

MICHAEL WEISS

Impedanzgestützte Lebensdaueranalyse  
von Lithium-Ionen Batterien





Michael Weiss

**Impedanzgestützte Lebensdaueranalyse  
von Lithium-Ionen Batterien**

Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –  
Werkstoffe der Elektrotechnik  
Karlsruher Institut für Technologie

Band 40

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe  
erschienenen Bände finden Sie am Ende des Buchs.

# **Impedanzgestützte Lebensdaueranalyse von Lithium-Ionen Batterien**

von  
Michael Weiss

Karlsruher Institut für Technologie  
Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der Elektrotechnik

Impedanzgestützte Lebensdaueranalyse von Lithium-Ionen Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs  
von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Dipl.-Ing. Michael Weiss

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 2019  
Hauptreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée  
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel

#### Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark  
of Karlsruhe Institute of Technology.

Reprint using the book cover is not allowed.

[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed  
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License  
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons  
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2020 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2365-8029

ISBN 978-3-7315-0991-2

DOI 10.5445/KSP/1000099243







# Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Der erste und ganz besondere Dank gebührt an dieser Stelle Frau Professor Ellen Ivers-Tiffée für das entgegengebrachte Vertrauen, den fachlichen Gestaltungsfreiraum sowie auch das am Institut gebotene herausragende Arbeitsumfeld. Die gestellten Herausforderungen fachlicher als auch organisatorischer Natur haben mich in meiner beruflichen und persönlichen Entwicklung stets gefordert und gefördert.

Für das Interesse und die Übernahme des Korreferats möchte ich mich recht herzlich bei Herrn Professor Thomas Wetzel vom Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) am KIT bedanken. Schon während meiner Arbeit war der Kontakt im Rahmen der gemeinsam betreuten studentischen Arbeiten immer herzlich und offen. Ebenso gebührt ein Dankeschön den (ehemaligen) TVT-Mitarbeitern Sabine Paarmann und Daniel Werner für die gute Kooperation und die oftmals unterhaltsamen Konferenztreffen.

Ein besonderer Dank gilt auch meinem Arbeitsgruppenleiter Dr. André Weber für die vertrauensvolle Zusammenarbeit und die vielen fachlichen Anregungen und Diskussionen sowie Dr. Wolfgang Meneskloou und Dr. Stefan Wagner für das gute Miteinander bei vielen organisatorischen Belangen rund um den Institutsalltag.

Ebenso möchte ich mich bei meinen Kollegen und „Alt-Kollegen“ recht herzlich bedanken. Besonders erwähnt seien hier zum einen Dr. Jan-Philipp Schmidt und Dr. Jörg Illig, die als Betreuer meiner Studien- sowie Diplomarbeit mein Interesse am Themengebiet der Lithium-Ionen Batterien weckten und mir zu Beginn meiner Promotion mit Rat und Tat am Institut zur Seite standen. Zum anderen gilt mein besonderer Dank Dr. Christian Uhlmann, Dr. Philipp Braun und Michael Dippon. Mit ihnen teilte ich viele Jahre nicht nur das Büro, sondern auch sehr oft das Zimmer auf Dienstreisen. Neben vielen fruchtenden, aber auch kontroversen Diskussionen prägten die zahlreichen Erlebnisse auf Konferenzreisen das kollegiale und freundschaftliche Miteinander.

Wertvolle Unterstützung erfuhr ich während meiner Arbeit auch durch unseren Werkstattleiter Stefan Ziegler samt seinem Team, durch die Chemietechnikerin Sarah van den Hazel-Zemann, durch die beiden Elektrotechniker Torsten Johannsen und Christian Gabi sowie durch Andrea und Marika Schäfer im Sekretariat. Vielen Dank für die Hilfe und manchmal auch Mühen! Bei meinen Projektpartnern und hier besonders der BMW AG mit der damaligen Projektleiterin Dr. Verena Liebau bedanke ich mich ebenfalls für die stets vertrauensvolle Zusammenarbeit.

Weiterhin gilt mein Dank all meinen ehemaligen Studenten und studentischen Hilfskräften, die mit ihrem Einsatz wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle Leonie Tatzel, Bernd Freudenmann, Patrick Schmich, Mina Krompic und Johannes Bucher: euer unermüdliches Tun war Grundstein zahlreicher Ergebnisse dieser Arbeit. Vielen Dank für euer Engagement und eure Zuverlässigkeit!

Zu guter Letzt gebührt mein großer Dank meiner Familie: Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung während meines Studiums und dem steten Rückhalt und Zuspruch. Mein größter Dank gilt meiner Frau Verena für ihre einzigartige und bedingungslose Unterstützung sowie für ihr großes Verständnis während der letzten Jahre.

Michael Weiss  
Karlsruhe, im Oktober 2019

# Inhaltsverzeichnis

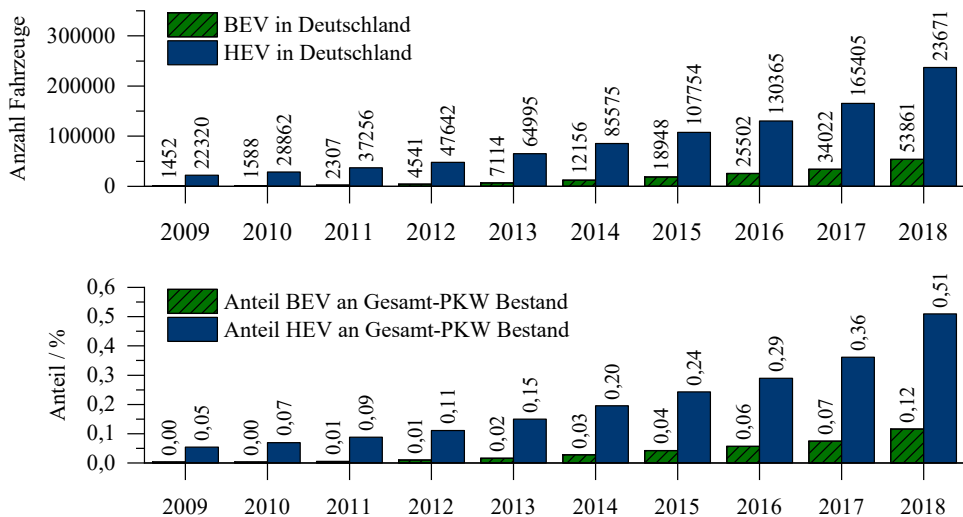
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Lithium-Ionen Batterien	7
2.1.1	Funktionsprinzip	8
2.1.2	Zellaufbau und Komponenten	9
2.1.3	Wichtige Kenngrößen	14
2.1.4	Leerlaufkennlinie	14
2.1.5	Verlustprozesse	15
2.1.6	Hochenergie- und Hochleistungszellen	16
2.1.7	Alterungsmechanismen	18
2.2	Charakterisierungsmethoden	22
2.2.1	Kennlinienanalyse	22
2.2.2	DC-Widerstand	23
2.2.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	23
2.2.4	Kramers-Kronig-Validitätstest	25
2.2.5	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT)	25
2.2.6	Zeitbereichsverfahren	28
2.2.7	Mikrostrukturanalyse	29
2.3	Modellierung	32
2.3.1	Complex Nonlinear Least Square Fit (CNLS-Fit)	33
2.3.2	Basis-Elemente	34
2.3.3	Kettenleiter-Modelle	37
2.4	Alterungsstudien	40
<b>3</b>	<b>Experimentell</b>	<b>43</b>
3.1	Kommerzielle Zellen	43
3.2	Zellöffnung und Elektrodenpräparation	43
3.3	Experimentalzellen	45
3.3.1	Zellgehäuse	46
3.3.2	Zellkonfigurationen	48
3.3.3	Herstellung von Referenzelektroden	49
3.4	Messtechnik	51

3.4.1	Messstand zur elektrochemischen Charakterisierung . . . . .	51
3.4.2	Alterungsmessstand . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion . . . . .</b>	<b>55</b>
4.1	Begin of Life-Charakterisierung und Modellentwicklung . . . . .	55
4.1.1	Durchgeführte Messungen und Untersuchungen . . . . .	55
4.1.2	Hochenergiezelle . . . . .	70
4.1.3	Hochleistungszelle . . . . .	93
4.1.4	Vergleich Hochenergie- und Hochleistungszelle . . . . .	112
4.2	Alterungsstudie . . . . .	118
4.2.1	Serienstreuung . . . . .	118
4.2.2	Messpläne und Charakterisierungsmethoden . . . . .	123
4.3	End of Life-Charakterisierung Hochenergiezelle . . . . .	126
4.3.1	Kapazitätsverlust . . . . .	127
4.3.2	Widerstandsveränderung . . . . .	137
4.4	End of Life-Charakterisierung Hochleistungszelle . . . . .	152
4.4.1	Kapazitätsverlust . . . . .	152
4.4.2	Widerstandsveränderung . . . . .	161
4.5	Korrelation Ergebnisse Hochenergie- und Hochleistungszelle . . . . .	173
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>179</b>
<b>A</b>	<b>Anhang . . . . .</b>	<b>185</b>
A.1	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	185
A.2	Symbolverzeichnis . . . . .	186
A.3	Betreute studentische Arbeiten . . . . .	187
A.4	Veröffentlichungen . . . . .	188
A.5	Tagungsbeiträge . . . . .	189
A.6	Zelldatenbank . . . . .	193
	<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>197</b>

# 1. Einleitung

Schon Alexander von Humboldt vermutete zu Beginn des 19. Jahrhunderts, dass es einen von Menschen gemachten Klimawandel gibt [Wul16]. Heute, 200 Jahre später, ist der Umgang mit diesem Wissen äußerst ambivalent: Einerseits haben 195 Staaten das Klimaabkommen aus Paris vom 12. Dezember 2015 anerkannt. Dessen Ziel ist es, die Erderwärmung auf deutlich unter 2 °C gegenüber der vorindustriellen Zeit zu begrenzen, woraus sich eine Obergrenze von CO<sub>2</sub> Emissionen ergibt, die weltweit freigesetzt werden dürfen. [UNF15] Andererseits ist Deutschland weit davon entfernt, die gesetzten Klimaziele zu erreichen. [Gai17] Eine wichtige Ursache hierfür ist der Straßenverkehr, welcher in Deutschland rund 20 % der Gesamt-CO<sub>2</sub>-Emission verursacht. [Umw18] Eine Schlüsselrolle zur Senkung der lokalen CO<sub>2</sub>-Emissionen spielen alternative Antriebe, voran das batteriebetriebene Fahrzeug BEV (von engl. battery electric vehicle) oder auch das hybridelektrische Fahrzeug HEV (von engl. hybrid electrical vehicle), kurz Hybrid. Die Verwendung der Lithium-Ionen Technologie ermöglicht aufgrund der Bereitstellung hoher Energie- und Leistungsdichte die breite Kommerzialisierung dieser umweltschonenden Antriebstechnik. Zwar ist ein Elektroauto nur so sauber, wie sein Strom mit dem es fährt, jedoch emittiert es bereits mit dem jetzigen Strommix in Deutschland weniger als ein vergleichbares Verbrennerfahrzeug. [Bun] So gab die Bundesregierung im Jahr 2010 das Ziel von einer Million zugelassenen Elektrofahrzeugen bis 2020 aus. Anhand Abbildung 1.1 ist allerdings ersichtlich, dass trotz starker Zuwächse in den letzten Jahren das Ziel bei weitem nicht erreicht werden kann. Die Zahlen von 53.861 BEVs und 236.710 HEVs in 2018 stellen in Bezug auf den Gesamt-PKW-Bestand von rund 46 Million Fahrzeugen in Deutschland somit auch nur einen Anteil von 0,12 % bzw. 0,50 % dar. [Kra18] So sind Elektrofahrzeuge trotz staatlicher Förderung immer noch unattraktiv. Gründe hierfür sind - ungeachtet der Subventionen - der hohe Anschaffungspreis, die relativ geringe Reichweite, die langen Ladezeiten sowieso die Lebensdauer der verbauten Batterie. Seitens der Automobilhersteller gibt es unterschiedliche Strategien das Thema *Haltbarkeit* gegenüber dem Kunden darzustellen. Bei einem Teil der Hersteller erwirbt man ausschließlich das Fahrzeug ohne Batterie und kann diese entsprechend seiner Fahrleistung zum Fahrzeug dazu mieten. Die Raten liegen je nach Fahrzeug, Fahrleistung und Laufzeit der Miete im Bereich von 50 bis 200 € pro Monat (Beispiel Renault [Ren18]). Sollte in diesem Falle die Batterie im Mietzeitraum ermüden, übernimmt der Vertragspartner deren kostenlosen Austausch. Alternativ dazu werden auch Fahrzeuge samt Batterie vertrieben. Der Kaufpreis ist dann entsprechend höher, je nach Fahrzeugtyp kann man allein für die Batterie von Mehrkosten in Höhe von 5.000 bis 10.000 € ausgehen. Hierfür übernimmt der Hersteller dann eine Garantie für einen definierten Zeitraum und/oder Laufleistung. BMW übernimmt beispielsweise Garantiezeiten von 8 Jahren bzw. 100.000 km [BMW], was einer jährlichen Laufleistung von 12.500 km

entspricht und sogar unter der in Deutschland statistisch ermittelten durchschnittlichen Jahresfahrleistung von 13.922 km liegt. [Kra] Solche *Einschränkungen* lassen das Elektrofahrzeug gegenüber einem klassischen Verbrennerfahrzeug natürlich deutlich unpraktikabler erscheinen. Das Thema Lebensdauer spielt also nicht nur für die Nützlichkeit der Fahrzeuge, sondern auch für die Wirtschaftlichkeit aus Sicht der Automobilhersteller eine wichtige Rolle. Auf dem Weg zur Verlängerung der Lebenszeit einer Batterie ist allerdings ein grundlegendes Verständnis aller auftretenden Alterungsphänomene und deren Auswirkungen nötig. Spricht man im allgemeinen Sprachgebrauch von einer ermüdeten Batterie, so gilt es wissenschaftlich die Degradation in Hinblick auf Energieverlust und Leistungsverlust zu unterscheiden. So führt ein Kapazitätsverlust der Batterie zu einem verminderten Energieinhalt, wodurch sich beispielsweise beim Elektrofahrzeug eine reduzierte Reichweite ergibt. Hingegen sorgt ein Anstieg des Batterie-Innenwiderstands zu einer Reduktion der Leistung, was sich in einer verminderten Beschleunigungsfähigkeit äußert. Erst wenn die zugrundeliegenden Degradationsmechanismen identifiziert und deren Auswirkungen bestimmt werden können, ist es in einem zweiten Schritt möglich, Abhängigkeiten von den verwendeten Batteriematerialien, dem angewandten Batterie- und Elektrodendesign, den Belastungsprofilen sowie den Umgebungseinflüssen zu ermitteln. Das hieraus gewonnene Wissen kann in die Entwicklung neuer Zellgenerationen und -materialien, aber auch in die Auslegung von Betriebsstrategien zur Erhöhung der Batterielebensdauer einfließen.



**Abbildung 1.1:** Anzahl (oben) und Anteil (unten) von batteriebetriebenen Fahrzeugen (BEV) und hybridelektrischen Fahrzeugen (HEV) in Deutschland von 2009 bis 2018. [Kra 18]

## Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist die Identifikation und Quantifizierung der Degradationsanteile, die für die Abnahme von Energie- und Leistungsdichte einer Batterie bei kalendarischer und zyklischer Belastung verantwortlich sind. Im Speziellen soll dies vergleichend an Zellen vom Typ Hochenergie (HE) sowie Hochleistung (HL) erfolgen. Beide Zelltypen besitzen die gleiche nominelle Zellchemie, unterscheiden sich aber maßgeblich im Elektrodendesign. Auftretende Differenzen in der Degradationsintensität lassen sich somit nur durch geometrische und mikrostrukturelle Unterschiede in den Zellen erklären. Dieser Ansatz ist im Vergleich zu den zahlreichen Arbeiten in der Literatur neuartig. Der Fokus von Lebensdaueranalysen liegt zumeist auf der Elektrodenchemie wie bspw. in [Agu13][Kas12][Buc15], der Einfluss des Elektroden- bzw. Zelldesigns bleibt hierbei gänzlich unerwähnt. Wie sich die Mikrostruktur einer Elektrode auf die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften auswirkt, wurde in vorangegangenen Dissertationen des IAM-WET untersucht. So zeigte Illig in [Ill15], dass die korrekte Quantifizierung der Verlustprozesse einer porösen Graphitanode nur mittels Kettenleitermodell und den hierfür notwendigen zugehörigen Mikrostrukturparametern gelingt. Costard erarbeitete in [Cos18], wie sich die Mikrostruktureigenschaften und die Schichtdicke auf das Impedanzverhalten von porösen NMC-Kathoden auswirken. Auch hier war es nur mittels der Kombination aus Impedanzmessungen und Mikrostrukturanalyse möglich, die materialspezifischen Widerstandswerte zu ermitteln, womit erstmals ein Vergleich verschiedener Elektroden unabhängig ihres Designs durchführbar war. Schönleber diskutierte in [Sch17b] den Einfluss der porösen Mikrostruktur auf die Transportvorgänge im Elektrolyten. So kommt es – bedingt durch geringe Porositäten und höheren Schichtdicken – zu verstärkten Verlusten aufgrund der Elektrolytkonzentrationspolarisation bzw. Elektrolytdiffusion. Dies kann unter Belastung zu einer kompletten Elektrolytverarmung in Bereichen der Elektrode führen, wodurch maßgeblich die Performance der Elektrode beeinflusst wird. Basierend auf diesen Erkenntnissen sollen die Charakterisierungsmethoden so gewählt werden, dass zum einen eine Korrelation zwischen Alterungsintensität und Mikrostruktureigenschaften hergestellt werden kann, zum anderen aber auch Degradationsmechanismen identifiziert werden können, welche unbeeinflusst vom Elektrodendesign auftreten. Zur Analyse der Kapazitätsabnahme soll mittels Kennlinienfitverfahren zwischen dem Verlust von Aktivmasse zu aktivem Lithium unterschieden werden. Die hierzu notwendigen Elektrodennennlinien müssen mit Experimentalzellmessungen ermittelt werden, was eine schadensfreie Extraktion und Präparation der Elektroden zur Verwendung in Experimentalzellen voraussetzt. Die nötigen Schritte zur reproduzierbaren Durchführung dieser Arbeiten müssen für die beiden Zelltypen aufgestellt werden. Die Innenwiderstandsveränderung soll aus einer Kombination aus Impedanz- und Zeitbereichsmessungen untersucht werden. Ziel soll die Quantifizierung aller auftretenden Verlustprozesse und deren Veränderung im Zuge der Alterung sein. Dies ist gegenüber den Arbeiten aus der Literatur ein weiteres Unterscheidungsmerkmal. Wird in vielen Arbeiten nur der Gleichstromwiderstand [Wan11][Eck14] oder bei Impedanzspektren nur die Änderung des ohm'schen Widerstandes bzw. des Polarisationsanteils untersucht [Zha07][Kas12], soll in dieser Arbeit mittels physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodellen eine exakte Quantifizierung aller Impedanzanteile vorgenommen werden. Hierzu ist zuerst ein umfassendes

