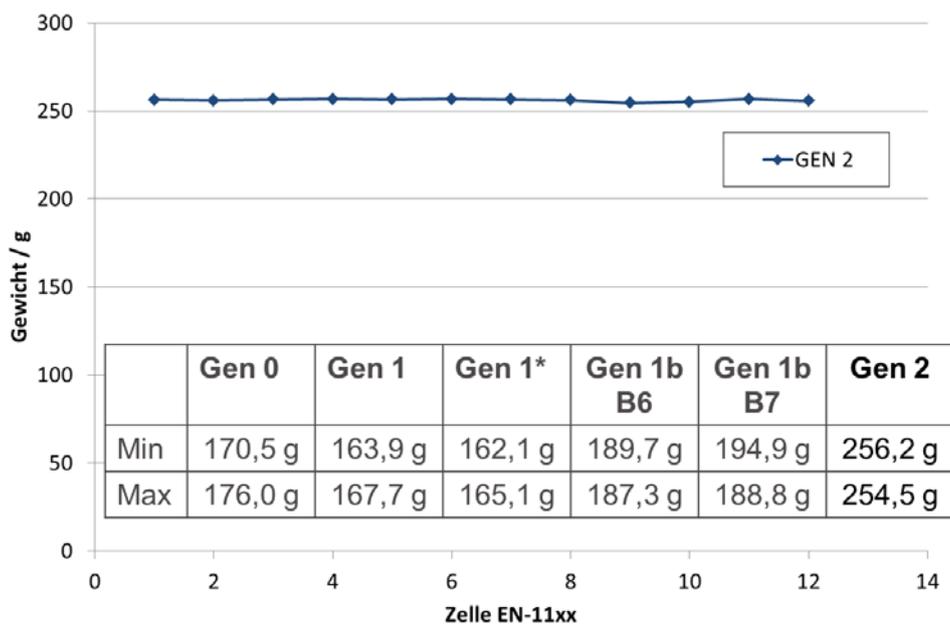


Abbildung 3.9: Gewichtsmessung der Generation 2

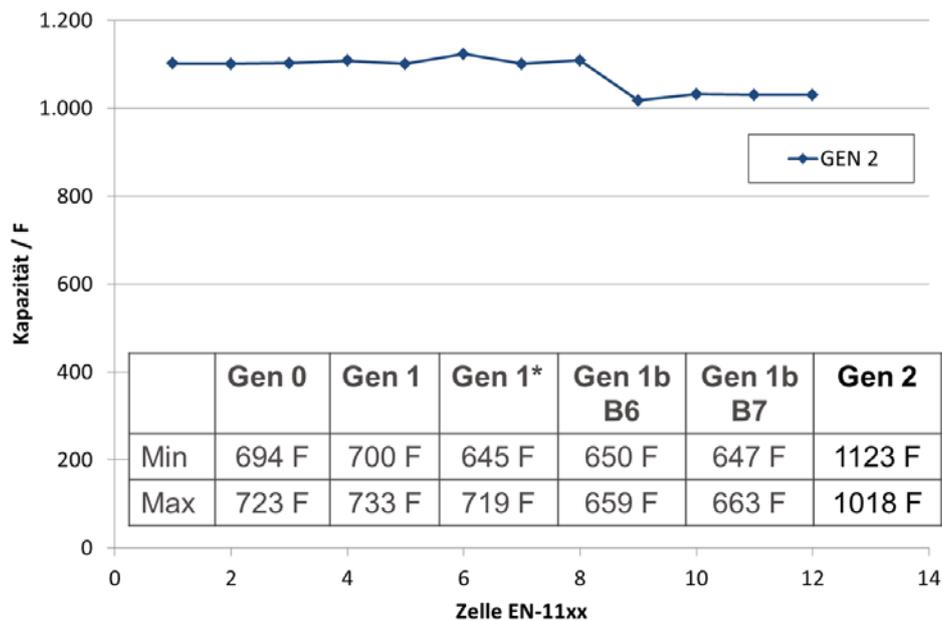


Abbildung 3.10: Kapazitätsmessung der Generation 2

Die Zellen der Generation 2 weisen wie in Abbildung 3.9 gezeigt nur eine sehr geringe Streuung bzgl. der Zellgewichte auf. Die Kapazitäten der Zellen schwanken allerdings vergleichsweise stark, s. Abbildung 3.10. Insbesondere die letzten vier Zellen (EN\_1309-EN\_1312) wichen stark ab und zusätzlich wiesen einige dieser Zellen schon bei der Lieferung Elektrolytkristalle auf der Gehäuseoberfläche auf. Da diese Zellen offensichtlich nicht dicht waren, wurden sie bei den weiteren Tests auch nicht eingesetzt.

## 3.2 Impedanzspektroskopie

Zur Eingangscharakterisierung wurde an jeder zu vermessenden Zelle ein IPIT entsprechend Tabelle 2.4 in einem Frequenzbereich von 5 kHz bis 10 mHz durchgeführt.

Mittels Impedanzspektroskopie lässt sich das dynamische Verhalten eines Supercaps analysieren. In Abbildung 3.11 ist der typische Nyquist-Plot eines Supercaps dargestellt. Anhand dieses Spektrums lassen sich der induktive Anteil, der insbesondere durch die Zuleitungen bestimmt wird, der ohmsche Widerstand, der dem Schnittpunkt des Spektrums mit der x-Achse entspricht, und die Porenimpedanz bestimmen. In letztere gehen die Doppelschichtkapazität und der Elektrolyt-Widerstand ein. Dieser entspricht dem 45°-Ast des Spektrums. Eine genauere Beschreibung zur Parametrierung des elektrischen Ersatzschaltbildes eines Supercaps wird in Kapitel 5.1.1 gegeben.

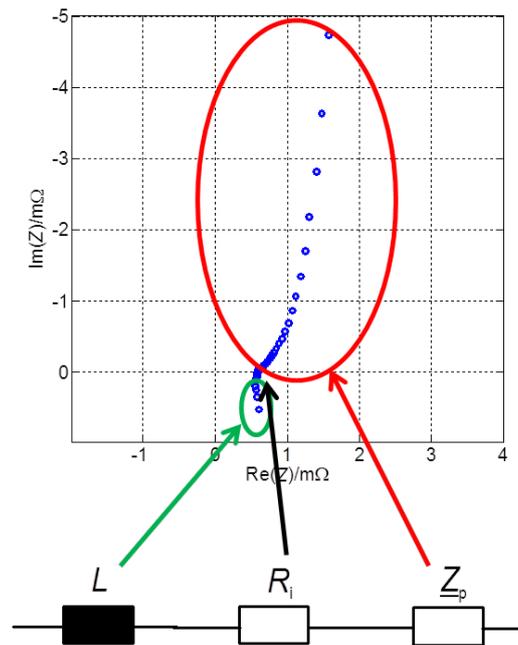


Abbildung 3.11: Darstellung der Parameter des elektrischen Ersatzschaltbildes eines Supercaps im Impedanzspektrum

Die Spektren beziehen sich jeweils auf die Messung einer Zelle, die exemplarisch dargestellt wird. Die jeweilige Zelle war von ihren Ergebnissen immer im Durchschnitt der jeweiligen Zellgeneration. Generell schwankten die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie bei den neuen Zellen einer Zellgeneration mit Ausnahme der Generation 2 nur sehr leicht.

### 3.2.1 IPIT Generation 0

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Impedanzparameter-Identifikationstests (IPIT), bei dem Ladezustands- und Temperaturabhängigkeit untersucht wurde, für die verschiedenen Zellgrößen der Generation 0 dargestellt.

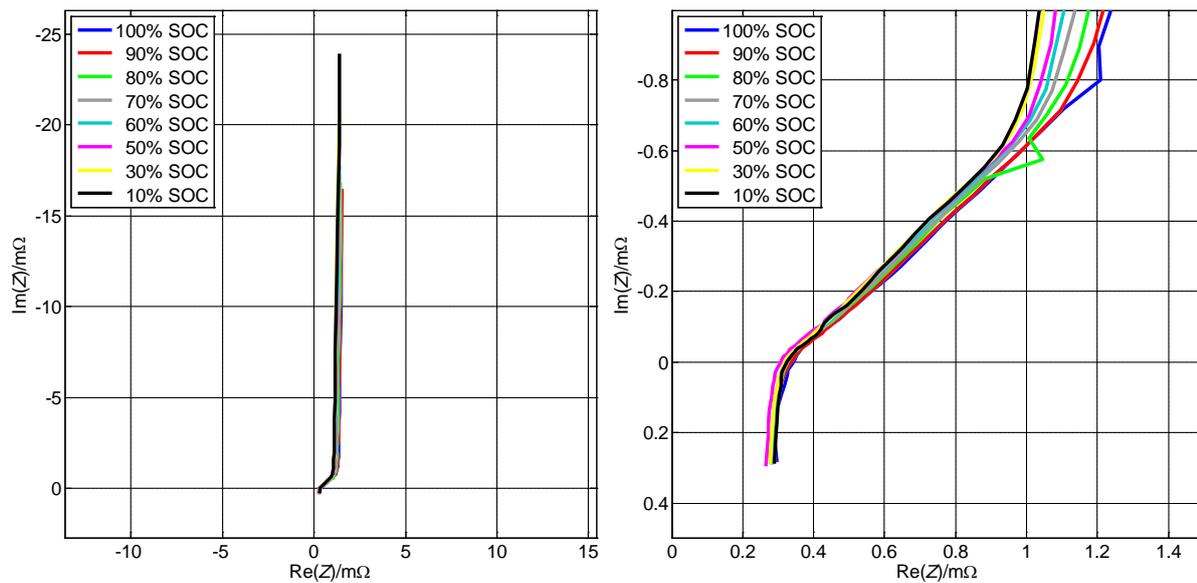


Abbildung 3.12: Abhängigkeit des Spektrums (GEN 0, 600 F) vom Ladezustand (rechts Zoom)

In Abbildung 3.12 ist zu erkennen, dass der Innenwiderstand der 600 F Zelle (Schnittpunkt des Spektrums mit der x-Achse) praktisch nicht vom Ladezustand abhängt. Allerdings hängt die Kapazität der Zelle stark vom Ladezustand ab. Bei 100% SOC wurde eine Kapazität von 979 F gemessen und bei 10% SOC lediglich eine Kapazität von 666 F, was einer Kapazitätsänderung von ca. 32% gegenüber 100% SOC entspricht.

Zusätzlich zu den verschiedenen Ladezuständen wurden auch Spektren bei verschiedenen Temperaturen im Zuge der Initialisierung aufgenommen. Die Kapazität der Zelle schwankt kaum mit der Temperatur allerdings nimmt der ohmsche Widerstand zu niedrigen Temperaturen hin stark zu, s. Abbildung 3.13.

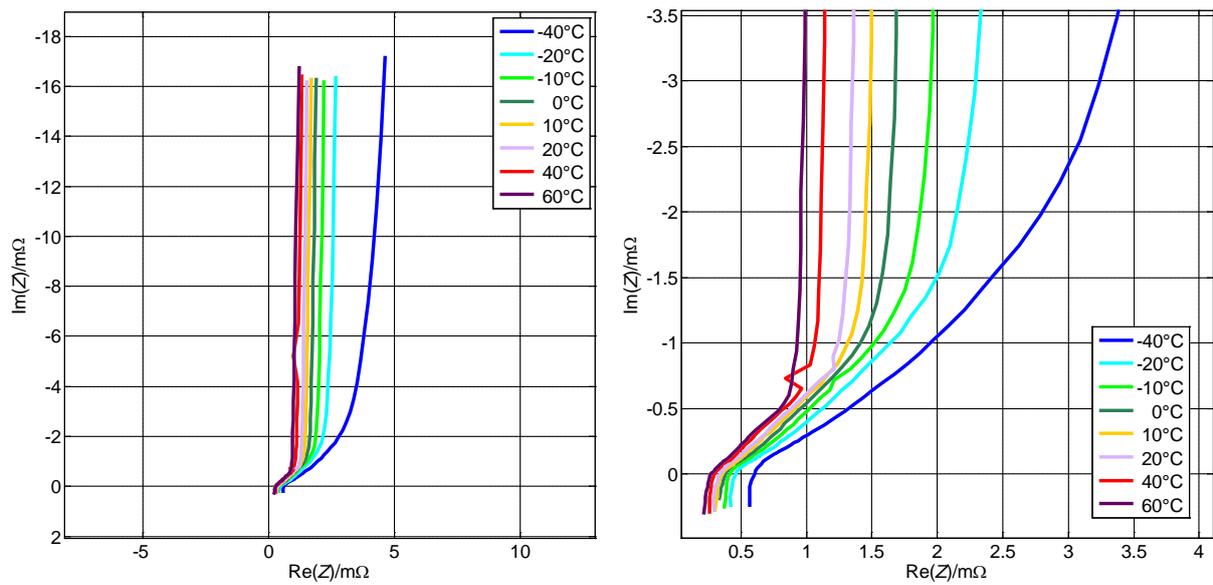


Abbildung 3.13: Abhängigkeit des Spektrums (GEN 0, 600 F) von der Temperatur (rechts Zoom)

Für die verschiedenen Zellgrößen der Generation 0 sind in Abbildung 3.14 die Impedanzspektren bei 100% SOC dargestellt. Neben der höheren Kapazität besitzen die größeren Zellen einen geringeren Innenwiderstand und ist der Elektrolytwiderstand, der im Spektrum durch einen 45°-Ast repräsentiert wird, bei den kleineren Zellen deutlich größer.

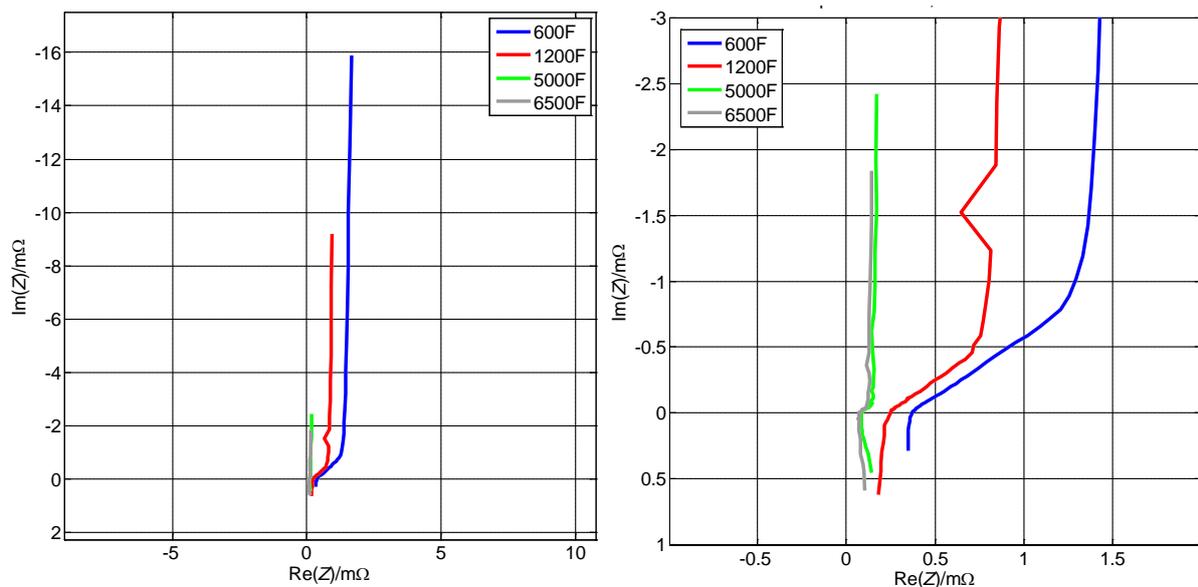


Abbildung 3.14: IPIT der Generation 0 bei 25 °C und 100% SOC (rechts Zoom)

### 3.2.2 Vergleich der Zellgenerationen

Im Folgenden werden die Spektren aller Zellgeneration verglichen. Wie schon bei den DC-Kapazitätsmessungen in Kapitel 2.1.1 gesehen, ist auch die AC-Kapazität der Generation 1\* und der beiden Varianten der Generation 1b etwas kleiner als die der Generation 0 und der Generation 1. Da die Generation 2 auf 1200 F geratet ist, lässt sie sich nicht mit den anderen Zellen vergleichen.