Verständnis der Zellimpedanz notwendig. Die Identifikation der Verlustprozesse soll ebenfalls mittels Experimentalzellen erfolgen, jedoch soll anstelle einer Messung gegen eine instabile Lithiumgegenelektrode der wesentlich zuverlässigere 3-Elektrodenaufbau verwendet werden. Die hierfür notwendige Referenzelektrode soll entsprechend [End12b] als beschichtetes Netz eingesetzt werden, wobei die gewünschte Genauigkeit und Reproduzierbarkeit zunächst die Erarbeitung reproduzierbarer Herstellungstechniken notwendig macht. Die mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) identifizierte Verlustprozesse sollen im Anschluss auf Basis der Vollzellimpedanzen mit physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodellen quantifiziert werden. Wie zuvor diskutiert, ist die Einbeziehung der Mikrostrukturparameter der Elektroden und die Verwendung geeigneter Kettenleitermodelle hierzu unerlässlich. So müssen zum einen im Zuge einer 3D-Mikrostrukturekonstruktion der entnommenen Elektroden die relevanten Parameter (Phasenanteile, Tortuositäten, aktive Oberflächen) ermittelt, zum anderen muss eine geeignete Modellstruktur entwickelt werden. Werden in der Literatur oftmals Standardzellmodelle zur Beschreibung der Impedanzen verwendet [And11][Han13], soll in dieser Arbeit erstmals eine Vollzelle aus der Summe je eines Kettenleitermodells für die Anode und Kathode beschrieben werden. Zur sicheren und stabilen Quantifizierung soll die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) [Sch02] unterstützend eingesetzt werden. Hiermit können die Zeitkonstanten der verschiedenen Prozesse sicher getrennt werden, wodurch es zu keinen Fehlzuordnungen kommt. Nach Abschluss dieser umfangreichen Charakterisierungen der Zellen im Neuzustand sollen diese mit unterschiedlichen Belastungsprofilen gealtert werden. Da zu Beginn der Arbeit kein kommerzielles Messsystem verfügbar ist, welches die automatisierte Durchführung von Langzeitmessungen in großer Anzahl in Kombination mit Impedanzmessungen als Charakterisierungsmethode ermöglicht, muss ein entsprechender Messstand hierzu entwickelt werden. Neben der automatisierten Steuerung und Datenverarbeitung aller Alterungsdaten, liegt der Fokus auf einer sicheren und reproduzierbaren Kontaktierung der Zellen am Messsystem. Die Alterungsstudie selbst umfasst sowohl die kalendarische, als auch die zyklische Alterung bei unterschiedlichen Stromstärken. Zusätzlich sollen alle Versuche bei unterschiedlichen Temperaturniveaus durchgeführt werden. Gegenüber klassischen kalendarischen Alterungsreihen wird die Lagerzeit an die der zyklischen Alterungsversuche angepasst. So lässt sich anschließend zwischen der Ermüdung aufgrund Lagerung und reiner Belastung trennen. Nach Abschluss der Alterungstests sollen auf Basis der analysierten Kapazitätsverluste und Widerstandsveränderungen die dominierenden Degradationsmechanismen identifiziert und darüber hinaus der Einfluss der spezifischen Mikrostrukturparameter von Kathode und Anode auf das Alterungsverhalten von Hochenergie- und Hochleistungszelle analysiert werden.

## Gliederung der Arbeit

Die Arbeit ist in fünf Kapitel unterteilt. Nach der Motivation und Zielsetzung folgt in Kapitel 2 das Funktionsprinzip der Lithium-Ionen Batterie, die darin eingesetzten Materialien und die vielfältigen Verfahren zur Kapazitäts- und Widerstandsanalyse. Darüber hinaus werden die für die Modellierung der Zellimpedanzen verwendeten Ersatzschaltbildelemente, der



Fitalgorithmus vorgestellt, sowie bisher bekannten Degradationsmechanismen und die dazugehörigen Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Kapitel 3 präsentiert alle durchgeführten Experimente zur Bestimmung der Kapazitätsabnahme und der Widerstandszunahme während kalendarischer und zyklischer Belastung. Nach der Vorstellung der beiden Zelltypen, einer Hochenergie- und Hochleistungszelle mit nominell gleichen Elektrodenmaterialien, werden Zellöffnung, Elektrodenextraktion und Experimentalzellaufbau erklärt und die während der Arbeit eingeführten Verbesserungen behandelt. Die elektrische Messtechnik, der Entwurf der verschiedenen Messprogramme und der eigenständig entwickelte, in den ersten zwei Jahren der Promotion aufgebaute rechnergesteuerte Alterungsmessplatz für 16 Zellen wird vorgestellt. Hiermit war es erstmals möglich, 16 unabhängige, frei definierbare Belastungsprofile mit Strömen bis 5 A in drei getrennten Temperaturniveaus samt zugehöriger Charakterisierung mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie vollautomatisch zu realisieren. Die so gewonnenen Erkenntnisse über die Änderung von Kapazität und Innenwiderstand bei kalendarischer und zyklischer Belastung werden durch eine dreidimensionale Mikrostrukturekonstruktion der beiden Kathoden und Anoden ergänzt. Die Mikrostrukturparameter Porosität und Tortuosität werden für die Parametrierung der Ersatzschaltbildmodelle für Hochenergie- und Hochleistungszelle benötigt, deren Aufstellung und Erweiterung in Kapitel 4 erklärt wird. Abschließend ist ein Vergleich der Ergebnisse der beiden Zelltypen im Neuzustand zu finden. Hieran schließt sich die eigentliche Alterungsstudie und deren Ergebnisse an. Dabei wird auf die Serienstreuung der Zellen und die Versuchspläne der zyklischen und kalendarischen Alterung eingegangen. Diese Versuchsreihen über jeweils 15 Wochen an 42 Zellen je Zelltyp ermöglichen die Identifikation und Quantifizierung der verschiedenen Alterungsvorgänge in beiden Zelltypen sowie einen Vergleich untereinander. Daraus werden Erkenntnisse der Wechselwirkung zwischen der Mikrostruktur der Elektroden und der Elektrolytverarmung bei hohen Stromraten auf den Kapazitätsverlust und die Innenwiderstandszunahme abgeleitet. Eine Zusammenfassung mit Ausblick schließt die Arbeit in Kapitel 5 ab.



## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel sind die Grundlagen für das Verständnis der weiteren Arbeit aufgeführt. Nach der Vorstellung des Funktionsprinzips einer Lithium-Ionen Batterie, sowie der darin enthaltenen Komponenten und Materialien wird auf die internen Verluste näher eingegangen.

Batterien gehören zu den elektrochemischen Energiewandlersystemen, welche die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie und umgekehrt ermöglichen. Da die chemische Energie dabei direkt in elektrische Energie umgewandelt wird, sind diese Systeme nicht an den Carnot-Wirkungsgrad gebunden. Hierdurch ergeben sich gegenüber konventionellen Verbrennungsmaschinen in Verbindung mit elektrischen Generatoren höhere Wirkungsgrade. Elektrochemische Energiewandler lassen sich in drei Gruppen einteilen:

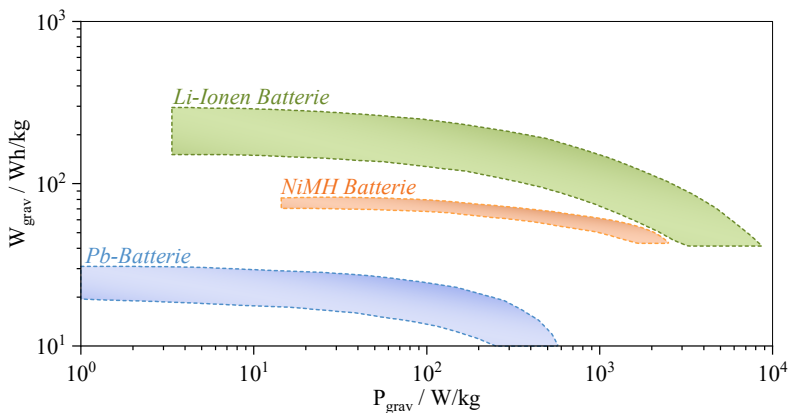
- Primärzellen: Die Energieumwandlung ist nicht reversibel, sie erfolgt nur in die Richtung chemische in elektrische Energie. Diese Gruppe wird typischerweise als Batterie bezeichnet.
- Sekundärzellen: Beim Entladen wird chemische in elektrische Energie umgewandelt. Durch Zuführen von elektrischer Energie wird dieser Prozess beim Laden umgekehrt und das System wird wieder in seinen ursprünglichen Zustand versetzt. Dieser Typ wird als sekundär Batterie oder auch als Akkumulator bezeichnet.
- Tertiärzellen: Tertiärzellen können dauerhaft betrieben werden. Da kontinuierlich Brennstoff zugeführt wird, ist kein Aufladen nötig. Brennstoffzellen sind ein beispielhafter Vertreter dieses Typs.

Die Begriffe *Zelle*, *Batterie* oder auch *Akkumulator* sind in der Literatur nicht klar definiert. In der vorliegenden Arbeiten werden *Lithium-Ionen Zelle* und *Lithium-Ionen Batterie* gleichbedeutend verwendet. Beides bezeichnet nach obiger Definition eine Lithium-Ionen Sekundärzelle.

### 2.1. Lithium-Ionen Batterien

Lithium-Ionen Batterien sind galvanische Elemente, die eine Speicherung von elektrischer Energie mit hohem Wirkungsgrad und hoher Energiedichte ermöglichen. Es handelt sich um sekundäre Zellen, da die Zellreaktionen, die das Speichern der Ladung ermöglichen, voll reversibel sind. Im Vergleich zu primären Zellen kann die gespeicherte Energie damit mehrfach entnommen und wieder gespeichert werden. Gegenüber anderen Batterietypen haben Lithium-Ionen-Zellen

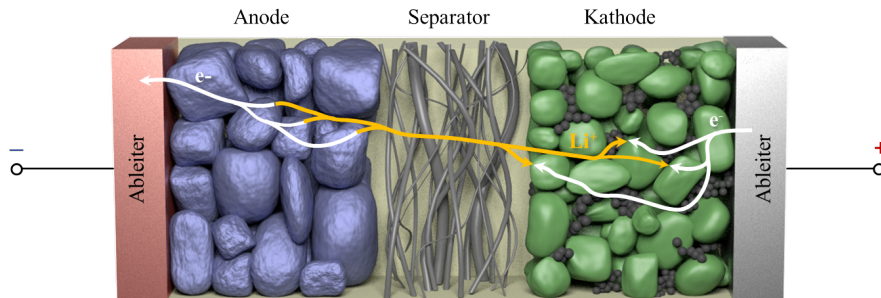
zwei entscheidende Vorteile: Die chemische Energie wird durch Interkalation von Lithium-Ionen in den beiden Elektroden der Zelle gespeichert. Lithium als ladungstragendes Element in der Zelle weist unter allen Elementen das niedrigste Redoxpotential und die geringste molare Masse auf, was Zellen mit hoher spezifischer Energie ermöglicht. Die Monovalenz des Lithium-Ions begünstigt dabei dessen Diffusionseigenschaften und ermöglicht hohe spezifische Leistungsdichten. Im Ragone-Diagramm in Abbildung 2.1, in dem die spezifische Energiedichte verschiedener Batterietypen gegenüber der Leistungsdichte aufgetragen ist, zeigen die Lithium-Ionen-Batterien sowohl in Energiedichte als auch Leistungsdichte höhere Werte als alle anderen Batterietypen. Gleichzeitig können Lithium-Ionen-Batterien auf hohe Leistung (Hochleistungszellen) oder auf möglichst hohe Energiedichte (Hochenergiezelle) ausgelegt werden und so bereits heute viele Anforderungen elektrischer Systeme abdecken.



**Abbildung 2.1:** Ragone-Diagramm zum Vergleich der Energie- und Leistungsdichte unterschiedlicher Batterietypen. In blau ist die Blei-Säure Batterie zu sehen, orange kennzeichnet die Nickel-Metallhydrid Batterien, in grün ist der Bereich der Flüssigelektrolyt-Lithium-Ionen Batterien dargestellt. [Bra19]

### 2.1.1. Funktionsprinzip

In Abbildung 2.2 ist der typische Aufbau und die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle dargestellt. Die Grundeinheit besteht aus einer positiven Elektrode – der Kathode – und einer negativen Elektrode – der Anode. Dazwischen befindet sich der Separator, der die beiden Elektroden voneinander isoliert und im gesamten Porenraum der Zelle der ionenleitende Elektrolyt. Die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie beim Entladen der Batterie erfolgt durch die räumlich getrennte Oxidation bzw. Reduktion von Lithium an der Anode bzw. Kathode. An der Anode diffundiert ein neutrales Lithium-Atom an die Oberfläche des Anodenmaterials. Dort wird es aufgespalten in ein Lithium-Ion ( $\text{Li}^+$ ) und ein Elektron ( $e^-$ ). Dieser Prozess heißt Ladungstransfer. Während das Lithium-Ion solvatisiert und durch den Elektrolyten Richtung Kathode transportiert wird, verlässt das Elektron über die Stromableiter die Batterie und wandert über den



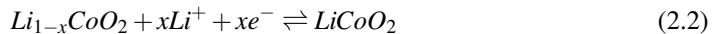
**Abbildung 2.2:** Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen Zelle. Graphik aus [End14b]. Neben den beiden Elektroden Kathode und Anode besteht die Zelle aus den zugehörigen Stromableitern, einem Separator und einem Flüssigelektrolyt, der den Porenraum beider Elektroden und des Separators ausfüllt.

äußeren Stromkreis ebenfalls in Richtung Kathode. An der Oberfläche des Aktivmaterials findet dann die Reduktion statt, das Lithium-Ion nimmt ein Elektron auf und wird als Lithium-Atom in das Wirtsgitter der Kathode eingebaut. Den Einbau bezeichnet man als Interkalation. Auf diese Weise wird Ladungsneutralität gewahrt. Der elektrische Verbraucher befindet sich im äußeren Stromkreis und wird durch die Batterie mit Energie versorgt. Für das Beispiel einer  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode und einer Graphit-Anode ( $\text{C}_6$ ) gelten für das Laden bzw. Entladen folgende Reaktionen:

Anodenreaktion:



Kathodenreaktion:



Gesamtreaktion:



## 2.1.2. Zellaufbau und Komponenten

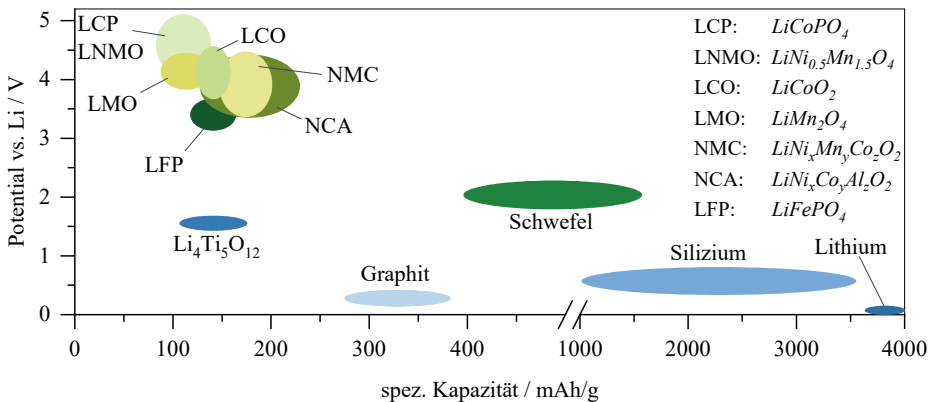
**Zellformate** Lithium-Ionen-Zellen sind in verschiedenen Zellformaten erhältlich. Die gängigen Typen sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Für einige dieser Gehäuseformen gibt es standardisierte Formate. So werden Rundzellen beispielsweise in der Größe 18650 oder 21700 hergestellt. Hierbei geben die ersten beiden Ziffern den Zelldurchmesser in Millimeter an, die beiden folgenden Ziffern die Länge der Zelle. Die Zelleinheit Kathode/Separator/Anode wird in diesen Zelltypen rund gewickelt eingebracht, das Zellgehäuse besteht aus Metall. In prismatischen Zellen wird die Zelleinheit entweder flach gewickelt oder in Form von Zellstapeln eingebracht. Für Anwendungen in der Elektromobilität gibt es nach DIN/VDA SPEC 91252 standardisierte Größen mit den Bezeichnungen HEV, PHEV1, PHEV2, BEV1 und BEV2 [DIN], die sich je nach

Einsatzzweck und Leistungsklasse in den Abmessungen unterscheiden. Diese prismatischen Zellgehäuse sind alle formstabil in Metall ausgeführt. Für die Pouchzelle sind hingegen keine Standards definiert. Aufgrund der flexiblen Außenhülle aus aluminiumbasierter Folie sind der Anwendung angepasste Zellformen leicht realisierbar. Die Zelleinheit ist entweder mäanderförmig Zellstapel ausgeführt.



**Abbildung 2.3:** Zellformate von Lithium-Ionen-Zellen, v.l.n.r.: Rundzelle, prismatische Zelle, Pouchzelle. [Sch13]

**Kathode** Für den Einsatz als Kathodenmaterial eignen sich Übergangsmetall-Verbindungen, die als Oxide oder Phosphate vorliegen. Typische Vertreter der Übergangsmetalloxide sind die Schichtoxide mit einer chemischen Formel  $\text{LiMO}_2$  (M = Kombination aus Co und/oder Ni und/oder Mn). Diese werden mit einem aus Kohlenstoff bestehenden Leitruß vermischt, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen. Das seit der ersten Kommerzialisierung der Lithium-Ionen-Batterie bekannteste Kathodenaktivmaterial ist Lithiumkobaltoxid  $\text{LiCoO}_2$ , kurz LCO, das eine zweidimensionale Interkalation von Lithium-Ionen senkrecht zur Stapelrichtung zwischen den Kobalt-Oktaederschichten in das Kristallgitter erlaubt. Bei der Deinterkalation der Lithium-Ionen aus dem Wirtsgitter können aus elektrochemischer Sicht nahezu alle Ionen ausgebaut werden, sodass die theoretische Kapazität des Materials 274 mAh/g beträgt. Wegen der Instabilität der lithiumarmen Phase ( $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ,  $x < 0,7$ ) kann die Vollzelle aber nur bis 4,2 V geladen werden. Die maximale reversible spezifische Kapazität wird dadurch auf etwa 150 mAh/g begrenzt. Im Hinblick auf Sicherheit und Stabilität weist LCO deutliche Schwächen auf [6] und das in der Verbindung benötigte Kobalt ist – durch seine Seltenheit bedingt - teuer. Substituiert man das Kobalt im LCO durch Nickel, ergibt sich das Kathodenaktivmaterial Lithiumnickeloxid  $\text{LiNiO}_2$ , kurz LNO, mit einer spezifische Kapazität von 200 mAh/g. Durch die ähnlichen Ionenradien von Nickel und Lithium kommt es schon bei der Herstellung von LNO zu Fehlanordnungen und Nickelionen auf Lithiumpositionen, was zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust führt. Wird das Nickel in LNO bis zu einem Anteil von 20 % durch Kobalt ersetzt werden, ergibt sich eine Verminderung von Mischbesetzungen auf den Lithiumpositionen und darüber hinaus wird die Ionenleitfähigkeit des Aktivmaterials erhöht. Weiterhin führt der Einbau von Aluminium auf den Übergangsmetallplätzen zu einer weiteren Steigerung von Sicherheit und Stabilität. Die resultierende Verbindung ist Nickel-Kobalt-Aluminium  $\text{LiNi}_x\text{Co}_x\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ , kurz NCA. In kommerziellen Zellen wird bisher meist eine Stöchiometrie von  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  verwendet. NCA vereint eine hohe spezifische Kapazität von 185 mAh/g mit hoher Stabilität und Sicherheit. Der bekannteste Vertreter der Lithium-Metallphosphate ist das Lithiumeisenphosphat



**Abbildung 2.4:** Übersicht über die spezifischen Kapazitäten und Spannungslagen von Kathoden- (grün) und Anodenaktivmaterialien (blau). [Bra19]

$LiFePO_4$ , kurz LFP. Es besitzt eine hohe thermische Stabilität sowie eine nutzbare Kapazität von ca. 160 mAh/g. Vorteil dieses Aktivmaterials ist neben dem sehr guten Alterungs- und Sicherheitsverhalten auch der niedrige Preis. Demgegenüber steht die strukturbedingt schlechte elektrische und ionische Leitfähigkeit sowie die niedrige mittlere Spannung von 3,4 V. Eine Übersicht über die spezifischen Kapazitäten und die mittlere Spannungslage der genannten sowie noch weiterer möglicher Aktivmaterialien ist in Abbildung 2.4 gegeben. Darüber hinaus gibt es verschiedene Mischsysteme, sogenannte Blends, mit welchen versucht wird, die Vorteile einzelner Materialien und Stoffsysteme möglichst gut miteinander zu kombinieren. [Kor13][Dan11]

**Anode** Das ideale Anodenmaterial ist metallisches Lithium, da es die größtmögliche spezifische Kapazität von 3860 mAh/g besitzt. Durch das zugleich niedrigste Anodenpotential ermöglicht es die größten Energiedichten. Aus Sicherheitsgründen wird es in kommerziellen Zellen allerdings nicht verwendet. Durch unregelmäßiges Abscheiden von Lithium auf der Anodenoberfläche während des Ladens kann es zu Dendritenbildung und -wachstum und im schlimmsten Fall zum Durchdringen des Separators und damit zum Kurzschluss der Zelle kommen. Zudem ist reines Lithium als Alkalimetall sehr reaktiv und reagiert stark exotherm mit Sauerstoff und Wasser. Lithium wird daher lediglich in Primärzellen oder in Experimentalzellen eingesetzt. Bei kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen wird sehr häufig kristalliner Kohlenstoff  $C_6$  als Anodeninterkalationsmaterial eingesetzt. Die elektrochemische Interkalation von nicht solvatisiertem Lithium in Graphit findet in einem Potentialfenster von 0 bis 0,8 V gegenüber Lithium statt. Beim Einbau der Lithium-Ionen in das Graphitgitter folgt das Potential des Graphits gegenüber Lithium einem deutlich ausgeprägten Stufenverlauf (Stages), wie in Abbildung 2.5 dargestellt. Durch die Interkalation verändert das Graphit-Gitter seine Struktur von einer hexagonalen Struktur (ABABAB) über eine rhomboedrische (ABCABC) in eine Graphenstruktur (AAAAAA), wobei sich der Gitterabstand verändert und das Volumen zunimmt. Da

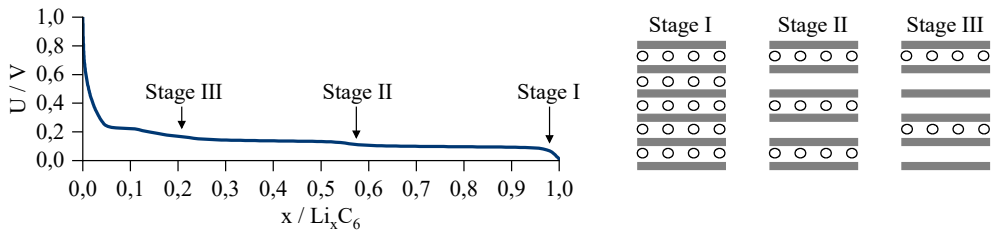


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Graphit-Staging bei Graphitanoden. [III14]

das Lithium-Ion in der Mitte der  $C_6$ -Ringe zwischen zwei Graphenschichten platziert wird, ist die spezifische Kapazität des Graphits durch die Anzahl der verfügbaren Graphenschichten bestimmt. Bei gut strukturierten Naturgraphiten ist damit die theoretische spezifische Kapazität von 372 mAh/g erreichbar.

**Solid Electrolyte Interface (SEI)** Aufgrund des niedrigen Potentialbereiches des Graphits wird bereits während der Formierung der Zelle das Stabilitätsfenster des Elektrolyten unterschritten. Es kommt zu einer chemischen Zersetzungsreaktion des Elektrolyten an der Anodenoberfläche. Im Elektrolyten solvatisierte Lithium-Ionen migrieren an die Anode und werden in die Graphitschichten interkaliert. Unter Zersetzung der Lösungsmittelbestandteile des Elektrolyten wird eine Lithium-Ionen permeable, desolvatisierende und passivierende Deckschicht auf der Anodenoberfläche gebildet, die sogenannte Solid Electrolyte Interface (SEI). Die SEI besteht aus organischen und anorganischen Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und beeinflusst signifikant die Lebensdauer und Leistungsfähigkeit der Lithium-Ionen-Zelle. Die Hauptfunktion der SEI ist die Desolvatisierung des an der Anode ankommenden Lithium-Ions und die Passivierung der Graphitoberfläche. In organischen Lösungsmitteln wandern die Lithium-Ionen nicht als reine Ionen durch den Elektrolyten, sondern als komplexe Kation-Lösungsmittel-Adukte. Eine Solvathülle schirmt dabei die Ladung des Lithium-Ions bei der Migration durch den Elektrolyten ab. Sobald das Ion mit seiner Solvathülle an der Anode auftrifft, werden aufgrund der stark reduzierenden Bedingungen um die Anode die Lösungsmittelbestandteile dieser Hülle zersetzt und bilden schwer lösliche Niederschläge auf der Anode. Die organischen Carbonate werden zu schwer löslichen Lithium-Alkylcarbonaten (z.B.  $Li[OC(O)OR]$ ) reduziert, aus denen die SEI-Schicht besteht. An den Stellen der Anodenoberfläche, wo sich die SEI bildet, wird die Oberfläche passiviert. Mit der Bildung der SEI ist auch immer der Verlust von zykliebarem Lithium verbunden, welches in den Reaktion umgesetzt und in der SEI gebunden wird. So kommt es nicht nur während der Formierung zu einem Lithiumverlust, auch während des Betriebs einer Zelle kann Lithium aufgrund SEI-Neu- und umbildung verbraucht werden, was in einem Kapazitätsverlust der Zelle resultiert. Ohne SEI würde es zu einer ungehemmten Interkalation der Lösungsmittelbestandteile und damit zu einem Aufweiten der Graphit-Anode beim Laden der Zelle führen. Die resultierende Volumenarbeit würde die Zelle mit wachsender Zyklenzahl mechanisch zerstören. Durch eine optimierte Lösungsmittelzusammensetzung, aber



auch durch ausgewählte Additive kann die Qualität der SEI und damit die Langzeitstabilität der Zelle verbessert werden. [Pie93][Jos06][Kor13]

**Cathode Electrolyte Interface (CEI)** Neben der SEI an der Anode, kommt es auch auf der Kathodenseite zu einer Deckschichtbildung, der so genannten Cathode Electrolyte Interface (CEI). Aufgrund des hohen Kathodenpotentials, kommt es zu einer oxidativen Zersetzung des Elektrolyten. Die Reaktionsprodukte lagern sich als passivierende Deckschicht analog zur SEI auf der Kathodenoberfläche ab. Im Vergleich zur SEI ist der Einfluss der CEI auf das Zellverhalten bzw. auf die -degradation deutlich geringer. Eine messtechnische Erfassung der CEI-Impedanz ist zum Zeitpunkt der Arbeit allerdings noch nicht möglich.

**Elektrolyt** Zur ionisch-leitfähigen Verbindung von Anode und Kathode der Lithium-Ionen-Zelle dient ein Flüssigelektrolyt. Anforderungen an den Elektrolyten sind eine hohe ionische Leitfähigkeit bei gleichzeitig möglichst geringer elektrischer Leitfähigkeit, damit der Lithium-Ionen-Transport innerhalb der Zelle möglich ist und die Selbstentladung der Zelle minimal bleibt. Die in Lithium-Ionen-Batterien üblicherweise eingesetzten Elektrolyten bestehen aus Leitsalzen, wie z.B.  $\text{LiPF}_6$ , die die ionische Leitfähigkeit gewährleisten und in einem stark polaren organischen Lösungsmittel gelöst sind. Typische Lösungsmittel sind hier Ethylencarbonat (EC) oder Propylencarbonat (PC). Zur Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit und zur Verringerung der Viskosität des Elektrolyten werden häufig weitere Lösungsmittel zugesetzt. In der Regel werden Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) oder Diethylcarbonat (DEC) bzw. eine Mischung dieser Zusätze verwendet. Die Verwendung bestimmter Lösungsmittelkombinationen zusammen mit weiteren Additiven hat starken Einfluss auf die Stabilität des Elektrolyten innerhalb der sehr reaktiven Milieus der Elektroden und damit direkt auf die Langzeitstabilität der Zelle.[Kor13][Dan11]

**Separator** Der Separator einer Lithium-Ionen-Zelle ist eine mechanisch stabile, flächige Zwischenschicht und dient zur Isolation der Anode gegenüber der Kathode, sodass diese nicht elektrisch leitend in Berührung kommen. Er verhindert damit einen Kurzschluss der Elektroden. Darüber hinaus ist es Aufgabe des Separators den Ionentransport innerhalb des Elektrolyten zu gewährleisten und unter den hoch reaktiven Bedingungen an den Elektrodenoberflächen in Kontakt mit den Elektrolytbestandteilen inert zu bleiben. Typischerweise ist der Separator als eine 15-40  $\mu\text{m}$  dicke, poröse Membran aus Polypropylen oder Polyethen ausgeführt. [Kor13]

**Stromableiter** Die Stromableiter einer Lithium-Ionen-Zelle haben die Aufgabe, die Aktivmaterialien im Zellinnern möglichst niederohmig leitend aus dem Zellgehäuse nach außen zu kontaktieren, wo die Last angeschlossen werden kann. Durch die an den beiden Elektroden vorherrschenden, unterschiedlichen Potentialniveaus muss bei der Wahl des Ableitermaterials darauf geachtet werden, dass dieses im Potential stabil bleibt. Da Aluminium auch bei den hohen Potentialen der positiven Elektrode inert ist, dient eine in der Regel 10-25  $\mu\text{m}$  dicke Aluminiumfolie

an der Kathode als Stromableiter. An der Anode wird das teurere Kupfer in gleicher Dimension als Stromableiter eingesetzt, da Aluminium an dieser Stelle unter den geringen Potentialen der Anode zur parasitären Bildung von Lithium-Aluminium-Legierungen neigt. [Kor13]

### 2.1.3. Wichtige Kenngrößen

**Nennkapazität  $C_{nenn}$**  Als Nennkapazität  $C_{nenn}$  ist die einer Zelle entnehmbare Ladungsmenge unter Nennbedingungen definiert. Die Nennbedingungen umfassen den Entladestrom, die Temperatur, die Spannungsgrenzen sowie das Ladeprotokoll mit den zugehörigen Parametern. Üblicherweise erfolgt die Ladung einer Zelle mit dem CC-CV-Verfahren (von engl.: constant current – constant voltage). Die Zelle wird hierbei mit einem definierten Konstantstrom bis zur oberen Spannungsgrenze geladen, hiernach wird diese Spannung in der Konstantspannungsphase gehalten. In dieser Zeit klingt der Ladestrom entsprechend den abklingenden Überspannungen exponentiell ab. Als Abbruchkriterium für diese Phase dient entweder die Zeit oder das Erreichen eines Stromwertes. Hiernach folgt die definierte Entladung bis zur unteren Spannungsgrenze zur Ermittlung der Nennkapazität. Diese wird in [Ah] angegeben und ist nicht mit einer physikalischen Kapazität mit der Einheit [F] vergleichbar.

**Ladezustand  $SoC$**  Der Ladezustand oder auch SoC (von engl: state of charge) bezeichnet das Verhältnis der noch aus einer Zelle entnehmbaren Ladungsmenge  $Q_{entnehmbar}$  zur Nennkapazität  $C_{nenn}$ . In der Praxis wird der Ladezustand oft prozentual angegeben.

$$SoC = \frac{Q_{entnehmbar}}{C_{nenn}} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

**C-Rate** Die C-Rate setzt einen an die Zelle angelegten Strom  $I_{Zelle}$  in Relation zur Nennkapazität  $C_{nenn}$ . Die Einheit der C-Rate ist somit [1/h]. Anhand der C-Rate können Belastungen von Zellen unterschiedlicher Nennkapazität miteinander verglichen werden.

$$C - Rate = \frac{I_{Zelle}}{C_{nenn}} \quad (2.5)$$

### 2.1.4. Leerlaufkennlinie

Die Leerlaufkennlinie, auch OCV-Kennlinie (von engl.: open circuit voltage) bezeichnet, gibt die Zellspannung in Abhängigkeit des Ladezustands in Ruhe, das heißt im unbelasteten Zustand, wieder. Die Zellspannung ergibt sich aus dem Potentialunterschied der beiden Elektroden und ist durch einen Minimalwert  $U_{min}$  und einen Maximalwert  $U_{max}$  begrenzt.

$$U_{Zelle}(SoC) = \Phi_{Kathode}(SoC) - \Phi_{Anode}(SoC) \quad (2.6)$$

Zur Aufzeichnung einer Leerlaufkennlinie kann eine stationäre oder quasi-stationäre Messung verwendet werden. Bei der stationären Messmethode wird der vollgeladenen Zelle schrittweise eine definierte, in der Regel sehr kleine Ladungsmenge entnommen. Der sich jeweils nach einer ausreichend langen Relaxationszeit einstellende Spannungswert ist der Leerlaufspannungswert zum zugehörigen Ladezustand. Je nach Wahl der entnommenen Ladungsmenge – und damit verbunden der Anzahl an Stützstellen über den kompletten SoC-Bereich – nimmt diese Messmethode sehr viel Zeit in Anspruch. In der Praxis wird deshalb üblicherweise die quasi-stationäre Messung verwendet, was einer Konstantstrommessung entspricht. Die Stromrate wird hinreichend klein gewählt, so dass Überspannungen – verursacht durch interne Verluste – vernachlässigt werden können. Gängige Ströme sind im Bereich von  $C/10$  bis  $C/40$ .

### 2.1.5. Verlustprozesse

Die Energie kann einer Batterie nicht verlustfrei zugeführt bzw. entnommen werden. Beim Laden und Entladen kommt es aufgrund der nicht-idealen Prozesse in der Batterie zur Umsetzung von Energie in Wärme. In der Zellspannung  $U_{Last}$  zeigt sich dieses Verhalten unter Last durch eine Verringerung im Entladefall und eine Erhöhung im Ladefall gegenüber der Leerlaufspannung. Diese Spannungsdifferenz wird als Überspannung  $\eta_{Last}$  bezeichnet.

$$\eta_{Last} = U_{OCV} - U_{Last} \quad (2.7)$$

Durch die Überspannung werden die Spannungsgrenzen der Zelle im Lastfall früher erreicht, was zusätzlich die entnehmbare bzw. zuführende Ladungsmenge begrenzt. Ursache hierfür sind zellinterne Verlustprozesse, die in ihrer Summe als Innenwiderstand  $R_i$  der Zelle bezeichnet werden. Nach [Ill14], [Sch17b] und [Sch17a] treten folgende Verlustprozesse in einer Zelle auf:

- **ohm'scher Verlust:** bedingt durch begrenzte Leitfähigkeiten der Ableiter, Elektroden sowie des Elektrolyten.
- **Kontaktwiderstand:** Verlust an den Kontaktstellen der Aktivmaterialpartikel untereinander und der Anbindung des Aktivmaterials an die Ableiter.
- **Ladungstransfer:** Verlustbehafteter Übergang der Lithium-Ionen vom Elektrolyten in das Aktivmaterial und umgekehrt.
- **SEI-Widerstand:** Verlust am Übergang er Lithium-Ionen vom Elektrolyten in die anodenseitige Deckschicht.
- **CEI-Widerstand:** Verlust am Übergang er Lithium-Ionen vom Elektrolyten in die kathodenseitige Deckschicht.
- **Elektrolytkonzentrationswiderstand:** verursacht durch Konzentrationsgradienten im Elektrolyten.

- **Elektrolytdiffusion:** verursacht durch zu langsamen Transport der Lithium-Ionen im Elektrolyten.
- **Festkörperdiffusion:** Verlust durch zu langsamen Transport der Lithium-Ionen im Aktivmaterial.