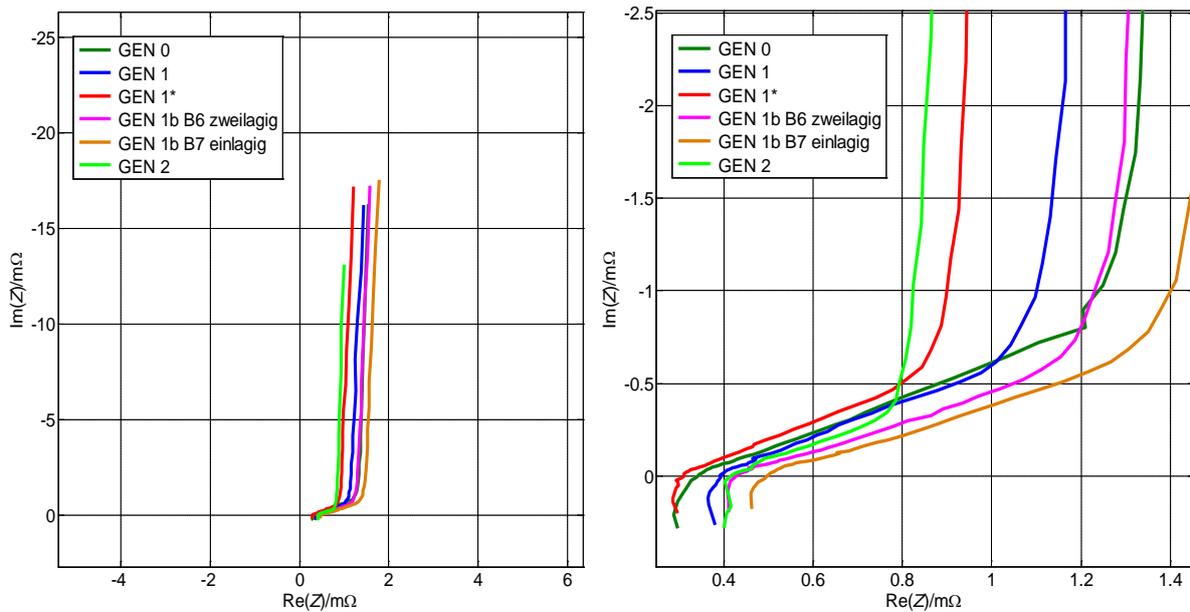


Abbildung 3.15: Impedanzspektren der Zellgenerationen bei 100% SOC (rechts Zoom)

Der Zoom in Abbildung 3.15 erlaubt einen genaueren Blick auf die Innenwiderstände der Zellen, die im Spektrum als Schnittpunkt mit der x-Achse dargestellt sind. Die Zellen der Generation 0 und der Generation 1\* weisen den geringsten Widerstand auf. Die anderen Zellgenerationen besitzen im Vergleich dazu einen leicht erhöhten Widerstand auf, der durch einen anderen Separator in Kombination mit einem anderen Elektrolyten begründet sein wird.

### 3.3 Leistungstests

Bei jeder Zellgeneration wurden neue Zellen einem umfangreichen Leistungstest unterzogen. Entsprechend der Testspezifikation in Tabelle 2.2 wurden die Zellen wie in Abbildung 3.16 gezeigt mit unterschiedlichen Stromraten beaufschlagt. Die Ladungen/Entladungen wurden sowohl mit als auch ohne anschließende U-Phase durchgeführt. Der Leistungstest wurde jeweils bei vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Lediglich die Zellen der Generation 1\* wurden nur mit einem kurzen Leistungstest bei Raumtemperatur infolge der Initialisierung der Zellen beaufschlagt

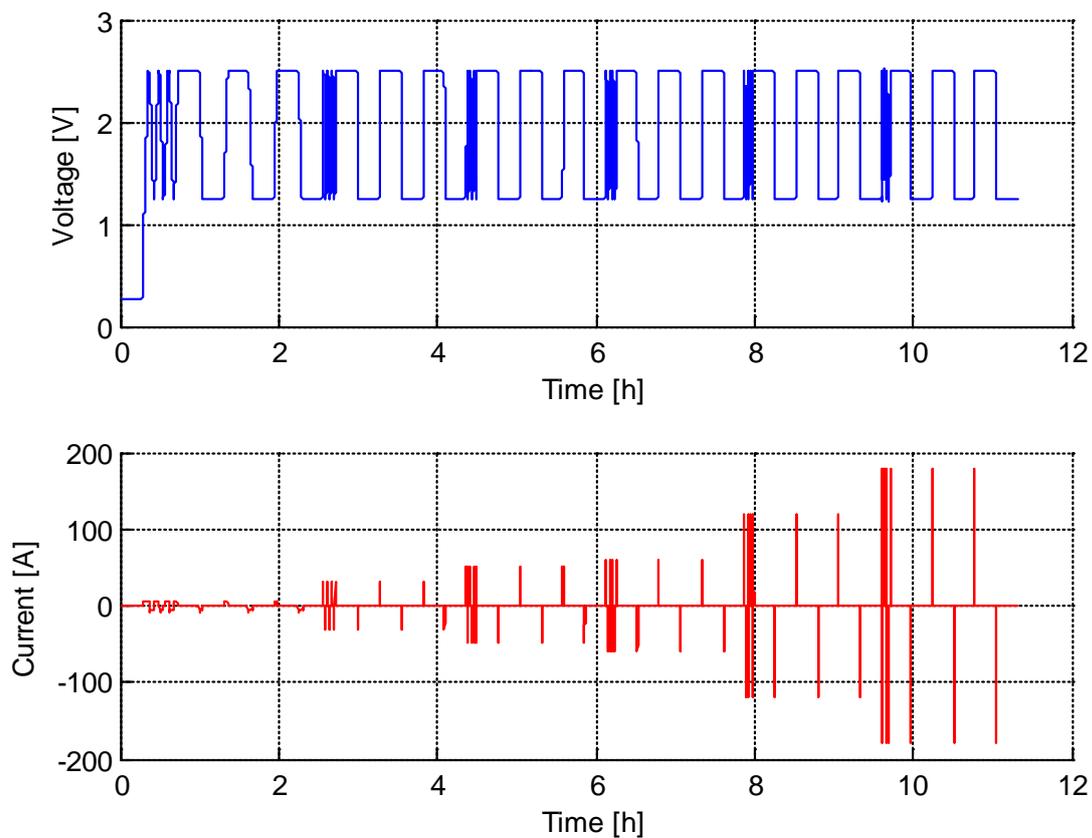


Abbildung 3.16: Strom und Spannungsverlauf während des Leistungstests

Abbildung 3.17 zeigt den Vergleich der Ergebnisse der Zellgenerationen 0, 1, 1\* und 1b des Leistungstests bei Raumtemperatur. Der Wirkungsgrad wurde anhand des Verhältnisses der entladenen zur geladenen Energie beim dritten Zyklus ohne U-Phase ermittelt für jeden Stromwert ermittelt. Die dargestellten Werte sind Mittelwerte über jeweils 5 Zellen.

Es ist zu erkennen, dass bei kleineren Strömen der Wirkungsgrad aller Generationen nahezu identisch ist, aber die Generation 0 wie auch die Zellen der Generation 1b zu höheren Strömen hin abfällt. Die beiden Varianten der Generation 1b unterscheiden sich in ihrem Leistungsverhalten nur minimal. Lediglich bei hohen Strömen ist die Variante mit dem

zweilagigen Separator B6 etwas besser. Die Generationen 1 und 1\* zeigen bei hohen Strömen deutlich bessere Ergebnisse, wobei die Generation 1\* mit Standard-Elektrolyt die besten Ergebnisse aller Generationen zeigte

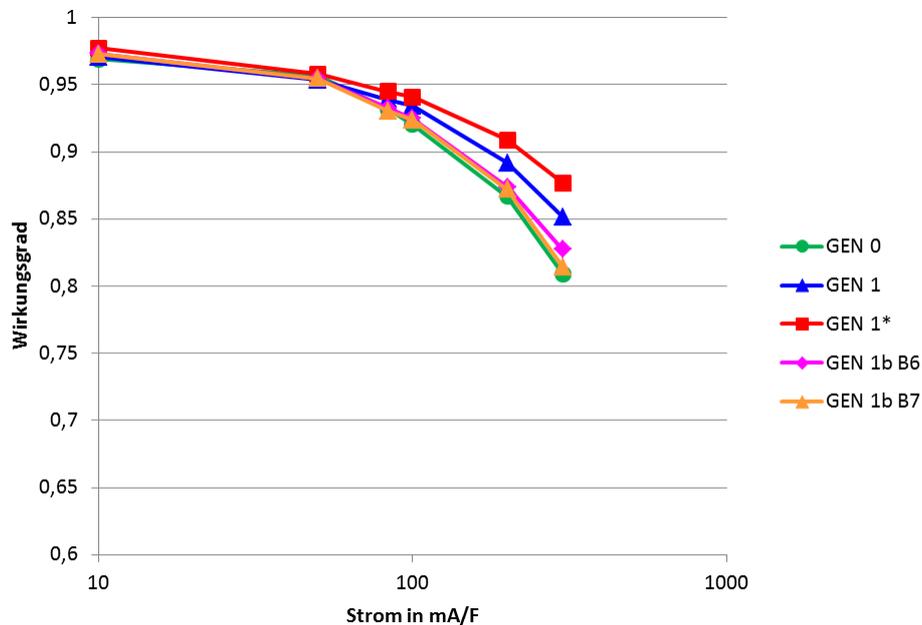


Abbildung 3.17: Leistungstest verschiedener Zellgenerationen bei Raumtemperatur

### 3.3.1 Temperaturabhängigkeit

Um das Temperaturverhalten der Zellen der verschiedenen Generationen zu untersuchen, wurden die Leistungstests bei  $-25\text{ °C}$ ;  $0\text{ °C}$ ,  $25\text{ °C}$  und  $50\text{ °C}$  durchgeführt.

Bei  $-25\text{ °C}$  zeigen alle Zellgenerationen nahezu vergleichbare Ergebnisse bzgl. des Wirkungsgrades. Nur die Zellen der Generation 1 zeigen einen deutlich geringeren Abfall der des energetischen Wirkungsgrades zu höheren Strömen hin.

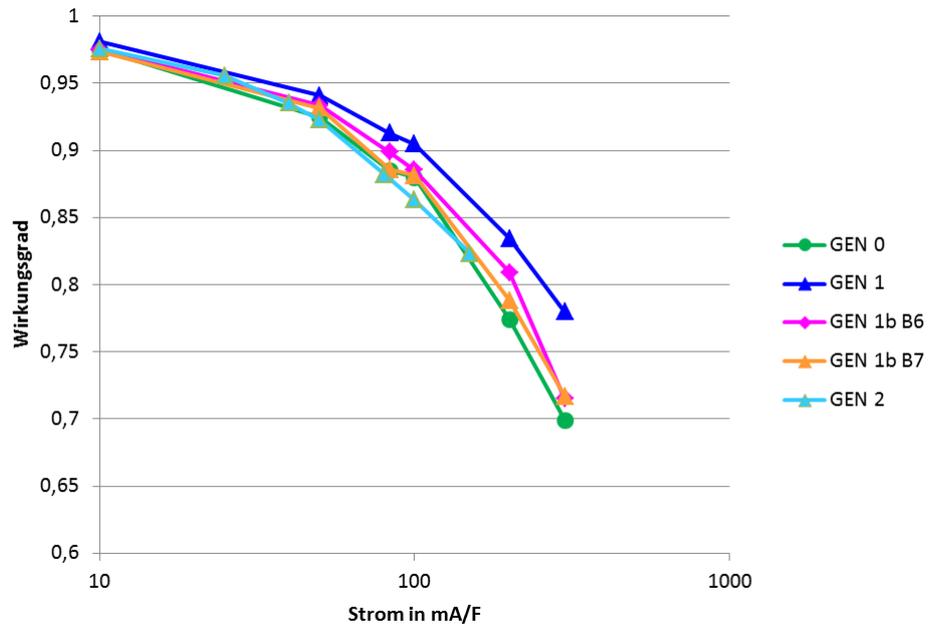


Abbildung 3.18: Leistungstest verschiedener Zellgenerationen bei -25 °C

In den folgenden Abbildungen sind die gemessenen Wirkungsgrade für die verschiedenen Generationen dargestellt. Die Ergebnisse stellen den Mittelwert von jeweils drei vermessenen Zellen pro Zellgeneration dar.

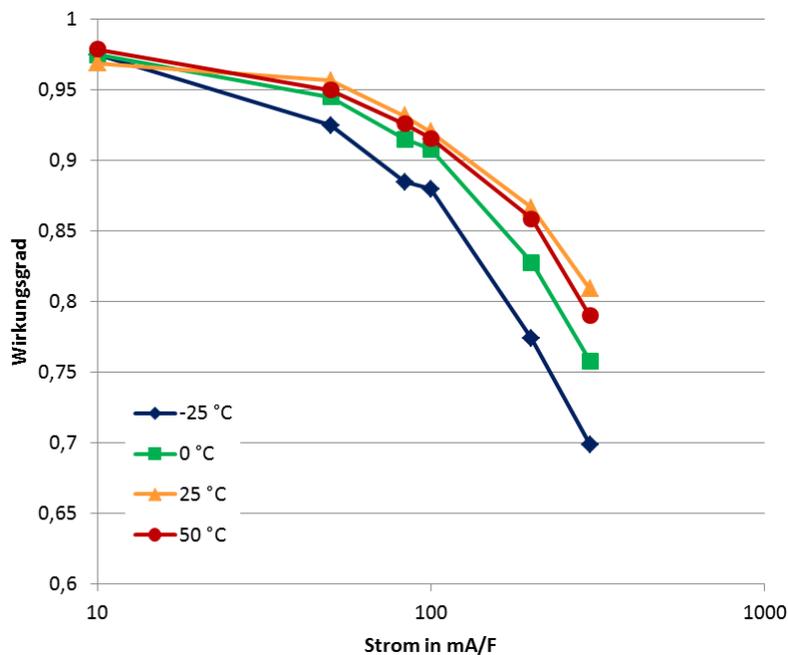


Abbildung 3.19: Leistungstest der Generation 0 bei verschiedenen Temperaturen

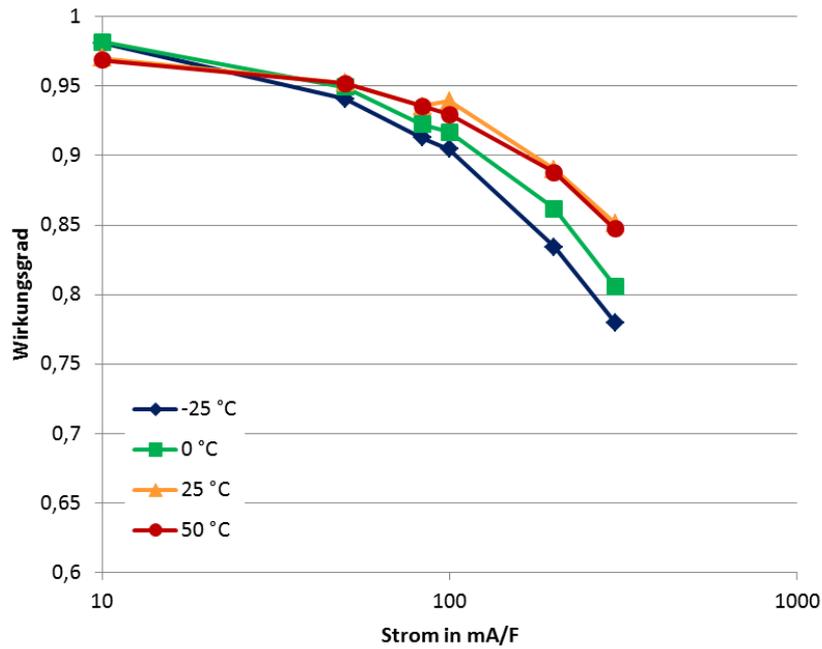


Abbildung 3.20: Leistungstest der Generation 1 bei verschiedenen Temperaturen

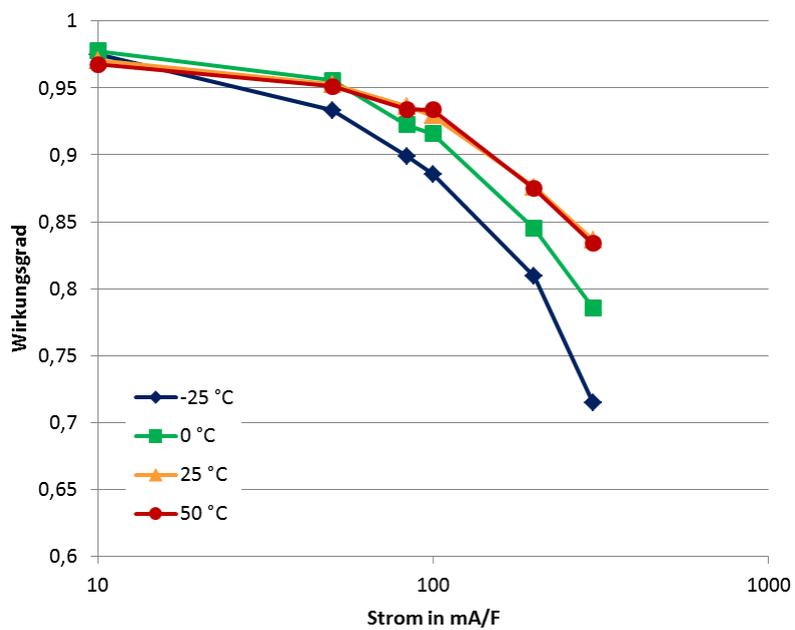


Abbildung 3.21: Leistungstest der Generation 1b B6 bei verschiedenen Temperaturen