Je nach verwendeten Aktivmaterialien und Elektrodendesigns können einer oder mehrere Verlustprozesse vernachlässigbar sein oder aber auch den Innenwiderstand dominieren. Zur gezielten Unterscheidung, Identifikation und Quantifizierung der Prozesse kann man sich die unterschiedlichen Zeitkonstanten zu Nutze machen. Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Einteilung von auftretenden Verlustmechanismen hinsichtlich ihrer Zeitkonstanten bzw. Eigenfrequenzen. Zum Bereich Ladungstransport bei sehr hohen Frequenzen zählen die ohm'schen Verluste. Der Anteil der elektrochemischen Reaktionen im Frequenzbereich von einigen kHz bis wenigen Hz umfasst den Kontaktwiderstand, den Ladungstransfer, die beiden Deckschicht-Widerstände sowie den Elektrolytkonzentrationswiderstand. Die langsameren Diffusionsprozesse mit hohen Zeitkonstanten sind im Bereich mHz bis  $\mu$ Hz verortet. Je nach Ausprägung der einzelnen Verluste sowie Belastungsart und -dauer ergibt sich ein unterschiedliches Spannungsverhalten der Zelle. Identifizier- und messbar ist ein Teil dieser Prozesse mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (siehe Unterabschnitt 2.2.3) bzw. Zeitbereichsmessungen (siehe Unterabschnitt 2.2.6) und anschließender DRT-Analyse (siehe Unterabschnitt 2.2.5).

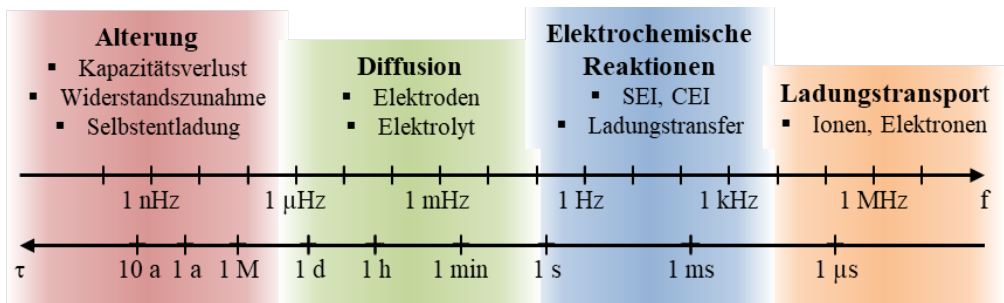


Abbildung 2.6: Verlustmechanismen einer Lithium-Ionen Batterie und deren Zeitkonstanten bzw. Eigenfrequenzen.

## 2.1.6. Hochenergie- und Hochleistungszellen

Batterien werden heutzutage in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt, die mitunter ganz verschiedene Anforderungen an diese stellen. Betrachtet man Batterien, die in Elektrofahrzeugen oder aber Laptops und Smartphones verwendet werden, so ist hier eine große Reichweite bzw. lange Laufzeit gefordert. Die Batterien müssen für diese Anwendungen also eine hohe Energie besitzen. Hingegen müssen Batterien in Hybridfahrzeugen oder aber auch in Powertools hohe Ströme liefern können. Hierfür muss neben einer ausreichenden Energie auch eine hohe Leistung verfügbar sein. Je nach Anwendung werden also Batterien verwendet, die die nötigen

Anforderungen erfüllen. Man unterscheidet diese nach Hochenergie- und Hochleistungszellen. Erreicht werden die jeweiligen Zelleigenschaften über die Auswahl geeigneter Aktivmaterialien, einer angepassten Elektrodenstruktur sowie einem optimierten Zelldesign. Da Hochenergiezellen eine lange Laufzeit aufweisen sollen, sind die anliegenden Ströme in der Regel sehr klein, wodurch sich automatisch geringe Überspannungen ergeben. Der Fokus liegt bei Hochenergiezellen also nicht auf der Innenwiderstandsoptimierung, sondern auf den Aktivmaterialien und der Mikrostruktur. Für eine hohe Energiedichte müssen Materialien ausgewählt werden, die über eine hohe spezifische Kapazität verfügen. Zudem muss die Materialkombination eine hohe Zellspannung ergeben.

$$W_{grav} = \frac{\int OCV - \sum R_i \cdot I dQ}{m_{Zelle}} \quad (2.8)$$

Die Elektroden selbst benötigen aufgrund der geringen Stromdichte nur eine sehr niedrige Porosität und einen geringen Anteil an Leitruß, wodurch sich automatisch ein hoher Anteil an Aktivmaterial ergibt. Des Weiteren können Aktivmaterialpartikel mit großen Durchmessern sowie hohe Schichtdicken verwendet werden. Bei den passiven Komponenten, welche das Zellgewicht zusätzlich erhöhen, kann vor allem bei den Stromableitern eingespart werden. Aufgrund der niedrigen Ströme können in diesen Zellen Ableitern mit geringer Dicke und somit geringem Gewicht verbaut werden. Für die Hochleistungszellen gilt es neben einer adäquaten Energie die Leistung der Zellen zu maximieren. Hierzu müssen die Überspannungen und somit die Innenwiderstandsanteile minimiert werden.

$$P_{grav} = \frac{\int OCV - \sum R_i \cdot I dQ}{t \cdot m_{Zelle}} \quad (2.9)$$

Realisiert wird dies zum einen durch Aktivmaterialien mit geringem spezifischem Ladungstransfer- und Diffusionswiderstand. Zum anderen werden Aktivmaterialpartikel mit geringem Durchmesser eingesetzt, wodurch sich einerseits die Diffusionswege verkürzen, andererseits die aktive Oberfläche erhöht wird. Um die Transportverluste im Elektrolyten zu verringern, wird die Leit-salzkonzentration sowie die Lösungsmittelzusammensetzung so gewählt, dass die maximale Leitfähigkeit im relevanten Temperaturbereich erzielt wird. Die effektive Leitfähigkeit in den Elektroden wird durch eine Erhöhung der Porosität vergrößert. Hierdurch gibt es weniger Umwege in den Elektroden und gleichzeitig entstehen mehr Kontaktstellen zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial. Zum Erreichen einer ausreichend hohen elektrischen Leitfähigkeit wird zusätzlich der Leitrußanteil in der Kathode erhöht und durch Kalandrieren der Elektrode ein besserer Kontakt der Aktivmaterialpartikel untereinander sowie zu den Ableitern hergestellt. Aufgrund der hieraus resultierenden höheren Stromdichten müssen allerdings die Ableiter dicker ausgeführt werden. Verglichen werden Zellen unterschiedlichen Typs, aber auch andere Energiespeicher im Ragone-Diagramm. Hier ist die Leistungsdichte über der Energiedichte aufgetragen. Je nach Energiespeicher- bzw. Zelleigenschaft sind sie in anderen Bereichen des Diagramms verortet.

## 2.1.7. Alterungsmechanismen

Bei Lithium-Ionen Batterien sind Alterungserscheinungen über die Lebensdauer unvermeidbar. Diese Degradation macht sich bemerkbar als:

- eine Abnahme der Kapazität und/oder
- eine Veränderung des Widerstandes.

Generell unterscheidet man zwischen der kalendarischen Alterung und der zyklischen Alterung. Kalendarische Alterung bedeutete eine Degradation der Zelle bei reiner Lagerung ohne elektrische Belastung. Haupteinflussfaktoren für diese Art der Alterung sind der SoC, bei dem die Zelle ruht und die Lagertemperatur. Zyklische Alterung oder auch Alterung unter Belastung bezeichnet die Degradation bei Strombelastung mit wechselnden Lade- und Entladeschritten. Hierbei spielen die Stromraten, mit denen die Zelle belastet wird, die Betriebstemperatur, aber auch die Entladetiefe, oft als DoD (von engl. depth of discharge) bezeichnet eine entscheidende Rolle. In der Literatur gibt es mittlerweile eine Vielzahl von Veröffentlichungen, die sich mit Alterungsmechanismen von Lithium-Ionen Batterien beschäftigen, beispielsweise: [Bro05], [Vet05], [Bar13], [Sch15b], [Lin15], [Kle17]. Im folgenden soll eine Übersicht über die dominierenden Mechanismen gegeben werden.

**Kapazitätsverlust** Verliert eine Lithium-Ionen-Batterie an Kapazität, gibt es mehrere mögliche Ursachen für diesen Mechanismus. Das in den aktiven Elektrodenmaterialien interkalierte Lithium wird beim Laden bzw. Entladen der Zelle in Form von Lithium-Ionen aus der jeweiligen Elektrode ausgebaut, migriert durch den Elektrolyten und wird an der anderen Elektrode ins Wirtsgitter eingebaut. Aufgrund des hoch reaktiven Zustands der Elektrodenoberflächen kommt es während dieser Vorgänge zu unerwünschten Nebenreaktionen. Diese sind von dem verwendeten Aktivmaterial, der Zusammensetzung des Elektrolyten und den bei der Herstellung verwendeten Elektrolytadditiven abhängig. Sie führen teilweise dazu, dass Lithium-Ionen in diesen Nebenreaktionen irreversibel gebunden werden und für die Zellreaktion nicht mehr zur Verfügung stehen. Die Kapazität der Vollzelle nimmt proportional zum passivierten Anteil an Lithium ab. Man bezeichnet diesen Mechanismus als Verlust von aktivem Lithium. Ein weiterer möglicher Wirkmechanismus, der zum Kapazitätsverlust der Zelle führt, ist der Verlust an Aktivmaterial der Elektroden. Mechanische Belastungen der Elektroden durch volumetrische Veränderungen der Aktivmaterialien beim Zyklieren können zu einer teilweisen Dekontaktierung führen. Auch irreversible Interkalation von Lithium-Ionen in den Wirtsgittern, die durch Fehlstellen verursacht wird, führen dazu, dass ein Teil des Aktivmaterials nicht mehr zur Verfügung steht. Als Folge nimmt die Zellkapazität ab. Dies wird als Verlust von Aktivmasse bezeichnet.

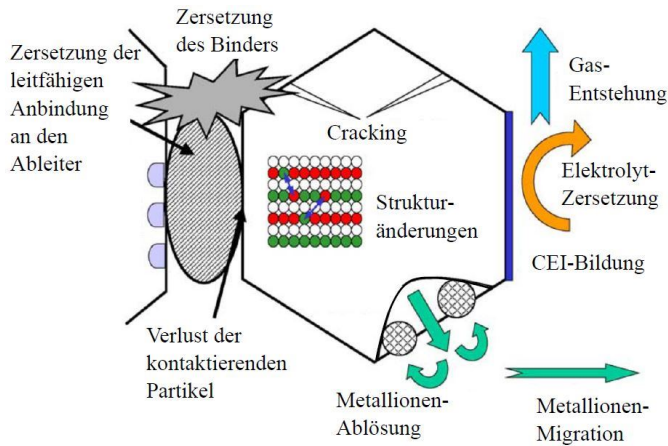
**Widerstandszunahme** Auch die Zunahme des Zellwiderstandes ist teilweise auf oberflächenstrukturelle Veränderungen durch Nebenreaktionen an den Aktivmaterialien zurückzuführen. Durch das hohe Potential zwischen den verwendeten Elektrodenmaterialien finden sich an den

aktiven Oberflächen der Elektroden Bereiche, in denen parasitäre Nebenreaktionen zur Bildung einer Passivierungsschicht führen. Auch wenn keine Lithium-Ionen bei der Reaktion verbraucht werden und die Zellkapazität konstant bleibt, können Elektrolytbestandteile irreversibel oxidiert oder reduziert werden und sich auf den Elektrodenoberflächen niedersetzen. Die Folge ist zum einen ein Anstieg der Ladungstransferwiderstände, zum anderen aber auch eine geringere Elektrolytleitfähigkeit in Folge der Zersetzung und somit höhere ohm'sche Verluste. Die meisten in der Zelle stattfindenden Nebenreaktionen besitzen eine deutliche Temperaturabhängigkeit, sodass die Degradation mit steigender Temperatur zunimmt. Weitere Degradationsmechanismen sind von der jeweiligen Elektrode oder den inaktiven Komponenten der Zelle abhängig und werden in der Literatur oft getrennt betrachtet.

**Inaktive Komponenten** Die Zersetzung des Flüssigelektrolyten ist ein nicht unwesentlicher Alterungsprozess in einer Lithium-Ionen Batterie. Beschleunigt wird dieser Prozess durch höhere Temperaturen und Zellspannungen. Hierbei führt die Zersetzung zu einer Veränderung der Viskosität und der Leitfähigkeit des Elektrolyten, was in einer Widerstandszunahme resultiert. Zudem kann sich der Binder in den Elektroden zersetzen, was den Verlust der mechanischen Stabilität bis hin zur Isolation ganzer Aktivmaterialpartikel oder -bereiche zur Folge hat. Dies kann sich in einem Anstieg des Kontaktwiderstandes, aber auch einem direkten Kapazitätsverlust bemerkbar machen.

**Kathode** Eine Übersicht über die grundsätzlichen Verlustprozesse von Schichtoxidkathoden wird in Abbildung 2.13 gegeben. Aufgrund der Vielzahl verschiedener Kathodenaktivmaterialien hängen die auftretenden Alterungsmechanismen erheblich von der Kathodenchemie ab. Eine Übersicht über die grundsätzlichen Degradationsprozesse an der Kathodenseite ist in Abbildung 2.7 nach [Vet05] gezeigt. Das hohe Potential der Kathode verursacht vor allem bei Zellspannungen im Bereich 4,20 V eine oxidative Zersetzung der Elektrolytbestandteile, was zur Ausbildung einer der SEI der Anode ähnlichen Deckschicht, der Cathode Electrolyte Interface (CEI), führt. Der Hauptanteil dieser Oberflächenschicht wird durch Oxidation des Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$  an der Kathodenoberfläche erzeugt. Im Vergleich zur SEI ist die CEI allerdings deutlich reversibler, erschwert allerdings dennoch den Lithium-Ionen Durchtritt, was die Impedanz der Kathode erhöht. Gleichzeitig entstehen bei der Bildung der CEI gasförmiges  $\text{CO}_2$  und Sauerstoffeierstellen an der Kathodenoberfläche, die Teile der Aktivmaterialoberfläche passivieren und die Kapazität der Kathode senken. [WM04][Lin15]

Neben der parasitären Oxidation von Elektrolytkomponenten an der Kathodenoberfläche induzieren auch strukturelle Spannungen im Kathoden-Schichtoxid Dekontaktierungen innerhalb der Kathodenstruktur und damit den Verlust von Aktivmaterial. Bei der Interkalation von Lithium kommt es wie bei der Anode zu anisotropen Volumenssprüngen im Aktivmaterial, die so auch kathodenseitig Cracking auslösen, die Leitfähigkeit des Aktivmaterials senken und durch Aktivmaterialdekontaktierung zu einem Kapazitätsverlust an der Kathode führen. Zudem bedingt das Cracking der Kathode eine Ablösung des Aktivmaterials vom Stromableiter und erhöht damit den Kontaktwiderstand.



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der wichtigsten Alterungsmechanismen der Kathode nach [Vet05].

Ein weiterer Degradationsmechanismus an der Kathode entsteht durch die Auslösung der Übergangsmetalle (Mn, Co, Ni, je nach Kathodenmaterial) in den Elektrolyt. Dieses Herauslösen der Metallionen wird durch Verunreinigungen weniger ppm Wasser in der Zelle und dessen Reaktion mit dem Leitsalz  $\text{LiPF}_6$  zu Fluorwasserstoff HF verursacht. Das Herauslösen der Metallionen führt hauptsächlich bei LMO-Kathoden zur Migration von  $\text{Mn}^{2+}$  und damit zum einen zu einem Aktivmaterial- und Kapazitätsverlust der Kathode, zum anderen zu einer sogenannten Crossover-Nebenreaktion. Das gelöste Metallion migriert durch seine Valenz durch den Elektrolyt zur Anode, sorgt für eine erhöhte Selbstentladung der Zelle und wird an der Anodenoberfläche abgelagert. An der Anode führen die Metallionen zu einer Impedanzerhöhung durch eine Verminderung der ionischen Leitfähigkeit der SEI.[Lux12]

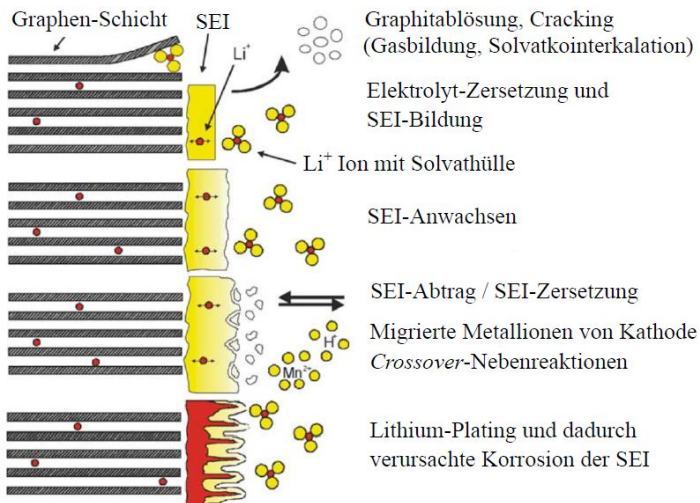
**Anode** Ein Degradationsschwerpunkt an der Anodenseite ist die SEI. Bei der Zellformierung und der SEI-Bildung wird zyklisches Lithium verbraucht. Nach dem vollständigen Aufbau der SEI ist die Anodenoberfläche gegenüber dem Elektrolyten passiviert und es kommt üblicherweise zu keinem weiteren Verbrauch an Lithium. Verschiedene in Abbildung 2.8 nach [Vet05] zusammengefasste Degradationsmechanismen führen jedoch zur Destabilisierung und teilweiser Neubildung der SEI unter dem zusätzlichen Konsum von zyklischem Lithium, wodurch die Kapazität der Zelle weiter abnimmt. Mögliche Ursachen für diese Entwicklung sind die volumetrischen Änderungen des Graphits bei der Zyklierung. Durch die Ausdehnung und Kontraktion des Anodenaktivmaterials wird die SEI belastet und durch sog. SEI-Cracking teilweise dekontaktiert. An Stellen, wo die SEI nur unzureichend ausgebildet ist, kann es zu einer Fremdinterkalation von solvatisierten Lithium-Ionen kommen, die ohne das Abstreifen ihrer Solvathülle teilweise irreversibel ins Wirtsgitter des Graphits eingebaut werden. Durch die Einlagerung der molekular deutlich größeren Solvathülle in die Graphitoberfläche kommt es zu einem Delaminieren der Graphenschichten und zu einem möglichen Abplatzen ganzer



Graphitebenen. Das dekontaktierte Aktivmaterial reduziert die Kapazität der Anode. Darüber hinaus können auch Elektrolytbestandteile, begünstigt durch hohe Zellpotentiale und hohe Temperaturen, mit der SEI reagieren. Neben einer SEI-Destabilisierung und einem SEI-Abtrag kann dann die Lithium-Ionen Permittivität der SEI geringer werden. Eine gehemmte Ionenleitfähigkeit führt dann zu einem Impedanzanstieg. [Agu13][Bar13][Vet05][Lin15]

Ein weiterer Degradationsmechanismus ist das Lithium-Plating. Bevorzugt bei niedrigen Temperaturen und gleichzeitig hohen Stromraten, wenn die Diffusion der Lithium-Ionen im Aktivmaterial durch den niedrigen Temperaturbereich gehemmt ist, kann es zur Abscheidung von metallischem Lithium an der Anodenoberfläche kommen. Das abgelagerte Lithium in der Plating-Schicht wird passiviert und steht der Zellreaktion der Batterie nicht mehr zur Verfügung, wodurch die Zellkapazität sinkt. Da ein Teil des Platings reversibel ist, bleiben an der Anodenoberfläche poröse Strukturen zurück, die erneut unpassiviertes Graphit freilegen und die Anbindung der Anode an die SEI verschlechtern sowie die Anodenimpedanz erhöhen. [Stu17][Pet15][Jag16]

Zuletzt darf auch die rein mechanische Degradation der Anode in dieser Zusammenfassung nicht vergessen werden. Die Volumenarbeit des Graphits führt nicht nur in der SEI, sondern auch im gesamten Aktivmaterial der Anode zu mechanischen Spannungen. Durch die Sprödigkeit des Graphits kann es daher zu Aktivmaterial- und damit einem Kapazitätsverlust kommen, aber auch zu einer Dekontaktierung des Graphits vom Stromableiter, was den Kontaktwiderstand der Anode erhöht.



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung der wichtigsten Alterungsmechanismen der Anode nach [Vet05].

## 2.2. Charakterisierungsmethoden

Die Identifikation von Alterungsmechanismen findet oftmals post-mortem durch physikalisch-chemische Analysen statt. Die hierbei verwendeten Methoden sind sehr zeitaufwendig und erfordern eine sorgfältige Präparation der zu untersuchenden Komponenten. Im Folgenden sollen Charakterisierungstechniken vorgestellt werden, die auf meist reinen elektrischen oder elektrochemischen Messverfahren beruhen und die Möglichkeit bieten, auftretende Verlustmechanismen ohne Post-Mortem Untersuchungen zu erkennen.

### 2.2.1. Kennlinienanalyse

Die Leerlaufkennlinie dient nicht nur zur Bestimmung der Kapazität einer Batterie, mit ihr kann auch unter Zuhilfenahme der Elektrodenkennlinien der Kapazitätsverlustmechanismus identifiziert werden. In der Literatur wird dieses Verfahrens als Kennlinienanalyse oder Kennlinienfit bezeichnet und von zahlreichen Gruppen zur Kapazitätsverlustanalyse verwendet [Blo05b], [Dub06], [Hon08], [Hon11], [Blo05a], [Kat18], [Lew17]. Hierzu werden die Leerlaufkennlinien der Vollzelle sowie der zugehörigen Elektroden benötigt. Diese können mittels Experimentalzellen aufgenommen werden. Die Vollzellspannung ergibt sich dann aus der Differenz der beiden Elektrodenpotentiale. Jedoch sind die Spannungsbereiche, in denen die Elektroden in der Vollzelle verwendet werden, unklar, zudem müssen die Elektrodenkapazitäten auch nicht im Verhältnis 1:1 wie in der Experimentalzellmessung vorliegen. Es gilt also die Elektrodenkennlinien so zu verschieben und zu stauchen, das sich aus der Differenz die Vollzellkennlinie ergibt. Hilfreich ist hierzu die Umrechnung der OCV-Kennlinie in die ICA (von engl. incremental capacity analysis) sowie in die DVA (von engl. differential voltage analysis). Die ICA wird oft auch als differentielle Kapazität bezeichnet und ist die Ableitung der Ladung nach der Spannung. Spannungsplateaus in der OCV-Kennlinie erscheinen als Peaks in der ICA.

$$ICA = \frac{dQ}{dU} \quad (2.10)$$

Die DVA ist die differentielle Spannung, also die Ableitung der Spannung nach der Ladung. Stufen in der OCV-Kennlinie werden in der DVA als Peaks sichtbar.

$$DVA = \frac{dU}{dQ} \quad (2.11)$$

Beide zusätzlichen Darstellungsformen ermöglichen nun die exakte Anpassung der Elektrodenkennlinien an die Vollzellkennlinien. Dies lässt sich analytisch nach [Sch13] als

$$U_{OCV,Zelle}(Q) = U_{OCV,Kathode}(\alpha_{Kathode} \cdot Q - v_{Kathode}) - U_{OCV,Anode}(\alpha_{Anode} \cdot Q - v_{Anode}) \quad (2.12)$$

beschreiben. Hierbei entsprechen  $\alpha_n$  den Skalierungsfaktoren und  $v_n$  den Verschiebeparametern. Ausgehend vom Neuzustand einer Zelle, kann anhand der Veränderungen der Skalierungsfaktoren im gealterten Zustand der Aktivmassenverlust identifiziert werden. Anhand der Verschiebeparameter kann der Verlust von aktivem Lithium quantifiziert werden. Notwendige Bedingung ist allerdings, dass sich Elektrodenkennlinien in ihrer Form während der Alterung nicht ändern. Ansonsten muss zur Anwendung des Verfahrens auf die Kennlinien der Elektroden aus den gealterten Zellen zurückgegriffen werden, was den Aufwand enorm erhöht. Mitunter kann bei sehr starken Alterungszuständen die schadensfreie Entnahme von Elektroden zur Präparation und Messung in Experimentalzellen auch nicht mehr möglich sein.

### 2.2.2. DC-Widerstand

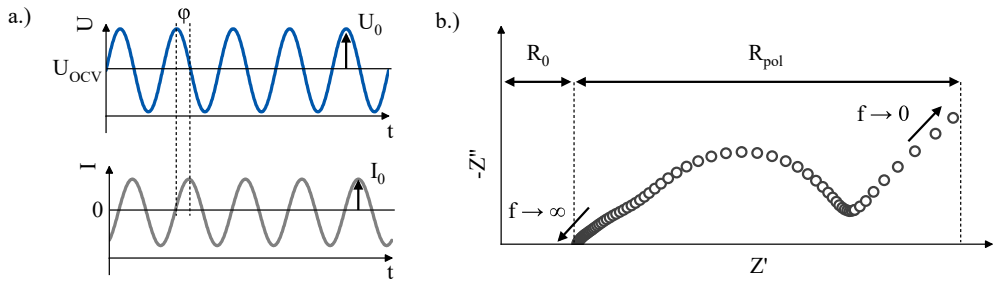
Der DC-Widerstand (von engl. direct current) oder auch Gleichstromwiderstand genannt, ist ein Widerstand der sich durch das Aufschalten eines Strompulses ermitteln lässt. Nach definierter Zeit kann wahlweise noch während der Belastung oder im Anschluss daran die Spannung  $U(t)$  gemessen werden und aus der Differenz zur Anfangsspannung  $U(t_0)$  der DC-Widerstand berechnet werden.

$$R_{DC} = \frac{|U(t_0) - U(t)|}{I_{Puls}} \quad (2.13)$$

Da es zum einen keine einheitliche Definition der Messparameter gibt und zum anderen die zuvor vorgestellten Verlustprozesse in Abhängigkeit ihrer Zeitkonstante unter Belastung unterschiedlich aufklingen, können nur Widerstandswerte mit exakt gleichen Messbedingungen verglichen werden. Vorteil dieser Methode ist die einfache Realisierung und schnelle Durchführbarkeit. Nachteil ist allerdings, dass dem DC-Widerstand keine Informationen zu den einzelnen Verlustprozessen entnommen werden können.

### 2.2.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein etabliertes Messverfahren zur Auftrennung der verschiedenen Verlustprozesse in einer Batterie. Dabei macht man sich zunutze, dass die elektrochemischen Verlustprozesse unterschiedlich schnell ablaufen und sich so über ihre charakteristische Frequenz auftrennen lassen. Bei der EIS wird das zu untersuchende System in einem definierten Arbeitspunkt mit ganzzahligen Perioden einer kleinen, sinusförmigen Wechselspannung bzw. eines kleinen Wechselstroms einer Frequenz angeregt. Bei einer Batterie ist der Arbeitspunkt durch die Temperatur und Zellspannung bzw. den Ladezustand bestimmt. Die Systemantwort, ein Wechselstrom bzw. eine Wechselspannung derselben Frequenz, wird



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung der EIS-Messsignale in a.) und eines Nyquist-Diagramm einer Lithium-Ionen Batterie in b.). Der Realachsenabschnitt bis zum Durchtritt des Spektrums wird als  $R_0$  bezeichnet und stellt die ohm'schen Verluste dar. Der Impedanzanteil nach dem Realachsendurchtritt ist der Polarisationswiderstand. Dieser ist die Summe der Widerstände der elektrochemischen Prozesse im gemessenen Frequenzbereich.

gemessen. Aus dem Verhältnis der Anregung und der Antwort kann die komplexe Impedanz des Systems für diese Frequenz berechnet werden.

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{U_0 \cdot e^{j\omega t}}{I_0 \cdot e^{j\omega t + \varphi}} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{-j\varphi} = Z \cdot e^{-j\varphi} = Z' + jZ'' \quad (2.14)$$

Die schematische Darstellung ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Notwendige Voraussetzung für ein korrektes Messergebnis ist ein linear, kausales und zeitinvariantes System. Wiederholt man diese Messung für verschiedene Frequenzen, kann man die resultierenden Impedanzwerte des Systems im betrachteten Arbeitspunkt als Impedanzspektrum im Nyquist-Diagramm darstellen. Dort wird der Imaginärteil der Impedanz über dem Realteil aufgetragen. Jeder Punkt der Ortskurve repräsentiert die komplexe Impedanz des Systems bei einer Frequenz. Bei kapazitiven Systemen, wie es Batterien sind, ist es üblich, die imaginäre Achse zu spiegeln und somit negative Imaginärteile nach oben aufzutragen. Das Nyquist-Diagramm einer realen Messung einer Lithium-Ionen Batterie lässt sich in drei Bereiche unterteilen. Für sehr hohe Frequenzen ist ein induktiver Anteil im Spektrum zu erkennen. Dieser Anteil hat keine elektrochemische Ursache und entsteht durch die Überlagerung der Zellimpedanz mit den induktiven Einflüssen des Messplatzes und der Verkabelung, kann aber auch durch eine entsprechende Zellgeometrie, beispielsweise bei Rundzellen, verursacht werden. Nach dem Durchtritt der Realachse sind im kapazitiven Bereich ein oder mehrere ausgeprägte Halbkreise zu erkennen, die bei niedrigen Frequenzen, üblicherweise um circa 1 Hz, in einen steilen, stark kapazitiven Anstieg übergehen. Man bezeichnet den Anteil im kapazitiven Bereich als Polarisationswiderstand, den Schnittpunkt mit der Realachse als ohm'schen Widerstand. Eine Erhöhung der Messfrequenz bringt in Anbetracht der Überlagerung der induktiven Einflüsse keine Mehrinformationen. Eine Erweiterung des Messbereiches hin zu sehr niedrigen Frequenzen ist ebenfalls begrenzt. Je kleiner die Anregungsfrequenz gewählt wird, je länger wird die Periodendauer und umso größer wird die Ladungsmenge, die während einer Halbwelle entnommen oder zugeführt wird. Da die Anregungsamplitude aufgrund von Messrauschen nicht beliebig klein gewählt werden kann, verursacht die Ladungsmengenänderung

zwangsläufig eine Veränderung des Arbeitspunktes, das Kriterium der Linearitätsbedingung ist nicht mehr erfüllt. Zudem kommt es zu sehr langen Messzeiten. Je nach Anzahl der Messpunkte kann die Messzeit eines gesamten Impedanzspektrums mehrere hundert Stunden betragen [Klo12], wodurch die Zeitinvarianz nicht sicher gewährleistet werden kann.

### 2.2.4. Kramers-Kronig-Validitätstest

Zur Überprüfung der Linearität und Zeitinvarianz eines System kann der Kramers-Kronig-Validitätstest verwendet werden. Er basiert auf den Kramers-Kronig Beziehungen, welche den Real- und Imaginärteil eines gemessenen Systems verknüpfen [Kro26][Kra27].

$$Z_{Re}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot Z_{Im}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.15)$$

$$Z_{Im}(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot Z_{Re}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.16)$$

Erfüllt die gemessene Impedanz die dargestellten Beziehungen, gilt das System als gültig. Verglichen werden hierzu die gemessenen und berechneten Real- und Imaginärteile. Aufgetretene Abweichungen werden als Kramers-Kronig-Residuen bezeichnet. Eine analytische Lösung ist allerdings aufgrund der Integrationsgrenzen von 0 und unendlich für reale Systeme nicht möglich. In der Praxis nutzt man Kramers-Kronig konforme Ersatzschaltbildmodelle [Aga95], welche die Kramers-Kronig Beziehungen erfüllen. Diese Modelle werden an die Messdaten angefügt, die Abweichungen entsprechen dann den Kramers-Kronig-Residuen. Diese sehr allgemeinen Modelle bestehen in der Regel aus einer Serienschaltung von RC-Elementen und zusätzlichen Induktivitäten oder Kapazitäten. Zur Erhöhung der Fitstabilität und Verkürzung der Rechenzeit können nach [Bou95] die Zeitkonstanten der Modellelemente fest vorgegeben werden. Das Problem vereinfacht sich auf ein lineares. Für eine gleichmäßige Abdeckung des Frequenzbereiches wird in der Regel eine logarithmische Verteilung der Relaxationszeiten gewählt. [Sch14] Als gültig kann eine Impedanzmessung erachtet werden, wenn die zugehörigen Kramers-Kronig-Residuen keine systematische Abweichung über den Frequenzbereich erkennen lassen und keine Fehler größer 0,5 % auftreten.

### 2.2.5. Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT)

Liegen gültige Impedanzspektren vor, können die Impedanzdaten mit der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten DRT (von engl. distribution of relaxation times) in eine andere Darstellungsform überführt werden, bei der ein direkter Zusammenhang aus Intensität und charakteristischer Frequenz einzelner Prozesse sichtbar wird. Hiermit lassen sich Prozesse ähnlicher charakteristischer Frequenz deutlich besser als im Nyquist-Diagramm unterscheiden.

Das Konzept der DRT ist schon älter und wurde Anfang des 20. Jahrhunderts von Schweidler

[vS07] und Wagner [Wag13] an Kondensatoren und Dielektrika angewandt. Schichlein übernahm in [Sch02], [Sch03] die Methode für Festelektrolyt-Brennstoffzellen, Illig und Schmidt in [Ill13], [Ill12], [Ill14], [Sch11], [Sch13] für Lithium-Ionen Batterien.

Die Transformation der Impedanz erfolgt durch

$$\underline{Z}(\omega) = R_0 + R_{pol} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau, \quad (2.17)$$

wobei  $R_0$  dem ohm'schen Anteil,  $R_{pol}$  dem Polarisationswiderstand und  $\gamma(\tau)$  der Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten entspricht. Für die Dichtefunktion gilt:

$$\int_0^{\infty} \gamma(\tau) d\tau = 1 \quad (2.18)$$

Um die DRT nicht als einheitenlose Verteilungsfunktion darzustellen, wird nach [Son08] der Übergang zu

$$\int_0^{\infty} \gamma(\tau) d\tau = R_{pol} \quad (2.19)$$

vorgenommen. Die Impedanz ergibt sich dann zu:

$$\underline{Z}_{pol}(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau. \quad (2.20)$$

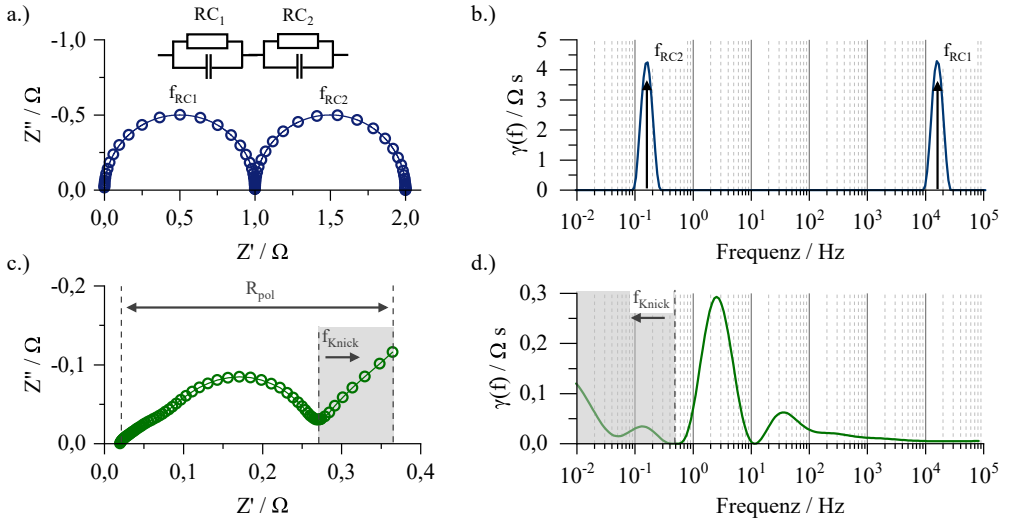
Zur Überführung dieses analytischen Ansatzes in eine diskrete DRT macht man sich zu Nutzen, dass jedes Kramers-Kronig konforme System durch eine unendliche Anzahl von RC-Gliedern beschreibbar ist. [Sch15a] Hiermit ergibt sich:

$$\underline{Z}_{pol}(\omega) = \sum_{n=1}^N \frac{R_n}{1 + j\omega\tau_n}. \quad (2.21)$$