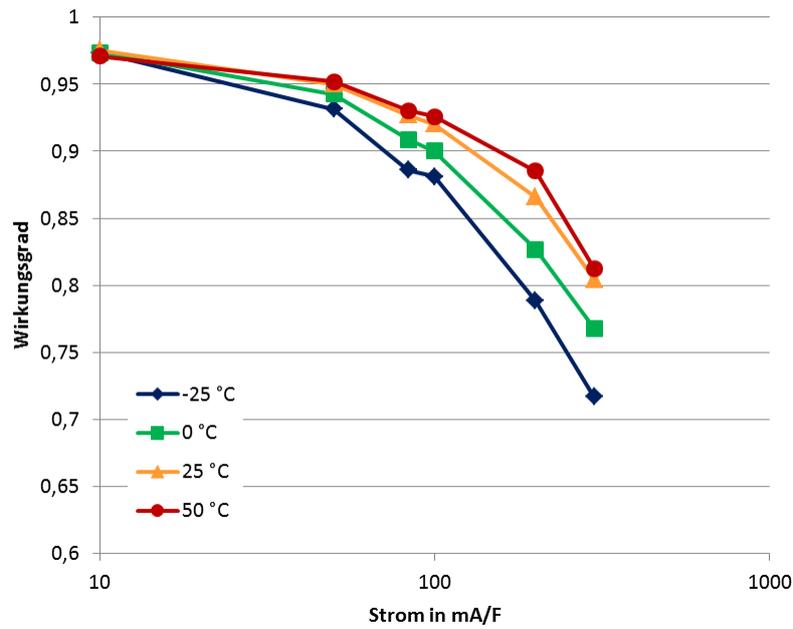


Abbildung 3.22: Leistungstest der Generation 1b B7 bei verschiedenen Temperaturen

### 3.3.2 Leistungstests Generation 2

Da die Zellen der Generation 2 nicht wie die anderen Generationen als 600 F Zellen sondern als 1200 F Zellen zur Verfügung gestellt wurden, werden die Ergebnisse des Leistungstests dieser Zellgeneration hier gesondert betrachtet. Es sind jeweils die Mittelwerte über 3 Zellen dargestellt.

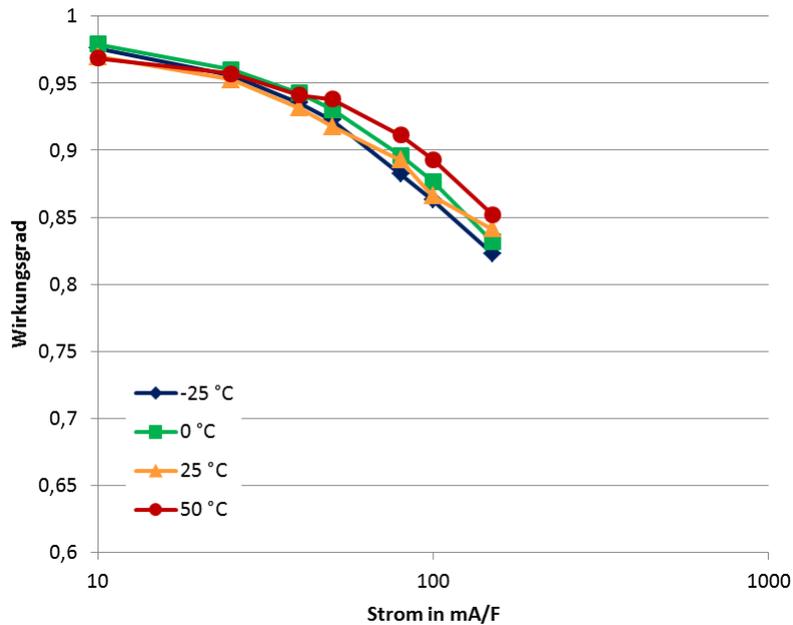


Abbildung 3.23: Leistungstest der Generation 2 bei verschiedenen Temperaturen

### 3.4 Selbstentladung

Die Selbstentlademessungen im Rahmen dieses Projekts wurden jeweils an mehreren neuen baugleichen Zellen vorgenommen. Vor Beginn der Tests waren alle Zellen 24 Stunden kurzgeschlossen, damit die Zellen vollständig entladen sind und keine Umverteilungsprozesse mehr stattfinden. Anschließend wurden die Zellen entsprechend Tabelle 2.3 auf die Prüfspannung geladen und eine Konstantspannungsladung mit unterschiedlicher Ladedauer folgte. Danach wurden die Zellen von der Spannungsquelle getrennt und für jeweils 72 h die Leerlaufspannung gemessen. Alle Tests wurden in einer Klimakammer durchgeführt, die auf die entsprechende Prüftemperatur eingestellt war.

Die Testmatrizen für die jeweiligen Prüftemperaturen mit den Prüfspannungen und den Ladedauern bei konstanter Spannung sind in Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 dargestellt.

|         | 5 min | 15 min | 1 h | 1 Tag | 1 Woche |
|---------|-------|--------|-----|-------|---------|
| 2,5 V   | X     | X      |     |       |         |
| 2,25 V  | X     | X      | X   | X     | X       |
| 1,875 V | X     | X      |     |       |         |

Tabelle 3.1: Testmatrix Selbstentladung bei 25 °C

|         | 5 min | 15 min | 1 h | 1 Tag | 1 Woche |
|---------|-------|--------|-----|-------|---------|
| 2,5 V   |       | X      |     |       |         |
| 2,25 V  |       | X      |     |       |         |
| 1,875 V |       | X      |     |       |         |

Tabelle 3.2: Testmatrix Selbstentladung bei 40 °C und -18 °C

### 3.4.1 Generation 0

Die Selbstentlademessungen wurden nur an der Referenz der Generation 0 durchgeführt.

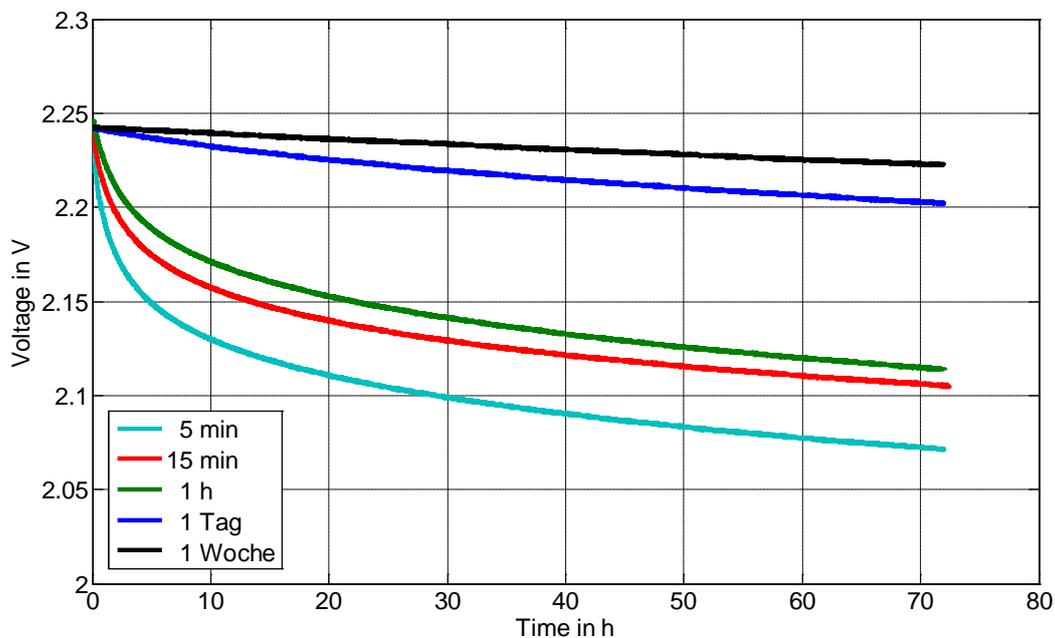


Abbildung 3.24: Selbstentladung bei 25 °C und 2,25 V Ladespannung in Abhängigkeit der Ladedauer

Bei 25 °C Umgebungstemperatur wurde der Einfluss der Ladedauer auf den Spannungsverlauf des Supercaps während der Selbstentladung untersucht. Bei einer U-Phase von lediglich 5 Minuten zeigt sich ein sehr starker exponentieller Spannungsabfall. Die Spannung sinkt innerhalb der ersten 5 Stunden um ca. 100 mV ab bevor sie etwas schwächer exponentiell abfällt. Nach drei Tagen ist die Spannung um ca. 180 mV gesunken. Dieses Verhalten kann man durch die Ionen-Umverteilungsprozesse erklären [20]. Bei Ladung mit so kurzer U-Phase sammeln sich die Ionen lediglich an der Porenöffnung und dringen noch nicht in tiefere Porenschichten vor. In der Vorstellung des Kettenleiter-Modells ist quasi nur der erste Kondensator geladen und nach Abschalten der Spannungsquelle verteilt sich

dessen Ladung auf die weiteren Kondensatoren und daraus resultiert ein starkes Absinken der Supercap-Spannung.

Bei 15 min U-Phase ist der erste stark exponentielle Spannungsabfall schon schwächer, weil schon mehr Ladungsträger in die tieferen Porenschichten diffundiert sind, sprich schon mehr als der erste Kondensator des Kettenleiters geladen wurde. Bei einer Konstant-Spannungsladung von einer Stunde wird der Spannungsabfall noch schwächer, weil schon mehr Ladungsträger in tiefere Porenschichten vorgedrungen sind. Nichtsdestotrotz ist der Spannungsabfall der Kondensatorspannung auch nach einer Stunde U-Phase noch signifikant.

Wird an die Konstant-Spannungsladung eine U-Phase von einem Tag angefügt, ist der Spannungsabfall erheblich geringer. So verliert der Supercap nach drei Tagen ca. 50 mV. Allerdings ist der Spannungsabfall auch nach einem Tag Ladung immer noch exponentiell, d.h. der Supercap konnte noch nicht bis in die tiefen Porenschichten geladen werden, so dass immer noch Umverteilungsprozesse stattfinden.

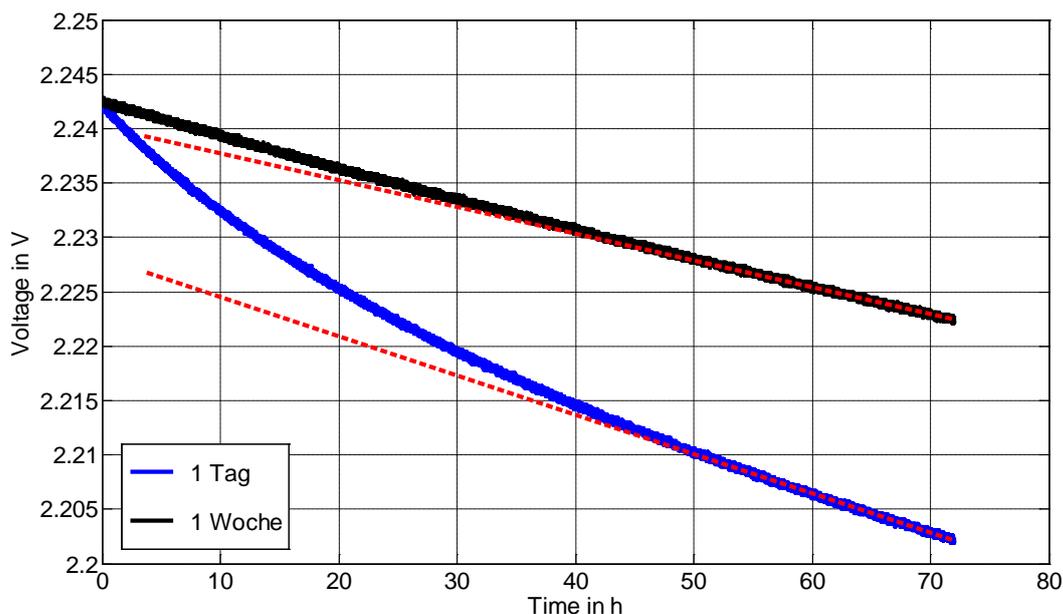


Abbildung 3.25: Selbstentladung bei langer Ladedauer mit eingezeichneten Tangenten

Bei einer Ladung mit einer ein-wöchigen U-Phase erscheint der Spannungsverlauf auf den ersten Blick linear. Allerdings zeigt sich bei genauerem Hinsehen wie in Abbildung 3.25 gezeigt, dass auch hier die Spannung immer noch leicht exponentiell abfällt, d.h. es konnten immer noch nicht die tiefsten Porenschichten geladen werden, so dass nach wie vor Ionen-Umverteilung stattfindet.

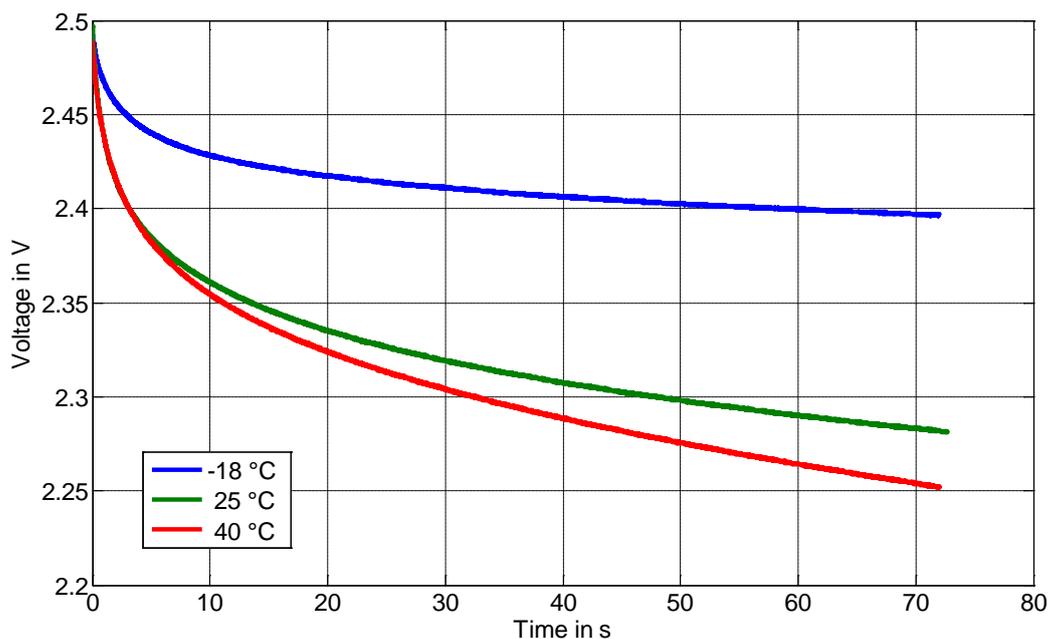


Abbildung 3.26: Selbstentladung bei 2,5 V Ladespannung und 15 min U-Phase in Abhängigkeit der Temperatur

Neben der Ladedauer wurde auch der Einfluss der Umgebungstemperatur während der Selbstentlade-Messung untersucht. Wie in Abbildung 3.26 gezeigt, hat die Umgebungstemperatur einen erheblichen Einfluss auf den Spannungsverlauf des Supercaps. Bei 40 °C Umgebungstemperatur ist der Spannungsabfall während der Messung noch ausgeprägter als bei Raumtemperatur. Bei -18 °C Umgebungstemperatur ist dieser Effekt dagegen deutlich schwächer. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei tiefen Temperaturen der Elektrolyt des Supercaps viskoser und die Ionen-Beweglichkeit deutlich eingeschränkt wird. So laufen dann auch alle Diffusionsprozesse langsamer ab, dies führt zu einem geringeren Spannungsabfall.

Wie in Abbildung 3.27 und zu sehen fällt die Spannung bei der bei 25 °C Umgebungstemperatur auf 2,5 V geladenen Zelle deutlich schneller exponentiell ab als bei der auf 2,25 V bzw. 1,875 V geladenen Zelle. Die Ergebnisse dieser beiden Ladespannungen unterscheiden sich kaum. Dagegen zeigen sich bei den Messungen bei 18 °C Umgebungstemperatur deutlich Unterschiede bei den drei untersuchten Ladespannungen, s. Abbildung 3.28. Aufgrund eines Fehlers während der Datenaufzeichnung wurden die Spannung bei 1,875 V Ladespannung und -18 °C Umgebungstemperatur nur knapp 19 h anstatt 72 h aufgezeichnet.

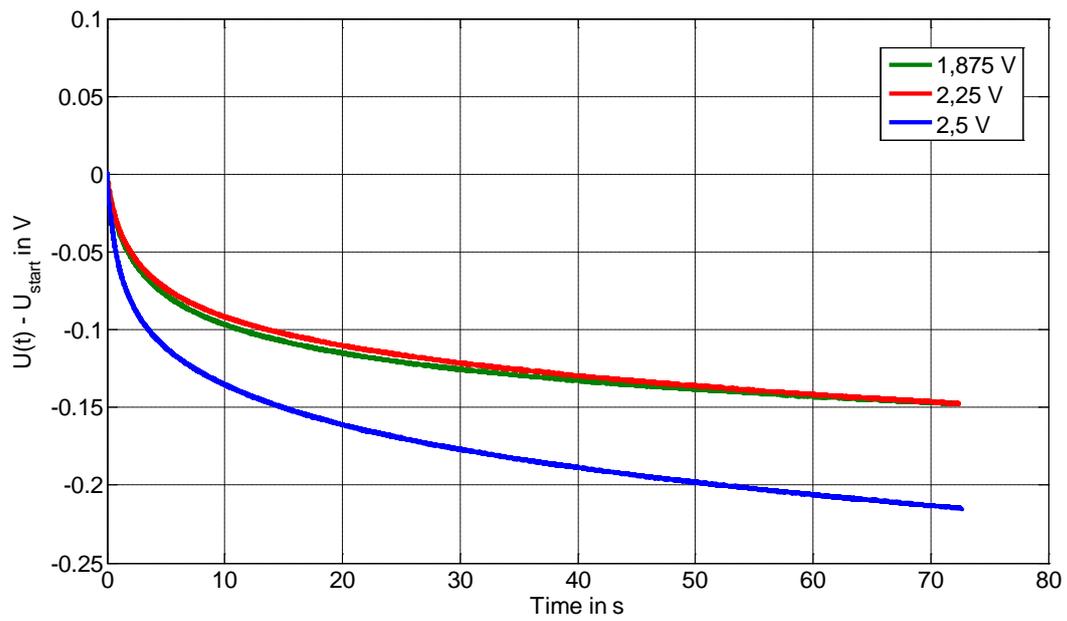


Abbildung 3.27: Selbstentladung bei 25 °C und 15 min U-Phase

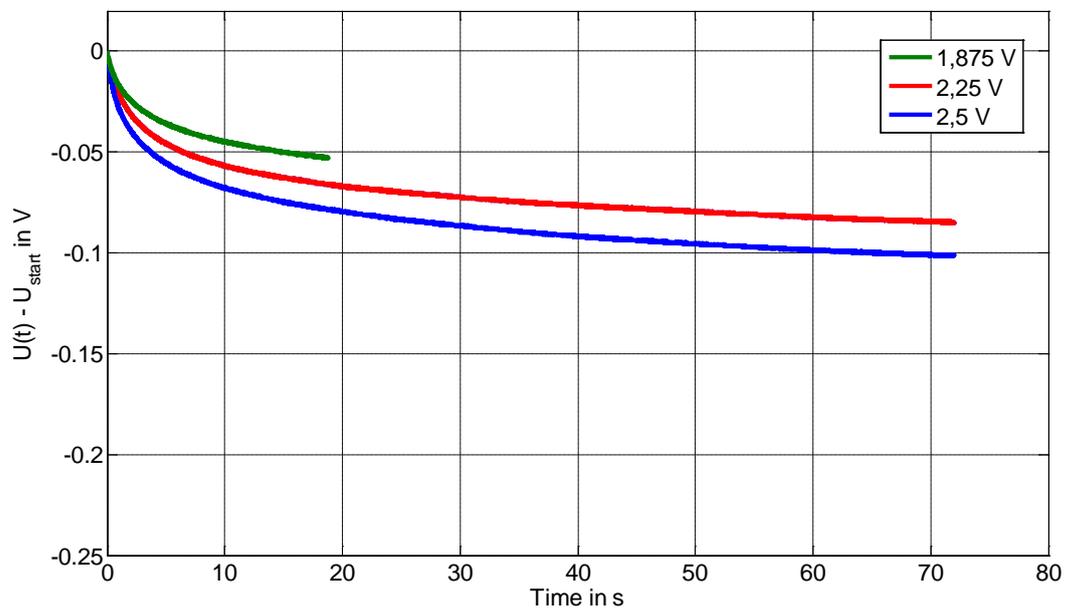


Abbildung 3.28: Selbstentladung bei -18 °C und 15 min U-Phase

## 4. Ergebnisse Alterungstests

### 4.1 Kalendarische Alterungstests

#### 4.1.1 Generation 0

Die Referenzzellen der Generation 0 (600 F, 2,7 V) wurden entsprechend Tabelle 2.5 gealtert. Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft den Kapazitätsverlauf während der Alterung bei 2,7 V und verschiedenen Temperaturen. Die Zellen weisen eine geringe Exemplarstreuung auf. Der plötzliche Kapazitätseinbruch der Zellen bei 65 °C resultiert aus der Öffnung der Zelle. Die Zellen wurden daraufhin aus dem Test genommen. Wird als End-of-Life Kriterium 80% der Anfangskapazität angesetzt, wurde dieser Wert im Mittel bei der Lagerung bei 55 °C nach ca. 38 Wochen und bei Lagerung bei 45 °C nach ca. 130 Wochen erreicht. Der Beschleunigungsfaktor der Alterung wäre nach Tabelle 2.5 bei 45 °C  $b=16$  und bei 55°C  $b=32$ . Demnach wäre zu erwarten, dass die Zellen bei 55 °C ca. die Hälfte der Lebensdauer der Zellen bei 45 °C erreichen. Das Ergebnis zeigt aber, dass die Zellen bei höheren Temperaturen deutlich schneller altern. D.h. der Einfluss der Temperatur auf die Alterung ist deutlich größer als erwartet.

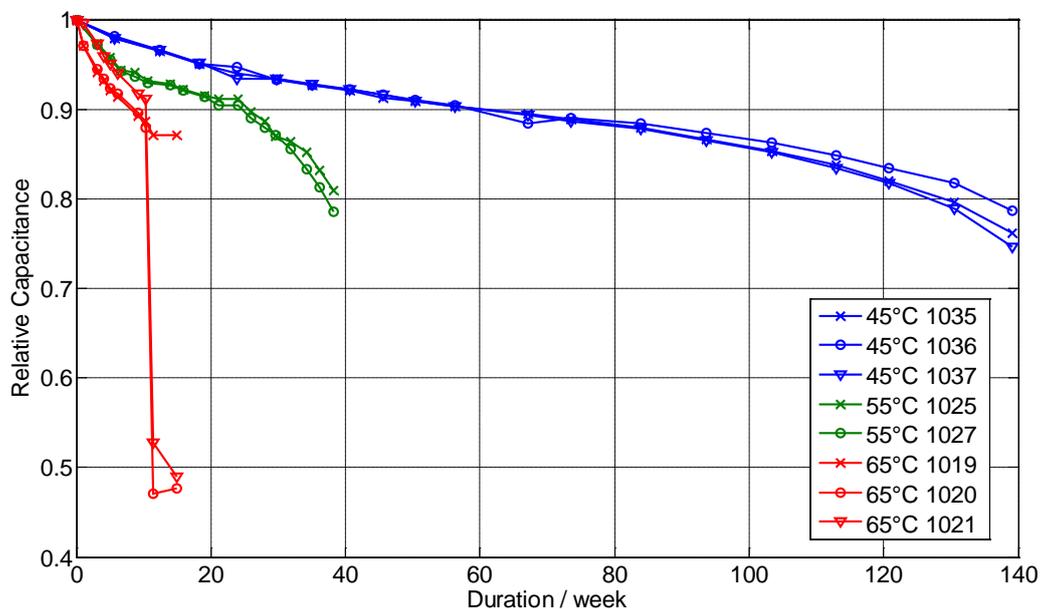


Abbildung 4.1: Verlauf der Kapazität bei Lagerung bei 2,7 V und verschiedenen Temperaturen

Rechnet man aus der Lebensdauer von 130 Wochen der Zellen bei 45 °C mit dem Beschleunigungsfaktor  $b=16$  die zu erwartende Lebensdauer bei Raumtemperatur und Nennspannung aus, kommt man auf einen Wert von 40 Jahren, was deutlich über den vom

Hersteller angegebenen 10 Jahren liegt. Aufgrund dessen entschloss sich WIMA die Zellspannung der Zellen der folgenden Generationen auf 2,7 V heraufzusetzen.

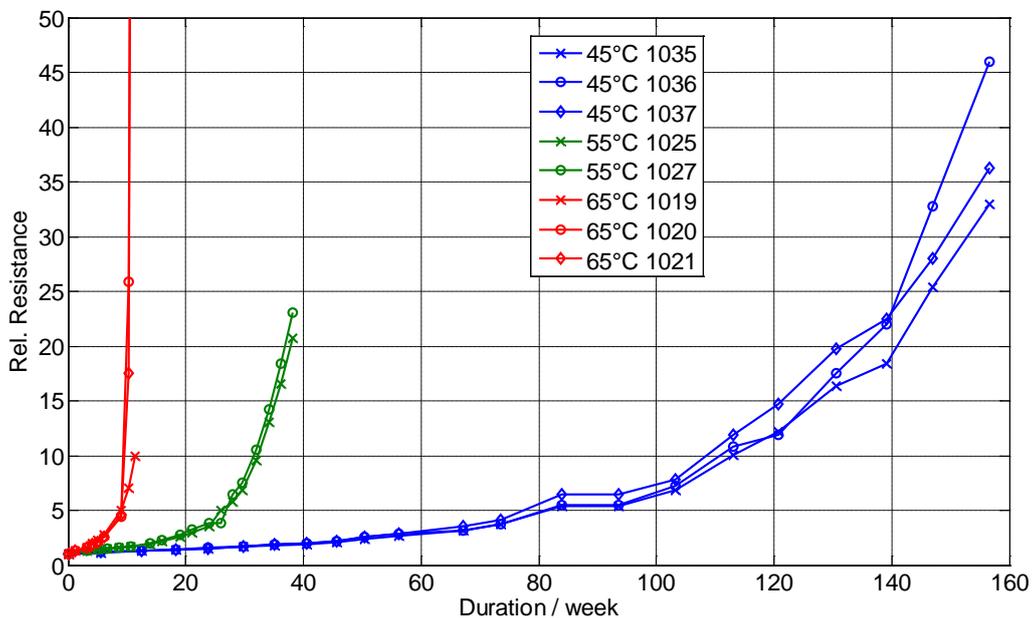


Abbildung 4.2: Verlauf des Innenwiderstands bei Lagerung bei 2,7 V und verschiedenen Temperaturen

Ein ähnliches Verhalten wie bei der Kapazität zeigt sich auch bei der Betrachtung des Widerstandsverlaufs der Zellen im Laufe der kalendarischen Alterung, s. Abbildung 4.2. auch hier ist der Einfluss der Temperatur deutlich stärker als erwartet. Außerdem ist zu erkennen, dass der Widerstand der Zellen deutlich schneller steigt als die Kapazität sinkt. Betrachtet man zum Beispiel die Zellen, die bei 55 °C gelagert wurden, so haben sie nach knapp 40 Wochen Lagerung noch ca. 80% Restkapazität. Zu diesem Zeitpunkt hat sich ihr Widerstand aber schon mehr als verzwanzigfach.

In Abbildung 4.3 ist noch mal eindeutig zu erkennen, dass die Beschleunigungsfaktoren, die zur Erstellung der Testmatrix aus Tabelle 2.5 herangezogen wurden, bei den getesteten Zellen nicht korrekt sind. Alle dort gezeigten Zellen besitzen laut Testdefinition den Beschleunigungsfaktor  $b=32$ . Allerdings zeigt sich deutlich, dass die bei höheren Temperaturen gelagerten Zellen erheblich schneller altern. Die Temperatur hat einen deutlich höheren Einfluss auf die Alterung der Zellen als zunächst angenommen. Eine genaue Auswertung des Einflusses von Temperatur und Spannung auf die kalendarische Alterung der in diesem Projekt untersuchten Zellen wird in Kapitel 4.1.5 gegeben.