Hierbei sind die Zeitkonstanten  $\tau_n$  logarithmisch verteilt. Die Berechnung der DRT stellt in dieser Form ein schlecht gestelltes, inverses Problem dar. Zur Lösung wird die Tikhonov-Regularisierung [Tik95] verwendet, es finden sich in der Literatur hierzu aber noch weitere Lösungsansätze [Tun06]. In der Praxis hat sich die Darstellung der DRT über der logarithmisch aufgetragenen Frequenz etabliert. Die Einheit der DRT ist in diesem Fall [ $\Omega$  s]. In Abbildung 2.10 sind die Impedanzen und DRTs einer Serienschaltung zweier RC-Glieder (siehe a. und b.) und einer Lithium-Ionen Zelle (siehe c. und d.) gezeigt. Die Parameter der RC-Glieder sind so gewählt, dass beide *Prozesse* klar voneinander getrennt zu erkennen sind. So ist  $R_{1/2} = 1 \Omega$ ,  $C_1 = 1 \text{F}$  und  $C_1 = 10 \mu\text{F}$ . Hieraus ergibt sich die charakteristische Frequenz der beiden RC-Glieder zu:

$$\frac{1}{2\pi f_{RC}} = \tau = R \cdot C \rightarrow f_{RC} = \frac{1}{2\pi RC}, \quad (2.22)$$

$$f_{RC1} = \frac{1}{2\pi R_1 C_1} = \frac{1}{2\pi \cdot 1 \Omega \cdot 10 \mu\text{F}} = 15,9 \text{kHz und} \quad (2.23)$$



**Abbildung 2.10:** Impedanz und DRT von zwei RC-Gliedern in a.) und b.), sowie einer kommerziellen Lithium-Ionen Zelle in c.) und d.) Die Bauteilparameter der RC-Glieder wurden so gewählt, dass beide Prozesse klar trennbar zu erkennen sind. So ist  $R_{1/2} = 1 \Omega$ ,  $C_1 = 1 \text{ F}$  und  $C_2 = 10 \mu\text{F}$ . Die charakteristische Frequenz ergibt sich zu  $f_{RC1} = 15,9 \text{ kHz}$  und  $f_{RC2} = 159 \text{ mHz}$ . In der DRT sind diese Prozesse bei ihrer charakteristischen Frequenz als Peak zu erkennen. Die Fläche unterhalb der Kurve entspricht dem zugehörigen Prozesswiderstand  $R_{1/2}$ . Bei realen Systemen gibt es zusätzliche rein ohm'sche Widerstandsbeiträge. Diese können mit der DRT nicht ausgewertet werden. Zudem ist der kapazitive Ast für Frequenzen kleiner  $f_{Knick}$  in der DRT nicht physikalisch interpretierbar.

$$f_{RC2} = \frac{1}{2\pi R_2 C_2} = \frac{1}{2\pi \cdot 1 \Omega \cdot 1 \text{ F}} = 159 \text{ mHz}. \quad (2.24)$$

Nach analytischer Berechnung der DRT ergäbe sich für beide RC-Glieder ein Dirac-Impuls an der entsprechenden charakteristischen Frequenz. Durch die numerische Berechnung und Regularisierung ergibt sich ein Peak an dieser Stelle. Die Fläche unterhalb der stellt den Widerstand des Prozesses dar, die Scheitelfrequenz des Peaks entspricht der charakteristischen Frequenz des Prozesses. Die Impedanz eines realen Systemes, wie bspw. einer Lithium-Ionen Zelle, weist gegenüber dem zuvor gezeigten Beispiel einige Unterschiede auf. So treten durch begrenzte Leitfähigkeiten zusätzliche, rein ohm'sche Widerstandsbeiträge auf. Dieser Anteil kann mittels der DRT nicht ausgewertet werden. Auswertbar ist ausschließlich der Polarisationswiderstand, der - wie in Abbildung 2.10 c.) eingezeichnet, nach dem Realachsendurchtritt beginnt. Der Polarisationswiderstand vereint die Summe alle ohm'sch-kapazitiven Prozesse im gemessenen Frequenzbereich. Eine klare Trennung wie im gezeigten RC-Gliederbeispiel ist in realen System selten gegeben. Hier kommt es oftmals zur Überlagerung zweier oder mehrerer Prozesse. In der DRT in d.) sind dennoch klar trennbare Peaks zu erkennen. Eine Identifikation der Prozesse kann - unterstützt durch die Informationen aus der DRT - durch Betriebsparametervariationen oder auch Einzelelektrodenmessungen erfolgen. Ein weiteres Merkmal der Impedanz einer Lithium-Ionen Zelle ist der kapazitive Anstieg für niedrige Frequenzen. Nach dem Frequenzpunkt  $f_{Knick}$  kommt es zu einem kontinuierlichen Anstieg des negativen Imaginärteils. Dieser Frequenzbe-

reich ist mit der DRT zwar mathematisch auswertbar, aber physikalisch nicht interpretierbar. Der weitere, nicht gemessene Impedanzverlauf bestimmt erheblich die DRT-Berechnung in diesem Frequenzbereich. Je nach System und Informationsgehalt in den Datenpunkt mit einer geringeren Frequenz als  $f_{Knick}$ , kann es zu starken Artefakten in DRT in diesem Bereich kommen.

## 2.2.6. Zeitbereichsverfahren

Zur Analyse der niederfrequenten und somit sehr langsamen Verlustprozesse findet man in der Literatur zahlreiche Methoden. Dominiert die Festkörperdiffusion diesen Frequenzbereich, so kann die Charakterisierung der Diffusionsprozesse beispielsweise mittels GITT (von engl. galvanostatic intermittent titration technique) oder PITT (von engl. potentiostatic intermittent titration technique) erfolgen. [Lev97a][Wep77] Voraussetzung hierfür ist, dass die Diffusion durch das Fick'sche Gesetz beschrieben werden kann. Aus

$$D_{GITT} = \frac{4}{\pi} \left( \frac{IV_M}{ZFS} \right) \left[ \frac{(dE(x)/dx)}{(dE(t)/d\sqrt{t})} \right]^2 \quad (2.25)$$

oder

$$D_{PITT} = - \frac{d \ln I(t)}{dt} \frac{4L^2}{\pi^2} \quad (2.26)$$

lässt sich die Diffusionskonstante bestimmen. Hier ist  $F$  die Faradaykonstante,  $z$  die Ladungszahl,  $S$  die aktive Partikeloberfläche,  $V_M$  das molare Volumen des Aktivmaterials,  $I$  die Stromstärke und  $L$  die Diffusionslänge im Partikel. In beiden Fällen muss gelten:

$$t \ll \frac{L^2}{D_{GITT/PITT}}. \quad (2.27)$$

Verletzt das zu untersuchende System die getroffenen Annahmen, erhält man keine physikalisch belastbaren Diffusionskonstanten. Kommt es zudem, wie in einer Vollzelle zwangsläufig gegeben, zu einer Überlagerung mehrerer Diffusionsprozesse, können diese nicht getrennt betrachtet werden. Auch ist unklar, ob nicht noch weitere Verlustprozesse im erfassten Frequenzbereich auftreten. Es sollten daher annahmefreie Methoden verwendet werden, wie sie beispielsweise in [Klo11], [Sch16] und [Sch17b] vorgestellt wurden. Bei all diesen Methoden wird das System definiert belastet und die resultierende Antwort gemessen und ausgewertet. Unterschiede gibt es allerdings in der jeweiligen Anregungsart sowie den Auswertemethoden. In [Klo11] wird ein 50 mV Spannungssprung für 1,5 Tage mit anschließender Fourier-Transformation der Strom- und Spannungsdaten verwendet. In [Sch16] wird die Zelle mit einem 1-sekündigen Strompuls der Stärke 1C belastet. Die Spannungsantwort wird mit einem RC-Modell, ähnlich der DRT angefitet, und hieraus die niederfrequente Impedanz berechnet. In [Sch17b] ist eine detaillierte Diskussion zu den unterschiedlichen Anregungs- und Auswertemethoden zu finden. Hier wird eine Anregung der Zelle mit einem 500-sekündigen Strompuls der Stärke C/40 und einer ausreichend langen Relaxationszeit im Anschluss empfohlen. Zur Kompensation auftretender Störungen, wie



beispielsweise durch Selbstentladung, soll im Anschluss die Messung mit entgegengesetztem Strompuls erfolgen. Das Störsignal wird so eliminiert. Die Berechnung der Impedanz findet anschließend mit einem RC-Modell ähnlich [Sch16] statt, wobei dem Modell die zusätzliche differentielle Kapazität  $C_{diff}$  hinzugefügt wird. Nach [Sch17b] entspricht die Spannung nach Abschalten eines Strompulses der Stärke  $I_0$  und Dauer  $T_{Puls}$ :

$$u(t) = R_{Ohm} \cdot I_0 \cdot \frac{I_0}{C_{diff}} \cdot T_{Puls} + I_0 \cdot \sum R_k \cdot \left( 1 - e^{-\frac{\tau_{Puls}}{\tau_k}} \right) \cdot e^{-\frac{t - \tau_{Puls}}{\tau_k}} \quad (2.28)$$

mit  $R_{Ohm}$  dem ohm'schen Widerstand,  $R_k$  den Widerständen der RC-Glieder,  $\tau_k$  den Zeitkonstanten der RC-Glieder und  $C_{diff}$  der differentiellen Kapazität im Arbeitspunkt des Systems. Für den Fit werden die Zeitkonstanten  $\tau_k$  logarithmisch gleichverteilt vorgeben. Der Fit liefert dann die Parameter  $R_{Ohm}$ ,  $R_k$  und  $C_{diff}$ . Mittels:

$$\underline{Z}(\omega) = R_{Ohm} + \frac{1}{j\omega C_{diff}} + \sum \frac{R - k}{1 + j\omega\tau_k} \quad (2.29)$$

lässt sich die Impedanz berechnen. Der Frequenzbereich der Impedanz hängt für die Maximalfrequenz von der Abtastrate der Spannungsmessung und für die Minimalfrequenz von der Relaxationsdauer und somit dem größten  $\tau_k$  ab.

## 2.2.7. Mikrostrukturanalyse

Wie zuvor erwähnt, weisen alle Batterieelektroden eine poröse Mikrostruktur auf, wobei der Porenraum durch den flüssigen Elektrolyten gefüllt ist. Zusätzlich zur 2D-Analyse der Elektroden mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) ist es zwingend die Mikrostrukturparameter mit einer 3D-Analyse zu ermitteln. Die wichtigsten Mikrostrukturparameter sind im Folgenden aufgeführt:

- Aktivmaterialanteil:  $\epsilon_{AM}$
- Porenanteil:  $\epsilon_{Pore}$
- Leitrußanteil (carbon black (CB)):  $\epsilon_{CB}$
- Tortuosität des Porenraums:  $\tau_{pore}$
- aktive Oberfläche des Aktivmaterials:  $a_{act,AM}$

Zusätzlich spielt die Schichtdicke  $L$  eine entscheidende Rolle für das Impedanz- bzw. Lastverhalten der Elektrode. Ein Vergleich von materialspezifischen Parametern oder die Analyse des Zellverhaltens unter Last ist daher nur mit exakter Kenntnis der Mikrostruktureigenschaften der Elektroden möglich. Costard zeigte in [Cos18] die Notwendigkeit der Mikrostrukturparameter zur Bestimmung des spezifischen Ladungstransferwiderstandes von unterschiedlichen NMC-Kathoden. Bedingt durch die begrenzten Leitfähigkeiten in den Transportpfaden

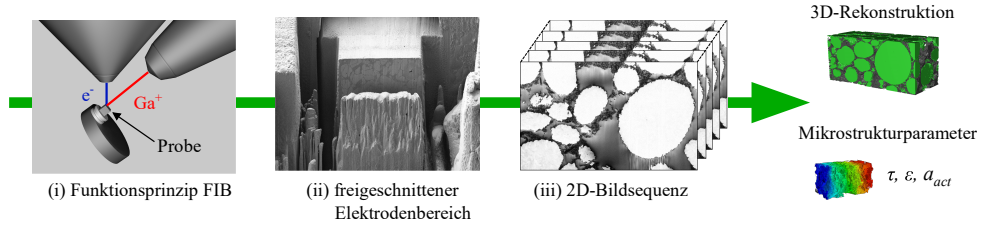
sowie der real verfügbaren aktiven Oberfläche der Aktivmaterialpartikel, unterscheidet sich der messbare Ladungstransferwiderstand deutlich von seinem spezifischen Wert. Erst durch die Berücksichtigung der zugehörigen Mikrostruktur und Schichtdicke, konnte für alle untersuchten NMC-Kathoden der identische spezifische Ladungstransferwiderstand festgestellt werden. Des Weiteren diskutierte Ender in [End14b] den Einfluss der begrenzten ionischen Leitfähigkeit im Porenraum auf das Spannungsverhalten einer Graphit-Anode. Die nominelle Leitfähigkeit des Elektrolyten wird durch die Verwundenheit des Porenraums – der Tortuosität – deutlich reduziert. Nach Ender [End14b] ergibt sich somit die effektive ionische Leitfähigkeit zu:

$$\sigma_{ion,eff} = \frac{\epsilon_{pore}}{\tau_{pore}} \cdot \sigma_{ion} \quad (2.30)$$

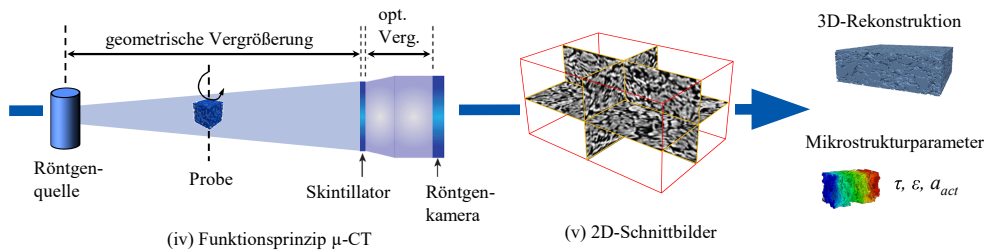
wobei  $\sigma_{ion}$  die nominelle Elektrolytleitfähigkeit ist. Durch diese verminderte Leitfähigkeit kommt es vor allem bei dicken Elektroden zu einer ausgeprägten Elektrolytverarmung aufgrund eines starken Konzentrationsgefälle im Elektrolytraum. Die damit verbundene Überspannung limitiert im Lastfall die Zellperformance. Neben diese beiden Beispielen zeigte Illig in [Ill14] und [Ill15] die Notwendigkeit der Mikrostrukturparameter bei der Quantifizierung von Verlustprozessen mittels Ersatzschaltbildmodellen. Gerade bei Elektroden mit hoher Schichtdicke und geringer Porosität – wie sie üblicherweise in Hochenergiezellen vorkommen – kann eine korrekte Quantifizierung nur mit Modellen, welche die Mikrostruktureigenschaften der Elektroden berücksichtigen, erfolgen. Bei dem von Illig in [Ill15] gezeigten Modellvergleich an einer Graphit-Anode wird deutlich welche große Fehler bei Nichtberücksichtigung der Porosität, Tortuosität, Leitfähigkeit und Schichtdicke entstehen können.

Zur Analyse der Mikrostruktur stehen zwei Methoden zur Verfügung. Zum einen die FIB/SEM-Tomographie (von engl. Focused Ion Beam / Scanning Electron Microscope), zum anderen die  $\mu$ -Röntgentomographie, kurz  $\mu$ -CT. Die Funktionsweise beider Methoden ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Bei der FIB/SEM-Tomographie wird der freie Porenraum der Elektrode mit einem Silikonharz infiltriert, um bei der späteren Bildgebung bessere Kontrastunterschiede der jeweiligen Volumenanteile zu erreichen. Hiernach wird die Probe geschliffen und mit Gold besputtert, um im REM ein Abfließen der Elektronen zu ermöglichen bzw. Aufladungen zu vermeiden. Im Rasterelektronenmikroskop kann von dieser Probe nun mittels FIB, welche sich im  $54^\circ$  Winkel dazu befindet, eine definierte Schicht abgetragen werden. Ein freigeschnittener Ausschnitt ist in (ii) zu sehen. Hiervon kann nun ein 2D-Bild erstellt werden bevor wiederum eine dünne Schicht der Elektrode abgetragen wird. Es ergibt sich somit ein 2D-Bilderstapel über die Tiefe der Elektrode, siehe (iii). Über Graustufenwerte können die einzelnen Phasen (Aktivmaterial/Pore/Leitruß) zugeordnet werden. Anschließend kann zum einen eine 3D-Mikrostrukturekonstruktion des untersuchten Volumens erstellt werden, zum anderen können die Mikrostrukturparameter der Elektrode bestimmt werden [End14b], [End11], [End12a], [End14a], [Joo11a], [Joo11b], [Alm19]. Der Vorteil der FIB/SEM-Tomographie liegt in der sehr hohen Auflösung (Voxel-Größe) von wenigen Nanometern. So eignet sich diese Methode sehr gut für die Analyse von Kathoden mit kleinen Partikeldurchmessern sowie dem oft nanoskalig vorhandenen Leitruß. Hiermit ist es dann auch möglich die zugängliche aktive Oberfläche der Aktivmaterialpartikel, sowie die Tortuosität des Porenraums exakt zu bestimmen. Ergänzt man die Bildgebung noch mit einer

### Focused Ion Beam (FIB) - Tomographic

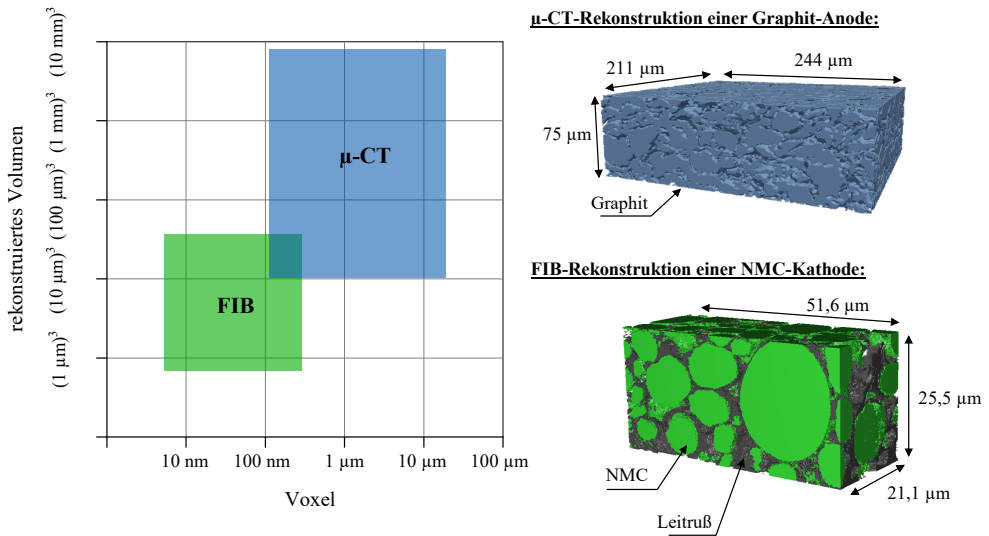


### Röntgentomographie $\mu$ -CT



**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung der Funktionsweise von FIB/SEM-Tomographie und Röntgentomographie ( $\mu$ -CT).