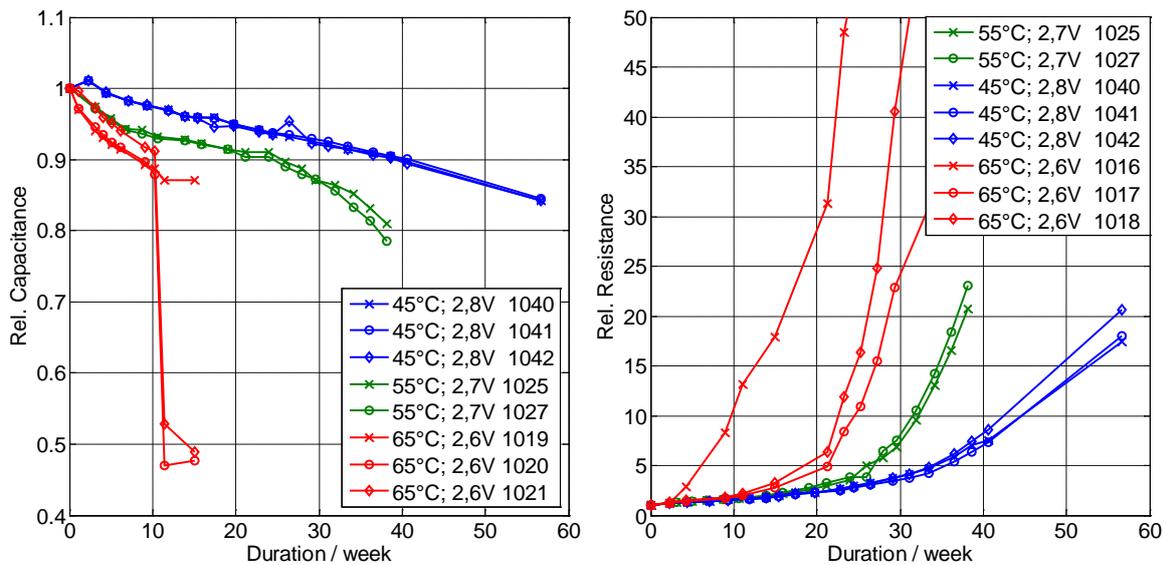


Abbildung 4.3: Kapazitäts- und Widerstandsverlauf bei  $b=32$

#### 4.1.2 Generation 1

In der Generation 1 wurde von WIMA anstatt des Papier-Separators in der Referenz eine von Freudenberg zur Verfügung gestellte Membran eingesetzt. Auch durch den Einsatz dieser Membran konnte das Trocknungsverfahren bei der Zellfertigung verbessert werden. So dass aufgrund der geringeren Feuchtigkeit in der Zelle eine längere Lebensdauer zu erwarten war. Zusätzlich zu dem neuen Separator wurde in der Generation 1 auch anstatt des kommerziellen Standard-Elektrolyten der von Merck entwickelte CB 102 eingesetzt. Um allein den Einfluss des neuen Elektrolyten zu identifizieren, wurden zusätzlich noch Zellen mit dem Standard-Elektrolyten gefertigt. Diese werden im Weiteren als Generation 1\* bezeichnet. Da von diesen Zellen weniger zur Verfügung standen als von der Generation 1, wurde eine verkleinerte Testmatrix durchgeführt, vgl. Tabelle 2.6 und Tabelle 2.7.

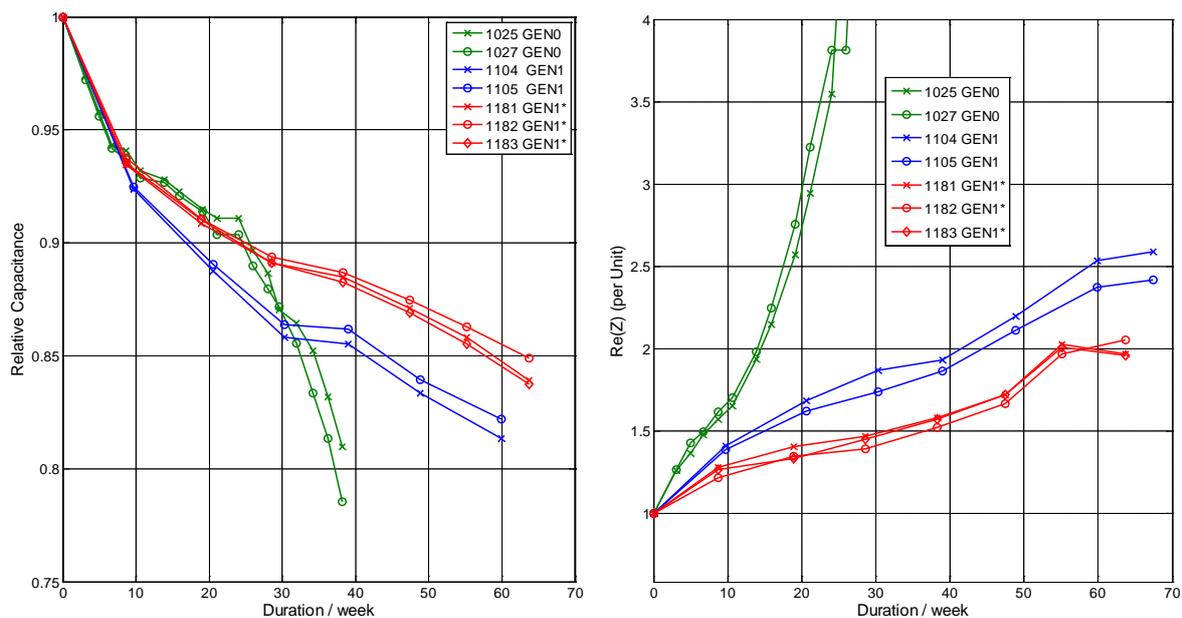


Abbildung 4.4: Vergleich der Alterung der Gen 1, Gen 1\* und Gen 0 bei 55 °C, 2,7 V

Aus Abbildung 4.4 ist ersichtlich, dass die Zellen der Generation 1 und 1\* eine deutlich längere Lebensdauer besitzen als die Zellen der Generation 0. Während der Kapazitätsverlauf zunächst bei allen Zellen annähernd gleich ist bis die Zellen der Gen 0 einbrechen, ist beim Innenwiderstand von Beginn an ein deutlich steilerer Anstieg der Gen 0 zu beobachten. Da beide Varianten der Gen 1 eine längere Lebensdauer besitzen als die Referenz, hat die neue Membran und das optimierte Trocknungsverfahren zu einer deutlichen Verbesserung der Lebensdauer geführt.

Bei dieser Testbedingung zeigte die Gen 1\* eine längere Lebensdauer als die Gen 1. Bei Tests bei höheren Spannungen war die Gen 1 etwas besser als die Gen 1\*. Daraus lässt sich schließen, dass der von Merck hergestellte Elektrolyt CB 102 eine höhere Spannungsstabilität im Vergleich zum kommerziellen Standard-Elektrolyten besitzt, dieser aber Temperatur-stabiler ist.

#### 4.1.3 Generation 1b

Die Zellgeneration 1b wurde von WIMA mit zwei verschiedenen Freudenberg-Separatoren gefertigt. Einmal mit dem zweilagigen Separator B6 und einmal mit dem einlagigen Separator B7. Als Elektrolyt wurde der von Merck zur Verfügung gestellte Elektrolyt CB125 eingesetzt. Dieser Elektrolyt besaß einen Anteil an ionischen Flüssigkeiten.

In den kalendarischen Alterungstests wiesen die Zellen der Generation 1b größtenteils keine hohe Lebensdauer auf, da viele Zellen, auch solche, die bei vergleichsweise niedrigen

Temperaturen gelagert wurden, sich schon nach kurzer Zeit öffneten und Elektrolyt austrat. Aus Sicherheitsgründen wurden diese Zellen aus dem Test entfernt.

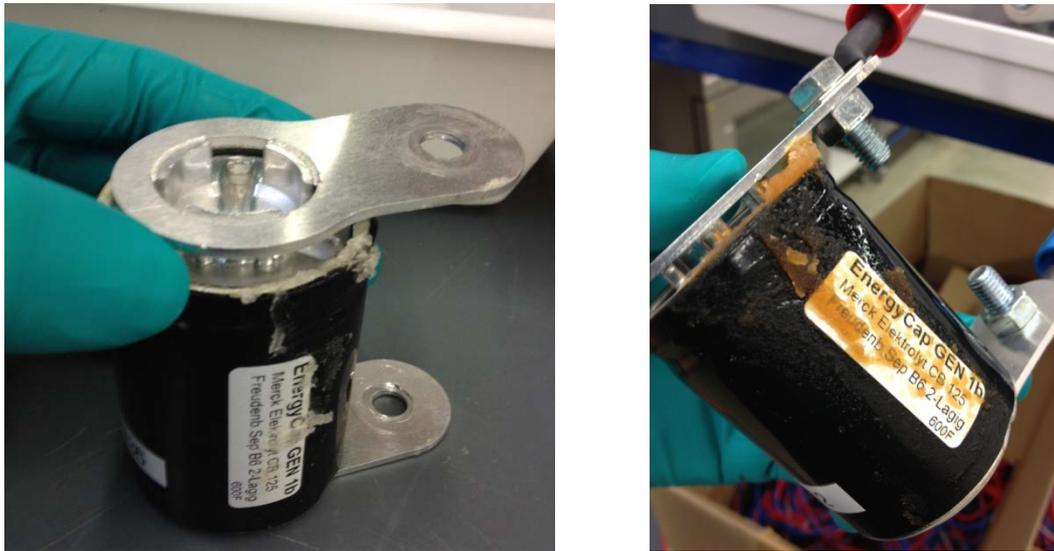


Abbildung 4.5: Elektrolytaustritt bei gealterten Zellen der Generation 1b

Die wenigen verbleibenden Zellen wiesen zudem eine hohe Exemplar-Streuung auf, so dass diese Zellgeneration keinen Fortschritt bedeutete.

#### 4.1.4 Generation 2

Abschließend wurde von WIMA die Generation 2 gefertigt. Bei der Zellfertigung wurde ein optimiertes Trocknungsverfahren eingesetzt und als Separator der von Freudenberg hergestellte B8-V3 verwendet, der in den Vortests bei Freudenberg die besten Ergebnisse zeigte. Diese Zellen konnten dem ISEA aber nur gut drei Monate vor Projektende zur Verfügung gestellt werden und das auch nur in der zu den anderen Generationen abweichenden Kapazität von 1200 F. Da nur wenige Zellen zur Verfügung standen wurden nur 2 Zellen pro Testbedingung gealtert und das bei relativ hohen Beschleunigungsfaktoren, um möglichst noch in der Projektlaufzeit erste Ergebnisse zu erhalten.

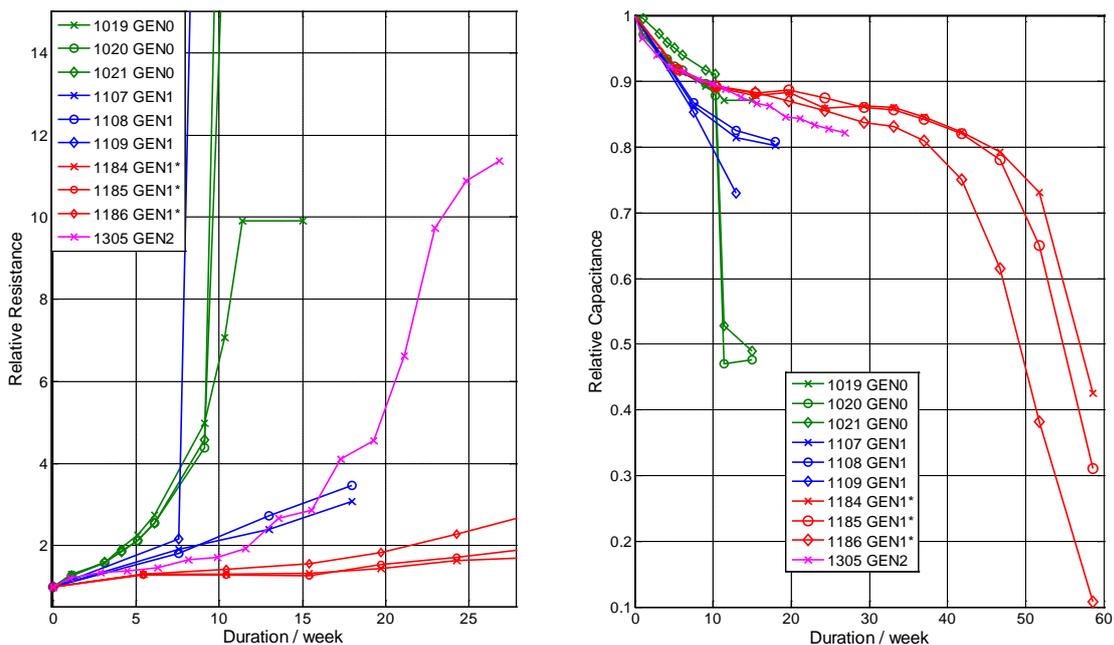


Abbildung 4.6: Entwicklung von Kapazität und Innenwiderstand bei 65 °C, 2,7 V

Von der Generation 2 sind in den Alterungstests relativ viele Zellen frühzeitig wegen Zellöffnung oder internen Kurzschlüssen ausgefallen, so dass nur einzelne Zellen für die Auswertung der Alterungstests zur Verfügung standen. Aufgrund der kurzen Testzeit und der wenigen Zellen lässt sich keine richtige Aussage über die zu erwartende Lebensdauer der Zellen der Generation 2 im Vergleich zu den Zellen anderer Generationen treffen. Wie in Abbildung 4.6 zu sehen zeigt die Zelle der Gen 2 bei dem bisherigen Verlauf von Kapazität und Innenwiderstand ein ähnliches Verhalten wie die Zellen der Gen 1 oder Gen 1\*. Die Frage, ob die Gen 2 aber eine längere Lebensdauer besitzt als diese, lässt sich aus den Messergebnissen nicht beantworten, da die Alterung dazu noch nicht weit genug fortgeschritten ist.

#### 4.1.5 Auswertung der kalendarischen Lebensdauertests

Aus den in den vorherigen Kapiteln gezeigten Ergebnissen ist zu erkennen, dass die in der Auslegung der Testmatrix für die kalendarischen Alterungstests zu Grunde gelegten Beschleunigungsfaktoren nicht das tatsächliche Alterungsverhalten der Zellen abbilden. Daher wurden aus den Ergebnissen der kalendarischen Alterungstests Arrhenius-Graphen erstellt, um den tatsächlichen Einfluss von Temperatur und Spannung auf die Zellalterung zu analysieren. Außerdem konnte so die Lebensdauer der einzelnen Zellgenerationen bei gleichen Testbedingungen verglichen werden. In den folgenden Graphiken wurden daher nur Tests berücksichtigt, die bei allen Zellgenerationen durchgeführt wurden.

Als Kriterium für das Lebensende der Zelle wurde für diese Tests nicht die in der Testspezifikation festgelegte Halbierung der Kapazität oder eine Verfünffachung des Innenwiderstands genommen, sondern lediglich eine Abnahme der Kapazität um 20% bzw. eine Verdopplung des Innenwiderstands. Dieses End-of-Life Kriterium konnte zum einen bei den meisten Zellen auch bei relativ gering beschleunigter Alterung in der Projektlaufzeit erreicht werden und ist zum anderen auch ein realistisches Kriterium in vielen Anwendungen.

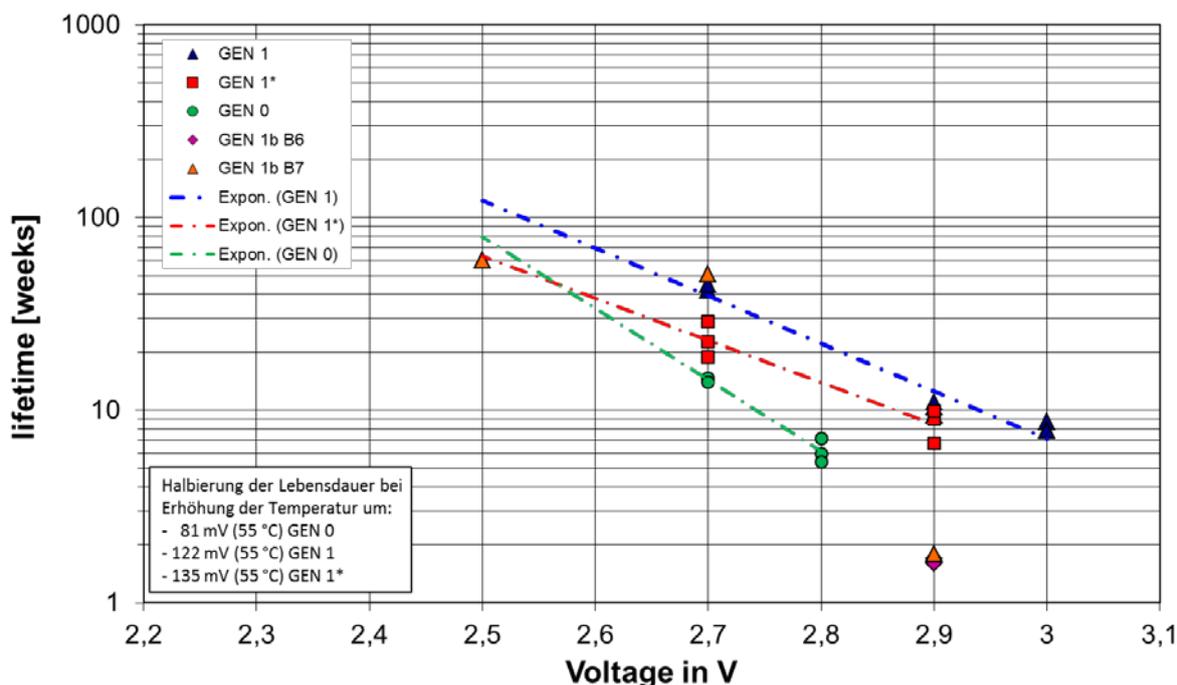


Abbildung 4.7: Resistive Alterung bei 55 °C in Abhängigkeit der Spannung

In Abbildung 4.7 sind die Lebensdauern der Tests bei 55 °C in Abhängigkeit der Zellspannung aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die Zellen der Generation 0 die geringste Lebensdauer aufweisen. Die Zellen der Generation 1 erreichten bei gleicher Testbedingung eine deutlich höhere Lebensdauer. Allerdings ist dies nicht in erster Linie auf den neu verwendeten Merck-Elektrolyten zurückzuführen, da die Zellen der Generation 1\*, die sich zur Generation 1 nur darin unterscheiden, dass sie mit Standard-Elektrolyt befüllt sind, bei 2,9 V eine vergleichbare Lebensdauer wie die Generation 1 erreichen und bei 2,7 V zwar etwas schlechter sind aber immer noch deutlich besser als die Referenz. Dies legt nahe, dass der neue Separator und das verbesserte Trocknungsverfahren der Gen 1 und 1\* im Vergleich zur Gen 0 in erster Linie für die Verbesserung der Lebensdauer der Zellen verantwortlich sind.

In der Graphik sind auch die Ergebnisse der wenigen Zellen der Generation 1b aufgeführt, bei denen sich die Zelle nicht geöffnet hat. Bei 2,7 V zeigt eine Zelle ein sehr gutes Alterungsverhalten, allerdings sind dagegen zwei Zellen bei 2,9 V sehr schlecht. Da es sich

dabei um die Ergebnisse einzelner Zellen mit hoher Exemplar-Streuung handelt, werden sie im Weiteren nicht weiter betrachtet.

Um die Abhängigkeit der Alterung von Spannung zu analysieren, wurde eine Gerade durch die Messpunkte gelegt. Aus Abbildung 4.7 ist zu erkennen, dass die Abhängigkeiten mit Ausnahme der Generation 0 über den zur Berechnung der Beschleunigungsfaktoren angesetzten 100 mV liegen. D.h. der Einfluss der Spannung auf die resistive Alterung ist geringer als erwartet.

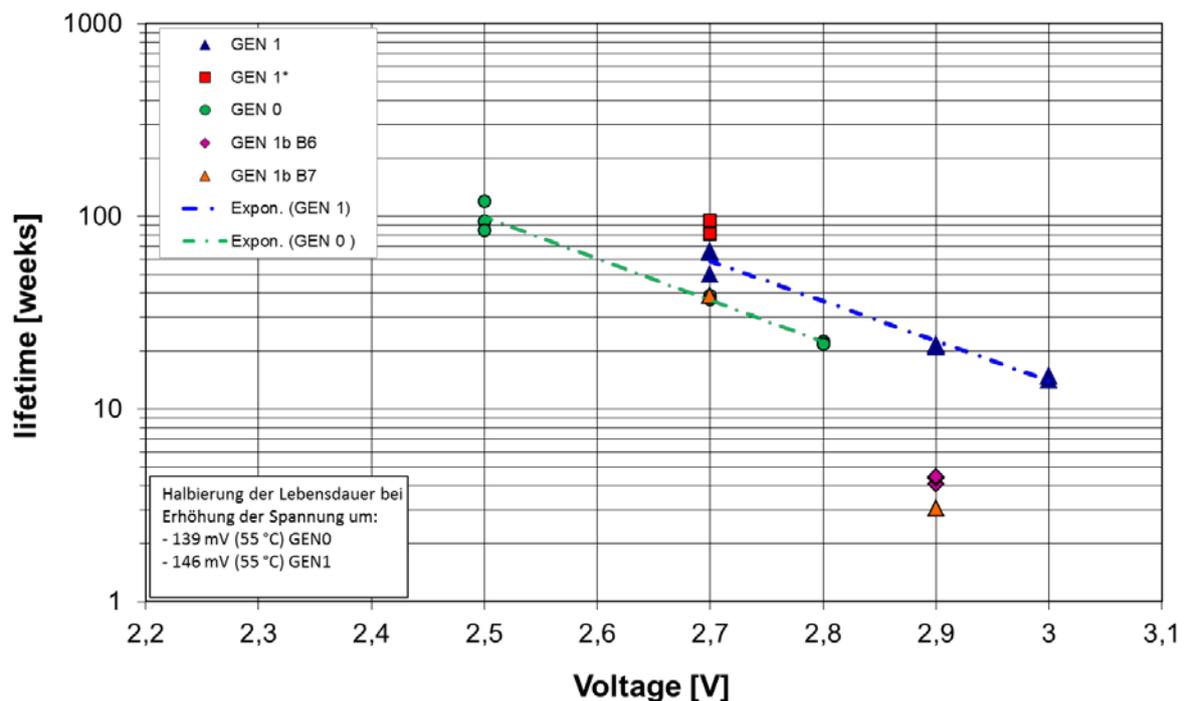


Abbildung 4.8: Kapazitive Alterung bei 55 °C in Abhängigkeit der Spannung

Abbildung 4.8 zeigt nun die kapazitive Alterung der Zellen in Abhängigkeit der Spannung. Auch hier zeigt sich eine Verbesserung der Lebensdauer der Generation 1 im Vergleich zur Referenz. Außerdem liegt auch hier der Faktor, bei dem sich die Lebensdauer halbiert über den ursprünglich angenommenen 100 mV.

Weiterhin ist die kapazitive Lebensdauer (Abnahme der Kapazität um 20%) deutlich länger als die resistive. Bei der Generation 0 bei 2,7 V verdoppelte sich zum Beispiel der Innenwiderstand schon nach 15 Wochen wohingegen 20% Kapazitätsverlust erst nach 40 Wochen erreicht wurden. Bei der Generation 1 waren es bei der gleichen Testbedingung im Mittel 56 Wochen (kapazitiv) und 42 Wochen (resistiv).

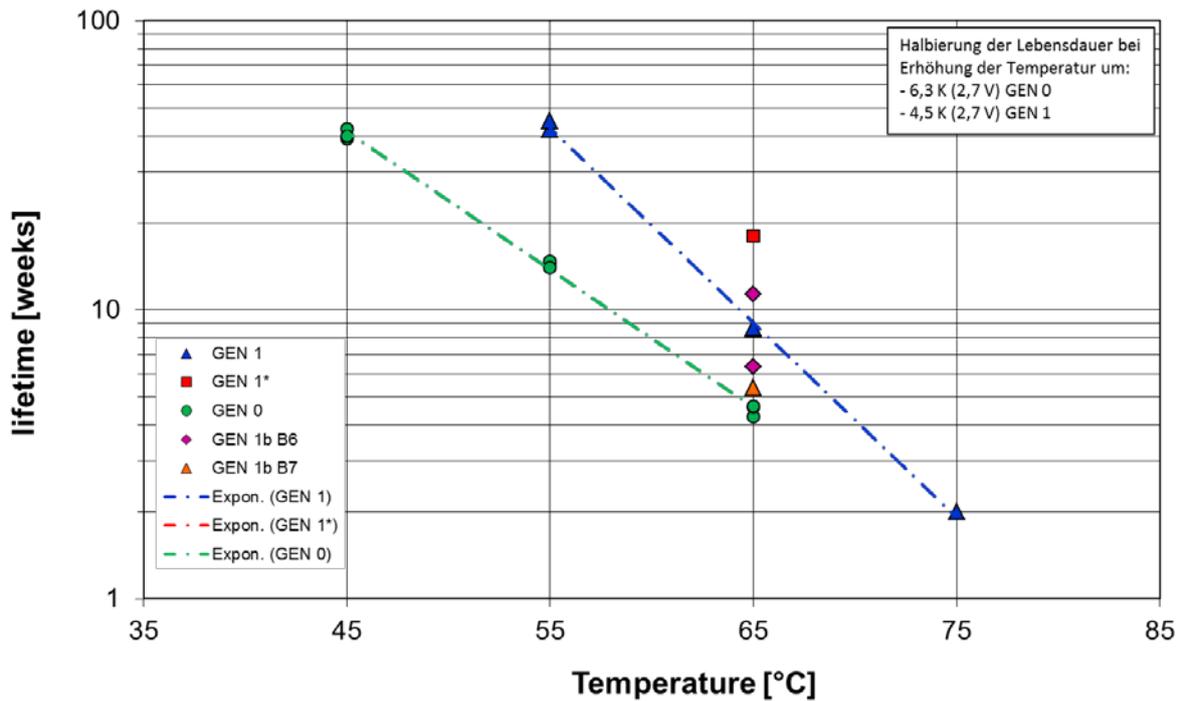


Abbildung 4.9: Resistive Alterung bei 2,7 V in Abhängigkeit der Temperatur

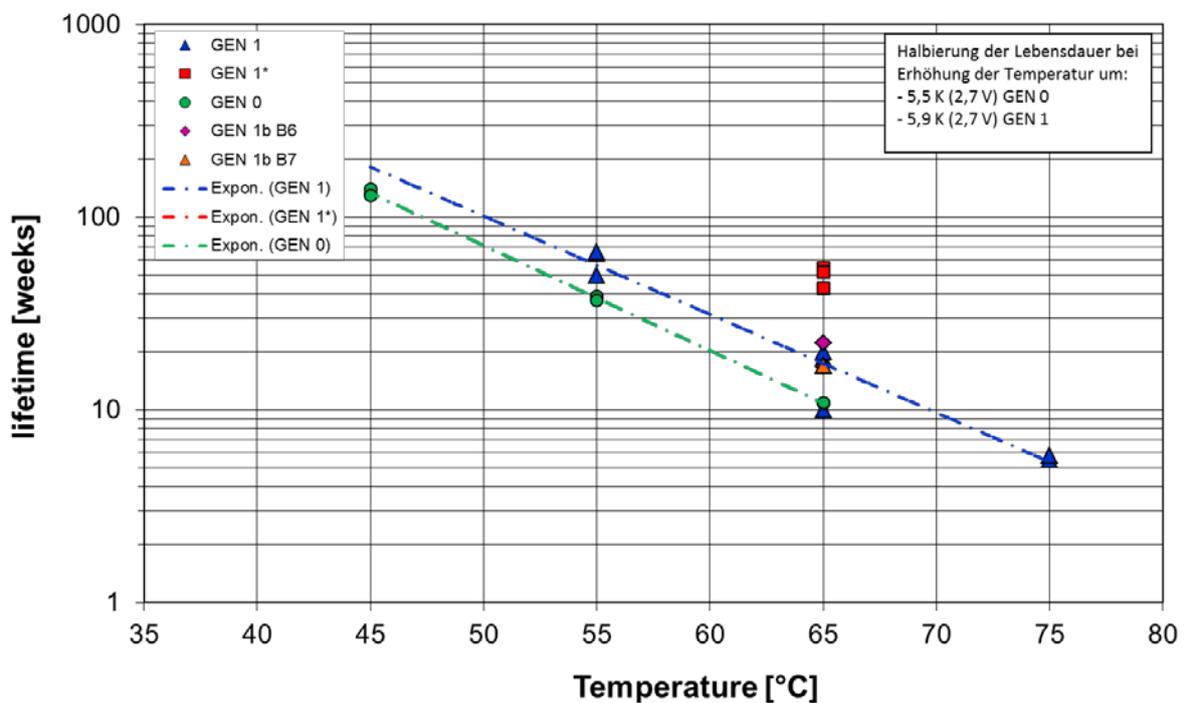


Abbildung 4.10: Kapazitive Alterung bei 2,7 V in Abhängigkeit der Temperatur

In Abbildung 4.9 und in Abbildung 4.10 wurde die resistive und kapazitive Alterung der Zellen in Abhängigkeit der Temperatur ausgewertet. Auch hier zeigte sich eine Verbesserung der Generation 1 bezogen auf die Referenz. Hier war allerdings die Generation 1\* deutlich

besser als die Generation 1. Das legt den Schluss nahe, dass der Standard-Elektrolyt und der Merck-Elektrolyt CB 102 bezogen auf die Spannungsstabilität vergleichbar bzw. der Merck-Elektrolyt sogar leicht besser ist, der Standard-Elektrolyt aber deutlich Temperatur stabiler ist. Auch bezogen auf die Temperatur ist wiederum die kapazitive Lebensdauer höher als die resistive.

Im Hinblick auf die Abhängigkeit der Alterung von der Temperatur zeigt sich sowohl bei der resistiven wie auch der kapazitiven Alterung, dass beides sehr stark von der Temperatur abhängt. Es ergeben sich Werte von ca. 6 K Temperaturerhöhung oder sogar weniger, bei denen sich die Lebensdauer der Zellen halbiert. D.h. die Temperaturabhängigkeit der Alterung ist erheblich stärker als die ursprünglich angenommenen 10 K.

## 4.2 Zyklische Lebensdauer tests

Zyklische Lebensdauer tests wurden nur bei den Referenzzellen der Generation 0 durchgeführt. Ursprünglich sollten diese Tests nur 12 Monate laufen und dann der gleiche Tests mit Zellen folgender Generationen durchgeführt werden. Da aber die Referenzzellen nach einem Jahr nur eine sehr geringe Alterung aufwiesen, aus der noch keine Rückschlüsse gezogen werden konnten, und die ersten Tests der Generation 1 bei Siemens keine Verbesserung erwarten ließen, wurden die Tests der Referenz fortgeführt, um Ergebnisse aus einer Langzeit-Zyklisierung zu erhalten. Bei den Zellen der folgenden Generationen wurden keine weiteren Zyklentests durchgeführt, da die Zeit, die solche Tests brauchen, in der verbleibenden Projektlaufzeit nicht mehr gegeben war und außerdem das Prüfequipment durch die Referenzzellen auch belegt war.

Bei der Generation 0 wurden zwei verschiedene Testprofile gefahren, um den Einfluss von Strom und Spannungslage auf die Zellaalterung zu untersuchen.