EDX-Analyse (Energiedispersive Röntgenspektroskopie, von engl. energy dispersive X-ray spectroscopy), kann in Blend-Elektroden sogar noch zwischen den jeweiligen Materialphasen unterschieden werden. In Anbetracht dieser Vorteile wird die FIB/SEM-Tomographie vor allem bei Kathoden verwendet, die aufgrund ihres feinen Leitrußes, geringen Partikeldurchmessern und eventueller Mehrphasigkeit des Aktivmaterials umfassend untersucht werden können. Nachteil dieser Methode ist allerdings die relativ lange Analysezeit bzw. das damit verbundene geringe Rekonstruktionsvolumen. Dem gegenüber steht die Röntgentomographie, siehe (iv). Hierbei wird die Materialverteilung durch die Intensität der Absorption von Röntgenstrahlen detektiert. Durch Rotation der Probe im Strahlungskegel werden zweidimensionale Absorptionsprofile, wie in (v) zu sehen, erzeugt. Aus diesen Daten können anschließend wiederum die Materialphasen bestimmt werden. Als Ergebnis erhält man wieder eine 3D-Rekonstruktion des untersuchten Volumens, sowie die zugehörigen Mikrostrukturparameter. Die Auflösung liegt in der Größe  $>100$  nm. Dies ist gegenüber der FIB-Tomographie zwar deutlich schlechter, dennoch eignet sich diese Methode sehr gut zur Analyse von Graphit-Anode. Zum einen weisen Graphit-Anoden deutlich größere Partikeldurchmesser auf, zum anderen kommt in diesen Elektroden in der Regel kein Leitruß vor. Die hohe Auflösung der FIB/SEM-Methode ist zur Analyse von Graphit-Anoden also nicht nötig. Damit einher geht aber auch ein klarer Vorteil der Röntgentomographie: Aufgrund der Art der Datenerzeugung und der niedrigeren Auflösung, können wesentlich größere Volumina rekonstruiert werden, womit man eine sehr gute Statistik erhält. Die Bestimmung der Tortuosität und der aktiven Oberfläche ist mit der Röntgentomographie für Graphit-Anoden dennoch in einer ausreichenden Genauigkeit möglich. So benutzt man üblicherweise die FIB/SEM-Methode



**Abbildung 2.12:** Vergleich der Auflösung und rekonstruierbare Volumina von FIB/SEM-Tomographie und Röntgentomographie.

zur Kathodenanalyse, die Anoden werden mittels  $\mu$ -CT untersucht. Ein Überblick über die Auflösungsbereiche und mögliche rekonstruierbare Volumina ist für beide Methoden in Abbildung 2.12 gezeigt. Zu sehen sind zusätzlich Beispiele einer Kathoden- und Anoden-3D-Rekonstruktion. Bei der Anode wird, wie zuvor erwähnt, in einem großen Volumen nur zwischen Aktivmaterial und Pore unterschieden. Bei der Kathode ist hingegen die Auflösung des feinen Leitrußes mittels FIB/SEM-Tomographie möglich, das rekonstruierte Volumen ist allerdings deutlich kleiner. Bei sehr großen Partikeldurchmesser kann das rekonstruierte Volumen die Elektrodeneigenschaften möglicher nicht mehr repräsentativ wiedergeben. Hier muss dann eine kombinierte Analyse aus FIB/SEM und  $\mu$ -CT verwendet werden [Cos18].

### 2.3. Modellierung

Zur Modellierung von Lithium-Ionen Batterien finden sich in der Literatur zahlreiche unterschiedliche Ansätze. Ausgehend von der Anwendung gilt es im ersten Schritt die notwendigen Anforderungen an ein Batteriemodell zu definieren, um einen geeigneten Modellansatz auswählen zu können. Je nach Komplexität und physikalischer Interpretierbarkeit lassen sich die Modelle in die Klassen *white box*, *grey box* oder *black box* einteilen.

**White box** Modelle beschreiben die in einer Batterie ablaufenden Prozesse mit physikalischen

bzw. elektrochemischen Differentialgleichungen und besitzen somit in der Regel die höchste Komplexität. Die zahlreichen notwendigen Materialparameter werden der Literatur entnommen oder durch entsprechende experimentelle Messungen vorab ermittelt, was sich in vielen Fällen als schwierig erweist. Sie bieten bei Verwendung von FEM-Software die Möglichkeit, die Elektrodenstruktur entweder über einen Mikrostrukturgenerator oder über eine 3D-Rekonstruktion realitätsnah abzubilden und einzubeziehen. Der Rechenaufwand hier ist allerdings sehr hoch und zeitaufwendig. So finden sich in der Literatur auch komplexitätsreduzierte Modelle in 0D, 1D oder 2D sowie homogenisierte Ansätze.[Doy93][Smi06][Kwo06][Kim09][Wan07]

**Grey box** Modelle basieren oft auf Ersatzschaltbildmodellen, bei denen die verwendeten Modellelemente physikalisch motiviert sind und elektrische/elektrochemische Verlustprozesse ausreichend gut beschreiben. [Mac87][Ora08] Als Beispiel hierfür sei die Warburg-Impedanz, die die Festkörperdiffusion beschreibt, oder auch RQ-Elemente zur Modellierung der Ladungstransferprozesse genannt. Die zugehörigen Parameter repräsentieren physikalische Eigenschaften und können experimentell ermittelt werden. Weiterer Vorteil ist die schnelle Rechenzeit. Elektrodenstrukturen und deren Einflüsse auf das Zellverhalten können allerdings nur mit komplexeren Ersatzschaltbildmodellen berücksichtigt werden, bspw. in Kettenleitermodellen. Hierauf wird in Unterabschnitt 2.3.3 detailliert eingegangen.

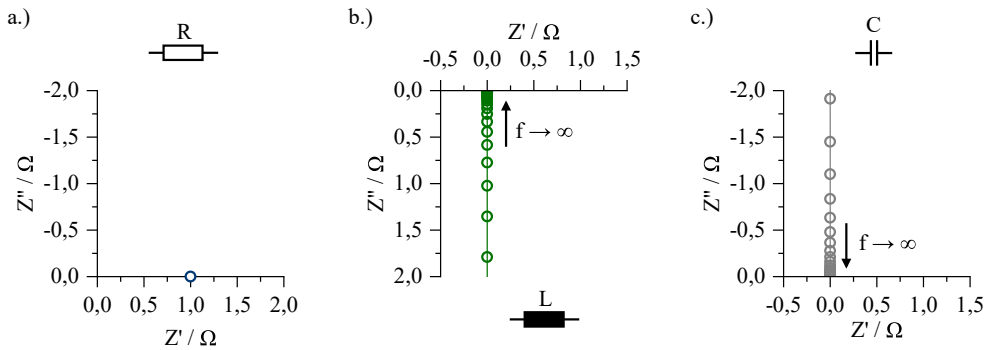
**Black box** Modelle werden in Regel zur Beschreibung des realen Verhaltens einer Batterie, bspw. bei Belastung, eingesetzt und werden oftmals in Verbindung mit neuronalen Netzen genannt [Pen00][Rag08][She10]. Die Modellparameter lassen sich sehr leicht durch automatisierte Parametrierung ermitteln, sind aber physikalisch nicht interpretierbar.

Für die Untersuchung der Alterungsmechanismen und im Speziellen der Veränderung der einzelnen Innenwiderstandsanteilen wird in dieser Arbeit der *grey box* Modellansatz mit physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodellen verwendet. Der Vorteil des *grey box Models* ist bei dieser Anwendung die direkte Parametrierung über elektrische/elektrochemische Messverfahren und die schnelle Rechenzeit. Die Parametrierung selbst findet mittels Fit des Modells an die Impedanzdaten statt. Die in dieser Arbeit verwendeten Ersatzschaltbildelemente und der verwendete Fit-Algorithmus werden im Folgenden vorgestellt.

### 2.3.1. Complex Nonlinear Least Square Fit (CNLS-Fit)

Zur Quantifizierung der Modellelemente wird das Modell an die Messdaten angefitet. Um eine möglichst gute Übereinstimmung zu erzielen, wird hierzu die Methode der kleinsten Quadrate verwendet, was einer Minimierung der Summe der Fehlerquadrate bedeutet. Dies lässt sich anhand folgender Gleichung [Mac87] berechnen:

$$S = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(Z'(\omega_i)_{modell} - Z'(\omega_i)_{mess})^2}{|Z(\omega_i)_{mess}|} + \frac{(Z''(\omega_i)_{modell} - Z''(\omega_i)_{mess})^2}{|Z(\omega_i)_{mess}|} \right] \quad (2.31)$$



**Abbildung 2.13:** Impedanzspektren von ohm'schem Widerstand in a.), Induktivität in b.) und Kapazität in c.).

Es wird also in jedem Frequenzpunkt die quadratische Abweichung von Real- und Imaginärteil der Messung und des Modells gebildet. Die Güte des Fits kann anhand der Real- und Imaginärteilabweichungen in Form der Residuen beurteilt werden.

$$Res_{real}(\omega) = \frac{Z'(\omega)_{modell} - Z'(\omega)_{mess}}{Z(\omega)_{mess}} \quad (2.32)$$

$$Res_{imag}(\omega) = \frac{Z''(\omega)_{modell} - Z''(\omega)_{mess}}{Z(\omega)_{mess}} \quad (2.33)$$

### 2.3.2. Basis-Elemente

**Ohm'scher Widerstand** Der ohm'sche Widerstand weist keine Frequenzabhängigkeit auf und besitzt nur einen Realteil. Mit ihm werden Verluste durch begrenzte Leitfähigkeit abgebildet.

$$Z_R(\omega) = R \quad (2.34)$$

**Induktivität** Die Induktivität verursacht eine Phasenverschiebung des Stroms um  $90^\circ$ , wobei die Spannung vorausleitet. Die Impedanz weist keinen Realteil, sondern nur einen positiven Imaginärteil auf.

$$Z_L(\omega) = j\omega L \quad (2.35)$$

**Kapazität** Die Kapazität erzeugt ebenso eine Phasenverschiebung um  $90^\circ$ , hierbei leitet die Spannung allerdings nach. Der Imaginärteil der Impedanz ist positiv, der Realteil ist null.

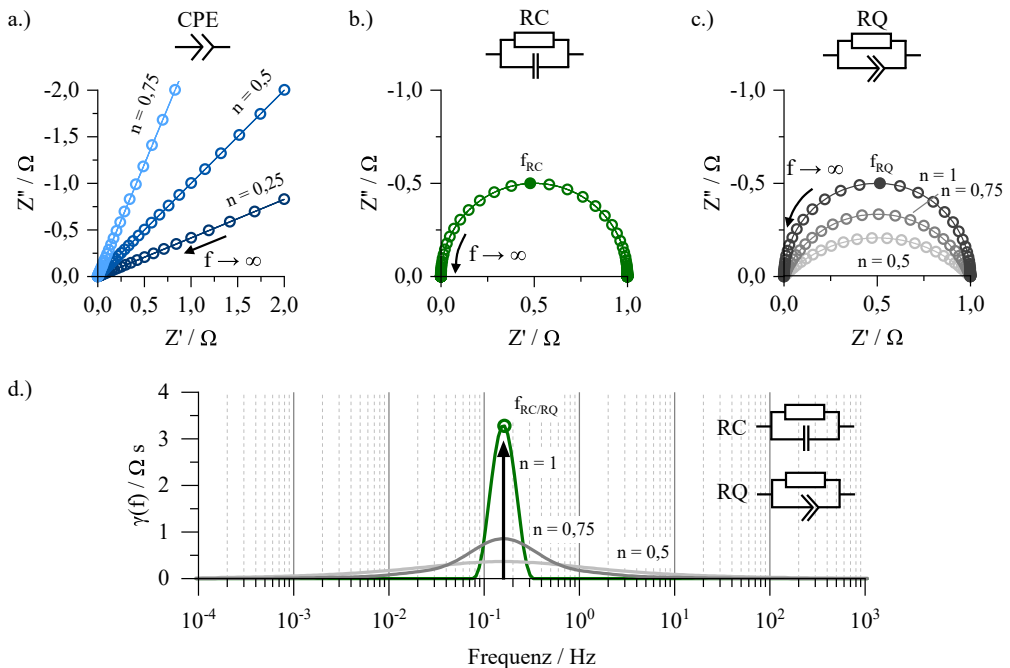
$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.36)$$

In Abbildung 2.13 sind die Impedanzspektren samt zugehörigem Schaltzeichen der Elemente R, L und C im Nyquist-Diagramm dargestellt.

**Konstantphasenelement CPE** Das Konstantphasenelement CPE (von engl. constant phase element) ist ein empirisches Element mit dem Impedanzausdruck:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{A_0(j\omega)^n}. \quad (2.37)$$

Der Exponent  $n$  liegt im Bereich  $0 < n < 1$ . Für  $n = 1$  entspricht das CPE einer reinen Kapazität, für  $n = 0$  einem ohm'schen Widerstand und für  $n = 0,5$  einem unbegrenzten Diffusionsprozess. In Abbildung 2.14 a.) ist das Impedanzspektrum des CPE für unterschiedliche  $n$  gezeigt. In Abhängigkeit von  $n$  ändert der Phasenwinkel.



**Abbildung 2.14:** Impedanzspektren des CPE in a.), RC-Glieds in b.) und des RQ-Glieds für unterschiedliche  $n$  in c.). In d.) sind die DRTs des RC- bzw. der RQ-Glieder zu sehen.

**RC- und RQ-Glied** Die Parallelschaltung eines ohm'schen Widerstandes mit einer Kapazität bezeichnet man als RC-Glied. Ersetzt man die Kapazität durch ein CPE, spricht man von einem RQ-Glied.

$$\underline{Z}_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad (2.38)$$

$$\underline{Z}_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)^n} \quad (2.39)$$

Hierbei entspricht  $\tau = RC$  bzw.  $\tau = RA_0$ , welches die Zeitkonstante des Glieds darstellt. Die Impedanz des RC-Glieds stellt im Nyquist-Diagramm einen Halbkreis dar, wobei hohe Frequenzen im Ursprung zu finden sind und Frequenzen gegen 0 im Abstand  $R$  auf der Realachse. Für  $n = 1$  entspricht das RQ-Glied einem RC-Glied, für kleinere Werte von  $n$  flacht der Halbkreis ab. In Abbildung 2.14 sind die Impedanzspektren und DRTs eines RC-Glieds und eines RQ-Glieds mit unterschiedlichen  $n$  zu sehen. Die charakteristische Frequenz des RC- bzw. RQ-Glieds entspricht in der DRT der Scheitelfrequenz des Peaks. Für RQ-Glieder mit  $n < 1$  kommt es zu einer deutlich sichtbaren Peakverbreiterung in der DRT. Die Fläche unter der Kurve entspricht immer noch dem Prozesswiderstand  $R$  des Elements.

**Warburg-Element** Die Beschreibung der Diffusionsvorgänge kann mit Warburg-Elementen beschrieben werden, die auf den Fick'schen Diffusionsgesetzen basieren. In [Jac95], [Las14] und [Ill14] ist eine ausführliche Herleitung der unterschiedlichen Warburg-Elemente zu finden. Unterschieden wird hierbei nach der Dimensionalität der Diffusion sowie den Randbedingungen, die während des Diffusionsvorgangs gelten. In dieser Arbeit wird das verallgemeinerte *1D-Finite Length Warburg Element* (FLW) verwendet, was die Diffusion durch eine Diffusionszone beschreibt, welche durch ihre Länge limitiert ist. Der Impedanzausdruck ist in folgender Gleichung aufgeführt:

$$\underline{Z}_{FLW}(\omega) = R \frac{\tanh((j\omega\tau)^n)}{(j\omega\tau)^n}. \quad (2.40)$$

Hierbei entspricht  $R$  dem Polarisationswiderstand der Diffusion,  $\tau = \frac{L^2}{D}$  mit  $L$  der Diffusionslänge und  $D$  dem Diffusionskoeffizienten. Der Exponent beschreibt die Nicht-Idealität der Diffusion und liegt im Bereich  $0 < n < 0,5$ , wobei  $n = 0,5$  einen idealen Diffusionsvorgang darstellt. Das verwendete Warburg-Element besitzt keinen kapazitiven Anstieg für niedrige Frequenzen, so dass bei der Beschreibung von Batterieimpedanzen eine zusätzliche serielle Kapazität hinzugefügt wird. [Lev97b][Ill10] In Abbildung 2.15 sind die Impedanzspektren und DRTs eines 1D-Finite Length Warburg Elements für zwei unterschiedliche  $n$  zu sehen. Im Falle einer idealen Diffusion weist das Spektrum bei hohen Frequenzen einen Anstieg von  $45^\circ$  auf, danach geht es in einen Halbkreis über. Für  $n < 0,5$  flacht sowohl der Anstieg als der anschließende Halbkreis deutlich sichtbar ab. Die charakteristische Frequenz des FLW kann durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

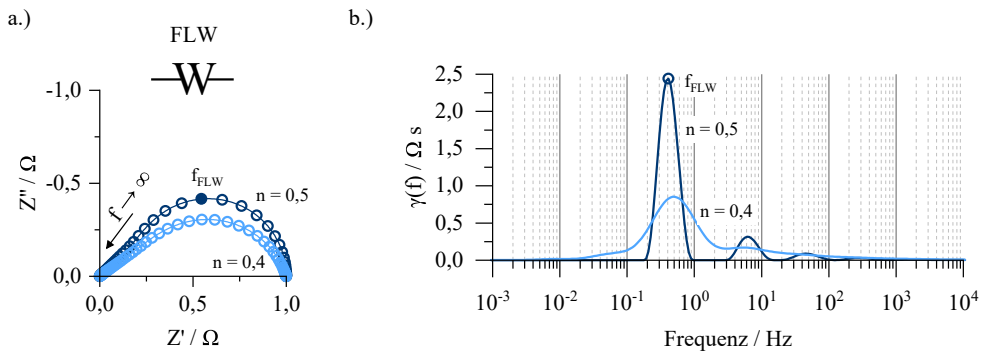
$$f_{FLW} = \frac{2,53}{2\pi \cdot \tau} \quad (2.41)$$



mit

$$\tau = \frac{L^2}{D}. \quad (2.42)$$

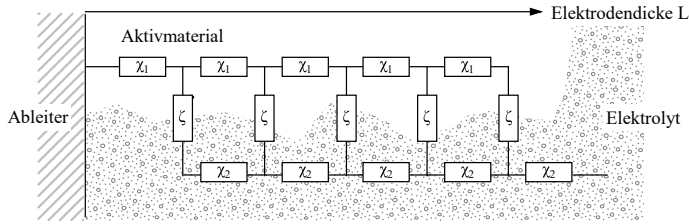
In der DRT sind neben einem deutlich ausgeprägten Peak, dessen Scheitelfrequenz mit der charakteristischen Frequenz übereinstimmt, noch Nebenpeaks mit geringerer Polarisation bei höheren Frequenzen zu erkennen. Für eine nicht-ideale Diffusion *verschwimmen* diese Peaks. Der Widerstand des FLW ergibt sich aus der Fläche unter allen Peaks. Gegenüber den zuvor vorgestellten Elementen ist beim FLW erstmals mehr als ein Peak in der DRT zu erkennen. Dies bedeutet im Umkehrschluss aber auch, dass nicht jeder in der DRT sichtbare Peak einem einzelnen physikalischen Verlustprozess entsprechen muss, und somit die Anzahl an Prozessen und Peaks nicht zwangsläufig übereinstimmen muss.