- $U_{\max} = 2.5 \text{ V} + I * R_{i_{\text{nenn}}}$ ,  $U_{\min} = 1.78 \text{ V} - I * R_{i_{\text{nenn}}}$ ,  $I = 150 \text{ A}$  → Zellpack 1
- $U_{\max} = 2.2 \text{ V} + I * R_{i_{\text{nenn}}}$ ,  $U_{\min} = 1.31 \text{ V} - I * R_{i_{\text{nenn}}}$ ,  $I = 180 \text{ A}$  → Zellpack 2
- 2 Sekunden Pause zwischen Lade- und Entladepulse

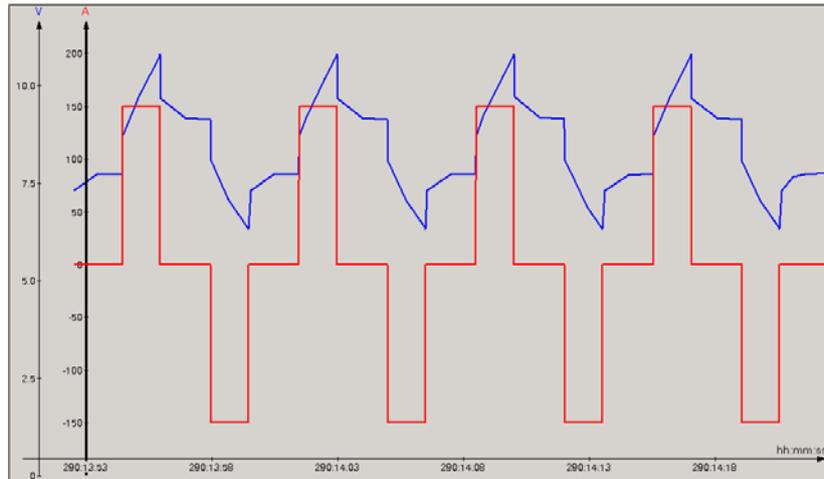


Abbildung 4.11: Strom- und Spannungsverlauf von Zellpack 1

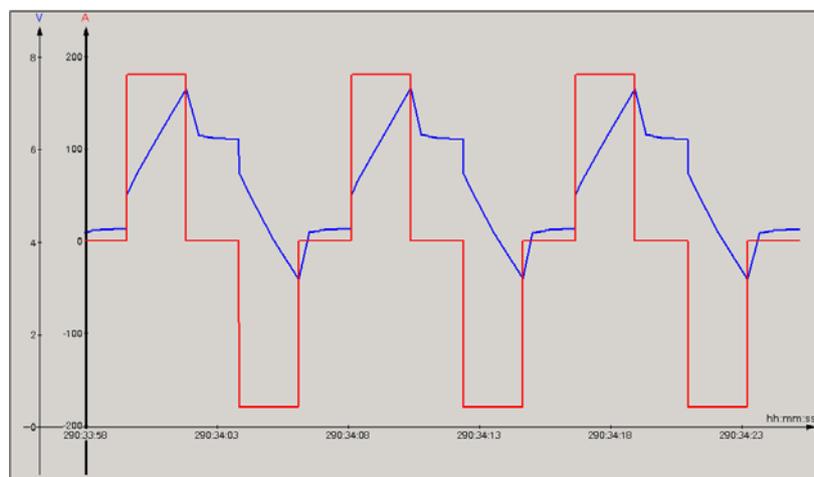


Abbildung 4.12: Strom- und Spannungsverlauf von Zellpack 2

Die Zellen wurden während des gesamten Tests in einer Klimakammer gekühlt um die Zelltemperatur, die auf dem Zellegehäuse gemessen wurde, nicht über 35 °C steigen zu lassen. Andernfalls würden die Zellen sich aufgrund des hohen Stromflusses stark aufheizen und so wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt würden die Zellen dann schon allein durch den sehr starken Einfluss der Temperatur auf die kalendarische Alterung nach nur relativ kurzer Zeit ihr Lebensende erreichen.

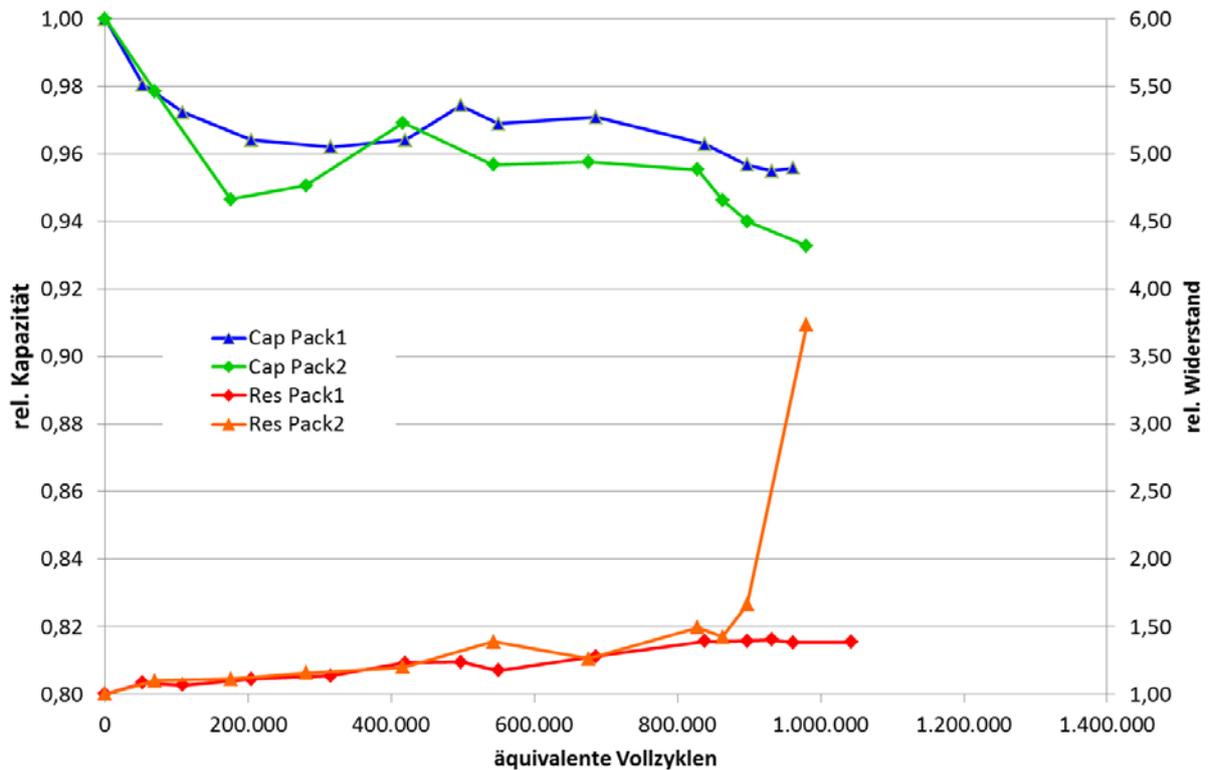


Abbildung 4.13: Kapazitäts- und Innenwiderstandsverlauf beider Zellpacks

Wie in Abbildung 4.13 gezeigt, ist nur zu Beginn des Tests eine Abnahme der Kapazität zu beobachten, die bei Zellpack 2, das mit einem höheren Strom belastet wird, etwas stärker ausfällt. Danach ist der Kapazitätsverlauf nahezu parallel und es ist praktisch keine Kapazitätsabnahme mehr zu beobachten. Allerdings sind nach dem Erreichen von mehr als 500.000 äquivalenter Vollzyklen nach und nach einzelne Zellen ausgefallen. Sie ließen sich nicht mehr laden, was vermutlich durch interne Kurzschlüsse verursacht wurde. Diese Zellen wurden aus dem Test genommen und die Zyklisierung mit den verbleibenden Zellen fortgesetzt.

Bei den beiden verbleibenden Zellen des Packs 2 sind zum Ende des Zyklentests ein starker Anstieg des Zellwiderstands und ein leichter Abfall der Kapazität zu beobachten wohingegen die beiden verbleibenden Zellen des Packs 1 nahezu keine Änderungen bei Kapazität und Innenwiderstand zeigen. Da aber bei beiden Packs schon vorher Zellen ausgefallen sind, kann bei der geringen Anzahl an Testzellen nicht abschließend gesagt werden, ob der höhere Strom dazu führt, dass die Zellen des Packs 2 eine kürzere Lebensdauer als die Zellen des Packs 1 besitzen.

Die Ergebnisse der Zyklentests zeigen jedoch, dass die getesteten Supercaps bei Kühlung eine Lebensdauer von deutlich > 500.000 Zyklen besitzen und dabei nur einen sehr geringen Kapazitätsverlust aufweisen. Der End-of-Test wurden im Gegensatz zu den Zellen, die kalendarisch gealtert wurden, nicht durch 20% Kapazitätsabnahme bzw. eine Verdopplung des Innenwiderstands erreicht, sondern die Zellen fielen plötzlich aus, indem sie keine Spannung mehr halten konnten, was vermutlich durch interne Kurzschlüsse verursacht wurde.

## 5. Modellierung

Im Rahmen dieses Projektes wurde ein modular aufgebautes elektro-thermisches Modell für Supercap-Module aus zylindrischen Zellen entwickelt. Dieses Modell besteht aus einem elektrischen, einem thermischen und einem Alterungsmodell, die sich alle gegenseitig bedingen wie Abbildung 5.1 zeigt.

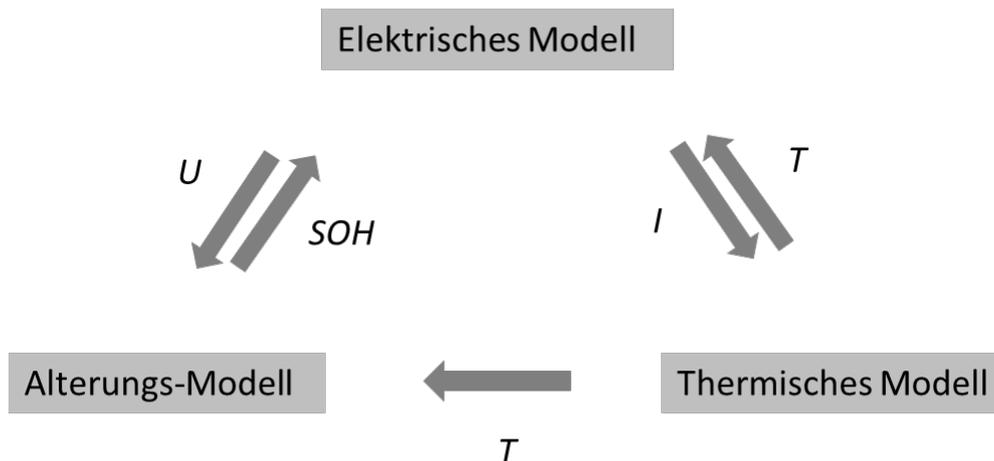


Abbildung 5.1: Aufbau des Modulmodells

Das elektrische Modell berechnet die Zellspannung, den Strom und die daraus resultierende Erwärmung abhängig von Temperatur und State of Health (SoH). Das thermische Modell berechnet die Temperatur jedes Volumenelements einer Zelle und das Alterungsmodell bestimmt den Alterungszustand jeder einzelnen Zelle.

### 5.1 Thermisch-elektrisches Modell

#### 5.1.1 Elektrisches Modell

Das elektrische Verhalten der Modul-Zellen wird mittels eines elektrischen Ersatzschaltbildes berechnet. Das vereinfachte elektrische Ersatzschaltbild eines Doppelschichtkondensators besteht aus einer Induktivität  $L$ , die das induktive Verhalten der Anschlüsse wiedergibt, einem seriellen Widerstand  $R_s$ , der die von der Pore unbeeinflussten ohmschen Anteile der Anschlüsse, der Elektroden und des Elektrolyten abbildet sowie der Porenimpedanz  $Z_p$ , die das elektrische Verhalten, das durch die Porosität der Elektroden bedingt ist, beschreibt s. Abbildung 5.2.

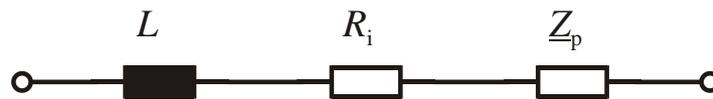


Abbildung 5.2: Elektrisches Ersatzschaltbild eines Doppelschichtkondensators

Die komplexe Porenimpedanz  $\underline{Z}_p$  mit

$$\underline{Z}_p = \sqrt{\frac{R_{el}}{(j\omega)^\gamma \cdot C_{dl}}} \cdot \coth\left(\sqrt{(j\omega)^\gamma \cdot R_{el} \cdot C_{dl}}\right)$$

ist die Impedanz der porösen Elektrode [1].  $C_{dl}$  ist die Doppelschichtkapazität und  $R_{el}$  ist der Elektrolytwiderstand. Der Exponent  $\gamma$  mit  $0 < \gamma \leq 1$  bildet die nicht-ideale Porenstruktur von Supercaps ab.  $\gamma = 1$  gilt für eine ideale Pore und einem  $90^\circ$ -Winkel des Diffusionsastes im Nyquist-Plot.  $\underline{Z}_p$  kann durch ein RC-Kettenleiter Netzwerk mit unendlich vielen Elementen abgebildet werden, s. Abbildung 5.3.

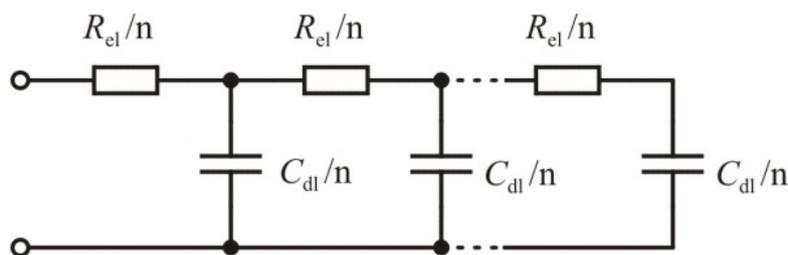


Abbildung 5.3: Kettenleiter

Für die Simulation ist es ausreichend nur wenige Kettenleiter-Elemente zu verwenden, um die Simulationszeit in Grenzen zu halten. Im Projekt wurden drei Elemente verwendet, die eine ausreichende Genauigkeit versprochen.

Das Ersatzschaltbild wurde durch Impedanzspektroskopie parametrisiert. Dazu wurden die in Kapitel 2.1.4 gezeigten Impedanzspektren, die bei verschiedenen Temperaturen und Ladezuständen gemessen wurden, an das elektrische Ersatzschaltbild gefittet.

Aufgrund des geringen Einflusses der Induktivität wird diese im Modell vernachlässigt. Da die Impedanz-Parameter von der Temperatur und von dem Ladezustand abhängig sind, werden sie in jedem Zeitschritt der Simulation neu ermittelt.

### 5.1.2 Thermisches Modell

Das thermische Modell berücksichtigt Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung und außerdem die durch den Strom in der Zelle generierte Wärme. Jede Zelle wird in mehrere Volumenelemente unterteilt und für jedes Volumenelement wird während der Simulation die thermodynamische Energiebilanz aus zu- und abgeführter Wärme berechnet. Aus der

Energiebilanz unter Berücksichtigung der Wärmekapazität wird dann die Temperatur jedes Elements berechnet.

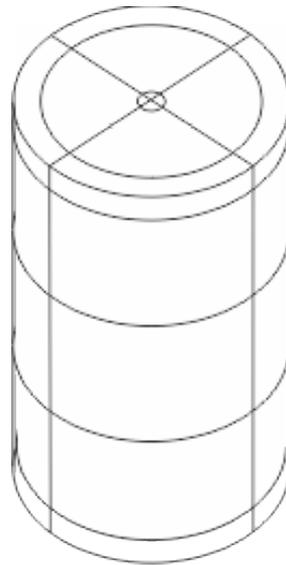


Abbildung 5.4: Aufteilung der zylindrischen Zelle in Volumenelemente

$$\dot{T} = \frac{1}{C_{th}} (\dot{Q}_{zugeführt} - \dot{Q}_{abgeführt})$$

Mit obiger Formel wird die Energiebilanz für jedes Volumenelement berechnet. Durch Lösen der resultierenden Differentialgleichung

$$\dot{T} = A \cdot T + B \cdot \dot{Q}$$

kann die Temperatur jedes Volumenelements berechnet werden.

## 5.2 Alterungsmodell

Um die während der Alterung entstehende Kapazitätsabnahme bzw. Innenwiderstandszunahme abzubilden, müssen die Parameter des Ersatzschaltbilds entsprechend des SoH der zu simulierenden Zelle angepasst werden. Im entwickelten Alterungsmodell wird nur die kalendarische Alterung berücksichtigt, die diese den Haupt-Einfluss auf die Alterung bei Supercaps hat.

Als Grundlage für die Alterungsberechnungen dienen die in Kapitel 4.1.5 ermittelten Einflussfaktoren von Temperatur und Spannung auf die kalendarische Alterung. Zur Anpassung der Modell-Parameter an den aktuellen Alterungszustand der Zelle wird die Zelltemperatur und Spannung integriert und daraus die kalendarische Alterung der Zelle mit Hilfe folgender Formel berechnet.

$$t_{\text{life}} = t_{\text{life\_Nominal\_Bedingungen}} \cdot 0.5^{\left(\frac{U-U_N}{\Delta V}\right) + \left(\frac{T-298\text{K}}{\Delta T}\right)}$$

$\Delta V$  und  $\Delta T$  sind die in Kapitel 4.1.5 ermittelten Werte für Spannung und Temperatur, bei denen sich die Lebensdauer des Supercaps halbiert.

### 5.3 Modulmodell

Basierend auf dem elektro-thermischen Einzelzellmodell wurde ein Modul-Modell entwickelt. Für jede Zelle wird darin einzeln das Spannungs-, Alterungs- und Temperaturverhalten berechnet. Im thermischen Modell wird neben der in der Zelle generierten Wärme auch die Wärme, die in den Zellverbindern durch den Stromfluss entsteht berücksichtigt. Im Modul wird Wärmeleitung und -strahlung außerhalb des Moduls auch Konvektion betrachtet. Innerhalb des Moduls wird die Konvektion vernachlässigt in der Annahme, dass im geschlossenen Modulgehäuse praktisch keine Luftbewegung stattfindet.

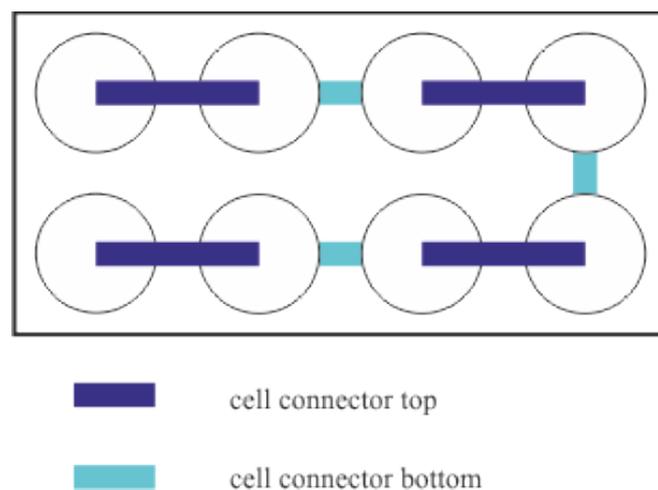


Abbildung 5.5: Beispiel für eine Modulkonfiguration

Das Modulmodell erlaubt eine flexible Modulkonfiguration mit einer variablen Anzahl von Zellen. Die Zellverbinder können sowohl oben auf der Zelle wie auch unten angebracht sein wie in Abbildung 5.5 gezeigt wird.

### 5.4 Modell-Validierung

Das Model wurde mithilfe von Modul-Messdaten verschiedener Supercap-Module validiert, die von den Partnern zur Verfügung gestellt wurden. Abbildung 5.6 zeigt die Simulationsergebnisse des Modells, das mit dem Stromprofil der Messung beaufschlagt

wurde. Die Zelltemperatur wurde auf dem äußeren Zellgehäuse einer ausgewählten Zelle gemessen und mit der Temperatur des entsprechenden Volumenelements verglichen.

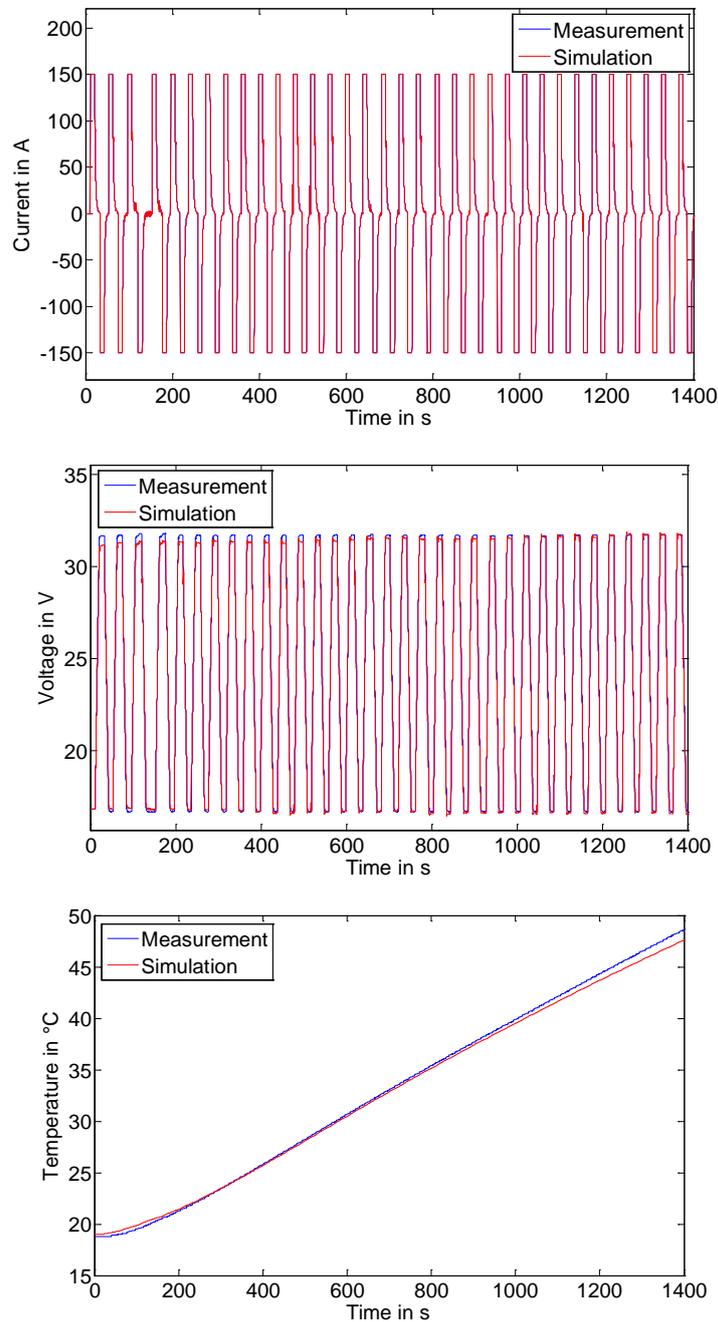


Abbildung 5.6: Vergleich der gemessenen und simulierten Daten

Wie in Abbildung 5.6 zu sehen zeigt das Modell eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung.

## 6. Ergebnisse Gesamtprojekt

In Summe wurde die Steigerung der Energiedichte der erarbeiteten DSK mit Standardelektrolyt um 70 bis 80% erreicht. Wesentliche Anteile daran hatten die Erhöhung der Kapazitätsausbeute des entwickelten Elektrodenkonzepts (ca. 30%), die Verringerung der Separatordicke bei Erhaltung einer sehr hohen Porosität (ca. 4%) als auch die Steigerung der anwenderspezifischen Zellspannung um mind. 0,2V aufgrund der deutlich verbesserten Trockenbarkeit der Komponenten (ca. 28%).

Weitere Möglichkeiten einer Verbesserung hinsichtlich höheren Temperaturen und Zellspannungen erscheinen bei neuen Elektrolyten mit höheren Anteilen ionischer Flüssigkeiten gegeben, deren Verbesserungspotential zwar aufgezeigt, die jedoch im Verlauf des Projekts aufgrund der im Bauteil verbliebenen Feuchte nicht erfolgreich einsetzbar waren.

Ein sehr großes Potential für erhöhte Energiedichten konnte im Labormaßstab über das Konzept der Hybridkondensatoren bestätigt werden.

Des Weiteren konnte die Erhöhung der Sicherheit des DSK durch höhere Temperaturstabilität unter Verwendung des neuen beschichteten Vliesseparators gezeigt werden. Durch Fehlfunktion bedingte Übertemperaturen im Bauteil führen nicht mehr zur direkten Energievernichtung im Kondensator, da der Separator weder sofort aufschmilzt noch anderweitig durchbricht.

Diese Verbesserungen fließen direkt ein in neuere Aufbauten zur Energierückgewinnung für schwere Fahrzeuge, die im Projekt aufgezeigt und gleichzeitig am Markt in Prototypen verwertet werden konnten. So erspart alleine die Anhebung der mittleren Zellspannung um 0,2V einen Zellaufwand von ca 7% (Zellenanzahl, verringerte Verschaltung und Überwachung)

## 7. Verwertungsplan

Das Projekt ermöglichte der RWTH Aachen einen Ausbau der Kompetenzen im Bereich SuperCaps, insbesondere der Lebensdauercharakterisierung, der Diagnostik und der Modellierung. Dadurch werden wir in der Zukunft verstärkt Industrieunternehmen bei der Entwicklung und Erforschung von Mobilitätsanwendungen mit SuperCaps unterstützen können. Dies sichert langfristig einerseits wenigstens zwei Arbeitsplätze von qualifizierten Ingenieuren in der Arbeitsgruppe und andererseits ermöglicht es uns die Ausbildung von Ingenieuren und Doktoranden an aktuellen Themen der Energiespeicherung. Zielgruppe sind dabei nicht nur Automobilhersteller sondern insbesondere KMU in vielen verschiedenen Geschäftsbereichen. Dazu gehören u.a. Hersteller von Bussen und Bahnen, Baugeräten, Hebevorrichtungen und sicheren Stromversorgungen. Durch die Erkenntnisse dieses Projektes wird es uns möglich, diese verschiedenen Anwendungsbereiche kompetent zu bearbeiten und damit einen breiten Kundenkreis zu erschließen. Für die Zukunft sind weitere Projekte im Bereich Supercaps mit Partnern aus der deutschen Industrie in Planung. Weiterhin sind verschiedene Anträge für Projekte mit öffentlicher Förderung in Bearbeitung.

Es wurden keine Erfindungen gemacht.

## 8. Bekannt gewordene Fortschritte bei anderen Stellen

Bei den Alterungstests sind keine durchgreifenden Fortschritte anderer Stellen und Forschungsverbände zu nennen, die eine Anpassung des Vorhabens erforderten. Während der Projektlaufzeit sind Paper von Kötz et al. [12] und von Ruch et al. [13] zu kalendarischen Alterungstests an kommerziellen Zellen. Weingarth et al. untersuchten, ob man besser mittels Zyklentests oder mittels Konstant-Spannungstests bzw. kalendarischen Alterungstests die Stabilität von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren untersuchen kann [19]. Auf dem Gebiet der Modellbildung und thermischen Vermessung sind den Autoren keine weiteren Fortschritte bekannt geworden.

## 9. Veröffentlichungen

- 20.03.2012

ISEA

J. Drillkens, Y. Yurdagel, J. Zhang, J. Kowal, D. U. Sauer

Investigation of Cyclic Ageing of Electrochemical Double Layer Capacitors

Power our Future, 1st International Forum on Progress and Trends in Battery and Capacitor Technologies, Vitoria-Gasteiz, Spanien

- 04.02.2013

ISEA

J. Drillkens, T. Thien, D. Hangué, J. Kowal, D. U. Sauer

Impedance-Based Electro-Thermal Model for Supercapacitor Modules for Optimum System Design and Lifetime Prediction

AABC 2013, Pasadena, CA, USA

## 10. Literatur

- [1] DIN IEC 62576, "Elektrische Doppelschichtkondensatoren für die Verwendung in Hybridelektrofahrzeugen – Prüfverfahren für die elektrischen Kennwerte"
- [2] IEC 62391-1:2006(E), "Fixed electric double-layer capacitors for use in electronic equipment – Part 1: Generic specification"
- [3] DIN EN 62391-1, „Elektrische Doppelschichtkondensatoren zur Verwendung in Geräten der Elektronik – Teil 1: Fachgrundnorm“
- [4] DIN EN 62391-2, „Elektrische Doppelschichtfestkondensatoren zur Verwendung in Geräten der Elektronik – Teil 2: Rahmenspezifikation: Elektrische Doppelschichtfestkondensatoren für Leistungsanwendungen“
- [5] DIN EN 62391-2-1, „Elektrische Doppelschichtfestkondensatoren zur Verwendung in Geräten der Elektronik – Teil 2-1: Vordruck für Bauartspezifikation: Elektrische Doppelschichtfestkondensatoren für Leistungsanwendungen“
- [6] O. Bohlen, J. Kowal, D. U. Sauer, "Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors, Part I. Experimental study and ageing model", *Journal of Power Sources*, vol. 172, n°1, pp. 468-475, October 2007.
- [7] O. Bohlen, J. Kowal, D. U. Sauer, "Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors, Part II. Lifetime simulation model for dynamic applications", *Journal of Power Sources*, vol. 173, n°1, pp. 626-632, November 2007
- [8] L. Zubieta, R. Bonert, "Characterization of Double-Layer Capacitors for Power Electronics Applications", *IEEE Transactions on Industry Applications* Vol. 36 No. 1, IEEE, 2000
- [9] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, S. Azzopardi, E. Woizard, "Characterization methods and modelling of ultracapacitors for use as peak power sources" *Journal of Power Sources* vol. 168, Elsevier, 2007, S. 553 – 560
- [10] J. Schiffer, D. Linzen, D. U. Sauer, "Heat generation in double layer capacitors", *J. Power Sources*, 160 (765-772) 2006
- [11] J. Drillkens, Y. Yurdagel, J. Kowal, D. U. Sauer, "Maximizing the lifetime of electrochemical double layer capacitors at given temperature conditions by optimized operating strategies", 4th European Symposium on Supercapacitors and Applications, ESSCAP, Bordeaux, Frankreich, 2010
- [12] R. Kötz, P.W. Ruch, D. Cericola, "Ageing and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests", *Journal of Power Sources*, 195, 923-928, 2010
- [13] P.W. Ruch, D. Cericola, A. Foelske-Schmitz, R. Kötz, A. Wokaun, "Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages", *Electrochimica Acta*, 55, 4412-4420, 2010
- [14] P.W. Ruch, D. Cericola, A. Foelske, R. Kötz, A. Wokaun, "A comparison of the aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile and propylene carbonate-based electrolytes at elevated voltages", *Electrochimica Acta*, 55, 2352-2357, 2010
- [15] P. Azaïs, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M.-A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, J.-P. Peres, C. Jehoulet, F. Béguin, " Causes of SuperCapacitors ageing in organic electrolyte" *Journal of Power Sources*, 171, 1046-1053, 2007
- [16] R. Kötz, M. Hahn, R. Gallay, „Temperature behavior and impedance fundamentals of SuperCapacitors“, *Journal of Power Sources*, 154, 550-555, 2006

- 
- [17] P. Kurzweil, M. Chwistek, "Electrochemical stability of organic electrolytes in SuperCapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products", *Journal of Power Sources*, 176, 555-567, 2008
- [18] M. Zhu, C.J. Weber, Y. Yang, M. Konuma, U. Starke, K. Kern, A.M. Bittner, „Chemical and electrochemical ageing of carbon materials in SuperCapacitor electrodes“, *Carbon*, 46, 1829-1840, 2008
- [19] D. Weingarth, A. Foelske-Schmitz, R. Kötz, „Cycle versus voltage hold e Which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors?“, *Journal of Power Sources*, 225, 84-88, 2013
- [20] J. Kowal, E. Avaroglu, F. Chamekh, A. Šenfělds, T. Thien, D. Wijaya, D. U. Sauer, "Detailed analysis of the self-discharge of supercapacitors", *Journal of Power Sources*, 196, 573-579, 2011
- [21] M. Kaus, J. Kowal, D.U. Sauer, "Modelling the effects of charge redistribution during self-discharge of SuperCapacitors", *Electrochim. Acta*, 55 (7516-7523) 2010