**Abbildung 2.15:** Impedanzspektrum in a.) und DRT in b.) eines 1D-Finite Length Warburg Elements mit unterschiedlichen  $n$ .

### 2.3.3. Kettenleiter-Modelle

Mit den zuvor vorgestellten Elementen lässt sich die Impedanz von Einzelprozessen beschreiben. Unberücksichtigt bleibt hierbei der Einfluss der Mikrostruktur einer Elektrode auf die jeweiligen Prozesse und der Elektroden- bzw. Zellimpedanz. Betrachtet man poröse Elektrodenstrukturen, findet dort der Transport der Elektronen und Ionen über zwei getrennte, parallele Leitungspfade statt. Euler und Nonnenmacher haben diese Tatsache in Form eines Kettenleitermodells erstmals berücksichtigt [Eul60], was von Levie [dL63] weiterentwickelt wurde. In der Literatur wird diese Modellform auch als TLM (von engl. transmission line model) bezeichnet. Die grundlegende Modellstruktur ist in Abbildung 2.16 zu sehen. Die Gesamtimpedanz berücksichtigt sowohl die Beiträge der einzelnen Verlustprozesse an den Grenzflächen sowie im Aktivmaterial, zusätzlich aber auch die Verluste über die beiden Leitungspfade und die sich hieraus ergebende gegenseitige Beeinflussung aller Prozesse. Neben elektrischen Parametern fließen zusätzlich geometrische Faktoren, wie die Schichtdicke aber auch die Porosität und Tortuosität in die Berechnung mit ein.



**Abbildung 2.16:** Schematische Darstellung der Struktur eines Kettenleitermodells mit den Leitungspfaden  $\chi_1$  und  $\chi_2$  sowie dem Sprossenwiderstand  $\zeta$ .

$$\underline{Z}_{TLM}(\omega) = \frac{\chi_1 \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \left( L + \frac{2\kappa}{\sinh\left(\frac{L}{\kappa}\right)} \right) + \kappa \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \coth\left(\frac{L}{\kappa}\right) \quad (2.43)$$

Hierbei entspricht  $\chi_1$  dem elektronischen und  $\chi_2$  dem ionischen Leitungspfad. Diese berechnen sich aus den jeweiligen Leitfähigkeiten  $\sigma_n$ , der Elektrodenfläche und den Mikrostrukturparametern  $\tau_n$  und  $\varepsilon_n$ .

$$\chi_1 = \frac{1}{\sigma_{el}} \frac{\tau_{el}}{\varepsilon_{el}} \frac{1}{A} \quad (2.44)$$

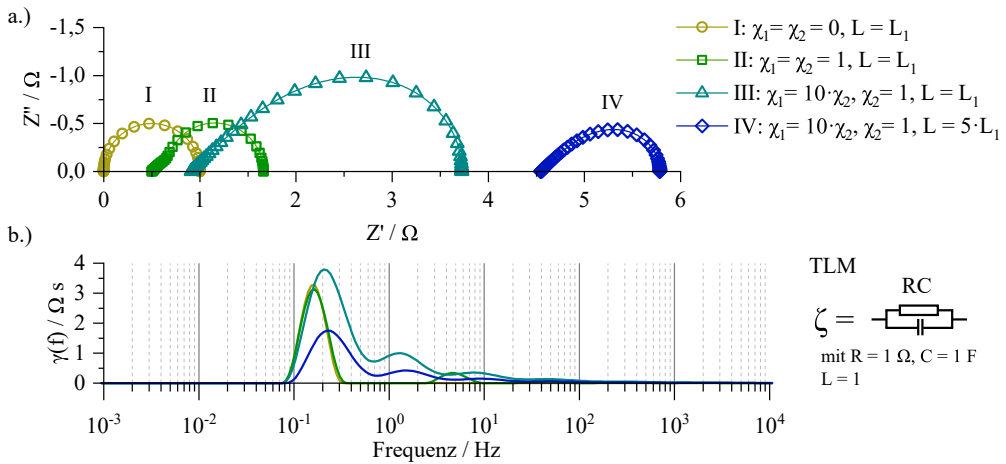
$$\chi_2 = \frac{1}{\sigma_{ion}} \frac{\tau_{ion}}{\varepsilon_{ion}} \frac{1}{A} \quad (2.45)$$

Die für den elektronischen Leitungspfad notwendigen Parameter können in der Regel nur sehr schwer ermittelt werden. Hierbei müsste sowohl die elektronische Leitfähigkeit des Aktivmaterials als auch des Leitruß und die jeweilig exakte Verteilung bekannt sein. So empfiehlt es sich, mit der effektiven elektronischen Leitfähigkeit zu rechnen, welche durch direkte Messung an der Elektrode bestimmt werden kann. [End13] Die Parameter für die ionische Leitfähigkeit können zum einen aus der Mikrostrukturrekonstruktion bestimmt werden bzw. ist die Leitfähigkeit vieler verwendeter Standardelektrolyte in der Literatur oder durch Herstellerangaben bekannt.

Für  $\kappa$  gilt:

$$\kappa = \left[ \frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.46)$$

Der Widerstand  $\zeta$  repräsentiert hierbei den Sprossenwiderstand zwischen den beiden Leitungspfaden, an dem die Elektrochemie an der Aktivmaterialoberfläche aber auch die Diffusion im Inneren stattfindet. Bei der Kathode beinhaltet dieser Widerstand den Ladungstransfer in Form eines RQ-Glieds und einem FLW-Element mit serieller Kapazität zur Beschreibung der Festkörperdiffusion. Bei der Anode wird zur korrekten Darstellung der Verluste durch die SEI ein zusätzliches RQ-Element verwendet. In Abbildung 2.17 sind die Impedanzspektren und DRTs einer Parametervariation eines Kettenleitermodells gezeigt. Der Sprossenwiderstand entspricht einem RC-Glied und soll einen Ladungstransferprozess darstellen. Mit den Parametern  $R = 1 \Omega$  und  $C = 1 \text{ F}$  ergibt sich eine charakteristische Frequenz von 159 mHz. Betrachtet man den ersten dargestellten Fall (I) einer porösen Elektrode der Dicke  $L_1$  und unendlich hoher Leitfähigkeit der



**Abbildung 2.17:** Impedanzspektren und DRTs eines Kettenleitermodells mit einem RC-Glied als Sprossenwiderstand. Durch die Änderungen der Leitungspfadwiderstände kommt es zu einer Erhöhung der ohm'schen Verluste, zudem ist eine Formänderung im Spektrum bzw. Nebenpeaks in der DRT zu erkennen. Bei einer Schichtdickenerhöhung nehmen zwar auch die ohm'schen Verluste weiter zu, jedoch kommt es bei Prozesse, die von der aktiven Oberfläche abhängig sind – wie bspw. der Ladungstransfer – zu einer Abnahme des messbaren Prozesswiderstands.

beiden Leitungspfade, d.h.  $\chi_1 = \chi_2 = 0$ , so entspricht die Impedanz sowie die DRT dem Ergebnis eines klassischen RC-Gliedes. Aufgrund der unendlichen Leitfähigkeit des elektronischen und ionischen Pfades bleibt der Einfluss der Mikrostruktur und Schichtdicke unberücksichtigt. Erhöht man die Widerstände der Leitungspfade (siehe II), bspw. aufgrund begrenzte Leitfähigkeiten, aber auch durch den Einfluss der realen Mikrostrukturen, so ist zum einen eine Verschiebung des Spektrums auf der Realachse, bedingt durch zusätzliche ohm'sche Verluste in den Leitungspfaden, zu beobachten. Zum anderen kommt es zu einer Formänderung des typischen RC-Halbkreises. Das Spektrum zeigt nun einen flachen Anstieg für hohe Frequenzen. In der DRT ist zudem ein Nebenpeak bei rund 5 Hz zu erkennen. Dieses Verhalten zeigt sich noch deutlicher ausgeprägt für höhere Leitungspfadwiderstände. In III besitzt  $\chi_2$  einen zehnfach größeren Widerstand als zuvor. Sowohl der flache Anstieg im Nyquist-Diagramm als auch die Nebenpeaks in der DRT sind deutlich stärker. Ebenso nehmen die ohm'schen Verluste weiter zu. Erhöht man bei gleichen spezifischen Leitungspfadwiderständen die Schichtdicke, wie im Beispiel IV, um Faktor 5, so konkurrieren zwei gegenläufige Effekte. Durch die höhere Schichtdicke verlängern sich die Leitungspfade, wodurch der absolute Leitungspfadwiderstand zunimmt. Dadurch steigen die rein ohm'schen Verluste weiter an. Durch die höhere Schichtdicke vergrößert sich aber auch die aktive Oberfläche in der Elektrode. Geht man von einer homogenen Mikrostruktur aus, nimmt die aktive Oberfläche bei fünffacher Schichtdicke ebenfalls um Faktor 5 zu. Der messbare Sprossenwiderstand ist reziprok zur aktiven Oberfläche und verringert sich somit um den gleichen Faktor. Der Halbkreis im Spektrum bzw. der Peak in der DRT nimmt gegenüber III deutlich ab. So ergeben sich trotz gleichem spezifischen Sprossenwiderstand in Abhängigkeit der Leitfähigkeiten, der Mikrostruktur und der Elektrodengeometrie stark unterschiedliche Elektrodenimpedanzen. Die

korrekte Quantifizierung der spezifischen Werte ist nur mit einem entsprechenden Modell und der Kenntnis aller Elektroden- und Mikrostrukturparameter möglich.

## 2.4. Alterungsstudien

Erste Alterungsstudien zu Lithium-Ionen Batterien wurden um das Jahr 2000 veröffentlicht [And99], [Blo01], [Shi02], [Nin03], in denen vorrangig der Kapazitätsverlust während zyklischer und kalendarischer Alterung untersucht wurde. Die ersten Reviews über die in Lithium-Ionen Batterien stattfindenden, vielfältigen Alterungsmechanismen (siehe Unterabschnitt 2.1.7) wurden in [Sar04], [WM04], [Bro05], [Vet05], [Trö06] veröffentlicht. Seitdem werden auch die unterschiedlichen Messmethoden, die für eine möglichst umfassende Alterungsdiagnose erforderlich sind, in der wissenschaftlichen Literatur behandelt. So wendeten beispielsweise [Tak05], [Trö06], [Zha07] und [Waa13] die Elektrochemische Impedanzspektroskopie zur Charakterisierung neuer und gealterter Zellen an. [Blo05b], [Dub06], [Hon11], [Kat18] oder [Lew17] benutzten die Kennlinienanalyse zur Untersuchung des Kapazitätsverlustes. Aber auch physikalisch-chemische Methoden wie XRD, XPS oder Raman-Spektroskopie sind in [Liu10], [Bod12], [Buc15], [Dar16] oder auch [Sch19] vorgestellt. Neben diesen methodenfokussierten Arbeiten existieren auch zahlreiche Studien zur Degradation der verschiedenen Kathodenzusammensetzungen, wie in [WM04] zu  $\text{LiNiCoO}_2$  (LNCO) und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO), [Zha11] zu  $\text{LiFePO}_4$  (LFP), [Bag14] zu  $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$  (NMC), und [Wat14],[Kle15], beide zu  $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$  (NCA).

Anwendungsnähere Studien zur Batteriealterung widmen sich der Schätzung des SoH (von engl. state of health), wie [Ber15] und [Dub17] oder entwickeln empirische Alterungsmodelle [Mil10], [He11], [Nar13], [Xu18]. Neben dem Kapazitätsverlust wird auch die Zunahme des Innenwiderstandes betrachtet, wobei dieser meist nur als globaler Widerstandswerte wie beispielsweise der Gleichstromwiderstand [Eck14] oder der 1000 Hz-Widerstand erfasst wird. Tieferen Einblick in das Innenwiderstandsverhalten liefern Arbeiten bei denen Impedanzspektroskopie betrieben wird. Hierbei werden jedoch oftmals unspezifizierten Modelle aus der Literatur unkritisch geprüft zur Parameterbestimmung übernommen [Ram05], [Zha06]. Die Zuordnung der Widerstände zu den individuellen Verlustprozessen basiert meist auf Annahmen und Verweise auf Fremdliteratur. In [Zha09] wurde eine NCA/Graphit-Rundzelle mit 0,8 Ah Nennkapazität bei zyklischer Belastung mittels Impedanzmessungen untersucht. Zur Ermittlung der einzelnen Widerstandsanteile wurde ein Ersatzschaltbildmodell basierend auf einem Randles-Circuit verwendet. Das Modell wurde nicht an der untersuchten Zelle entwickelt, sondern aus Fremdliteratur ohne Angabe genauerer Informationen übernommen. Die Validierung dieses Modells erfolgte anschließend an Halbzellspektren, welche in einem Experimentalzellaufbau mit einer Lithium-Punktreferenz aufgenommen wurden. Die gezeigten Spektren zeigen aufgrund der gewählten Referenzelektrodengeometrie starke Artefakte und sind somit nicht belastbar. Die dennoch durchgeführte Untersuchung für 1000 Zyklen, ergab eine starke Alterung der kathodenseitigen Deckschicht (CEI) und keiner signifikanten Impedanzänderung der Anode.

Dem gegenüber steht die Arbeit [Zha11], in der eine 16,6 Ah LFP-Pouchzelle zyklisch gealtert wird. Die Impedanzspektren werden dabei nicht mit einem Modell ausgewertet, sondern die Wi-

derstandswerte der signifikanten Spektrenbestandteile im Nyquist-Diagramm betrachtet. So wird nur zwischen den ohm'schen Beiträgen, dem Halbkreis im mittleren Frequenzbereich, welcher - mit Verweis auf die Literatur - der SEI zugeordnet wird, und dem kapazitiven Anstieg, der die Diffusionsprozesse abbildet, unterschieden. Die Zunahme der Impedanz über die Zyklenanzahl wird in dieser Studien dem wachsenden SEI-Widerstand zugeschrieben. Eine Degradation der Kathode kann aufgrund der rudimentären Impedanzanalyse nicht identifiziert werden.

Ähnliches Vorgehen zeigte sich in [Waa13]. In dieser Studie wurde eine NMC/Graphit-Pouchzelle mit 40 Ah untersucht. Die aufgenommenen Impedanzspektren wurden mit einem empirischen Verhaltensmodell beschrieben, was die Trennung zwischen ohm'schen Verlusten und Beiträgen im mittleren Frequenzbereich in Form eines RC-Glieds erlaubte. Eine Validierung des Modells fand nicht statt, dennoch wurden die Abhängigkeiten beider Verlustanteile von zwei unterschiedlichen Alterungsprofilen untersucht. Der mittlere Frequenzbereich wurde in dieser Arbeit den Ladungstransferprozessen zugeordnet, eine Unterscheidung nach Kathode bzw. Anode erfolgte nicht.

Zusammengefasst fanden sich zu Beginn der Dissertation keine wissenschaftliche Veröffentlichungen, die mittels Impedanzspektroskopie und einem physikalisch motiviertem Modellansatz - entwickelt und validiert an der jeweiligen Zelle - die Änderung der individuellen Verlustprozesse während der Alterung erfassten. Des Weiteren wurde ausschließlich nach den Aktivmaterialien der Zellen unterschieden, der Einfluss der Elektrodengeometrie bzw. -mikrostruktur blieb in allen Arbeiten unberücksichtigt. Dass die Mikrostruktureigenschaften das Zellverhalten stark beeinflussen wurde in [End14b] mittels FEM-Simulationen an realen Mikrostrukturen von Hochleistungs- und Hochenergiezellen gezeigt. Die Quantifizierung der spezifischen Widerstandswerte unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurde erstmals von Illig in [III14] und [III15] für Graphit-Anoden im BoL-Zustand durchgeführt. Also Modellansatz wurde ein Kettenleitermodell eingeführt, welches die mittels 3D-Rekonstruktion ermittelten Mikrostrukturparameter verwendet. Die Anwendung dieser Methode für BoL-Kathoden erfolgte erstmals von Costard in [Cos18]. In beiden Arbeiten war es durch die Verwendung des Kettenleitermodells, der DRT und belastbaren Experimentalzellmessungen mit einer neuartigen, netzförmigen Referenzelektrode erstmals möglich die individuellen Verlustprozesse der Elektroden zu identifizieren und losgelöst von der Mikrostruktur zu quantifizieren.

Die erste Anwendung von Kettenleiterelementen zur Lebensdaueranalyse von Lithium-Ionen Batterien ist in [Sti14a] bzw. [Sti14b] zu finden. Untersucht wurde dabei eine LMO-NMC/Graphit-Rundzelle. Das Kettenleitermodell diente hier zur Beschreibung der Kathodenimpedanz, wobei die realen Mikrostrukturparameter nicht vorlagen und somit bei der Modellierung nicht verwendet werden konnten. Zudem wurde die zugehörige Anode mit einer Serienschaltung aus drei RQ-Gliedern beschrieben. Die Berechnung spezifischer Werte und somit auch der Vergleich zu anderen Zell- und Elektrodengeometrien bzw. der Einfluss dieser Größen auf das Degradationsverhalten konnte hiermit nicht gezeigt werden. Somit soll als Ansatz für diese Arbeit ein ganzheitliches Zellmodell unter Verwendung zweier Kettenleiter und Einbeziehung der zugehörigen Mikrostrukturparameter erarbeitet werden. Die Veränderung der individuellen Verlustprozesse soll neben der zyklischen Belastung auch bei kalendarischer Alterung untersucht werden. Durch geeignete Wahl der Alterungsparameter soll anschließend zwischen Effekte der rein zyklischen und kalendarischer Degradation unterschieden werden.



## 3. Experimentell

In diesem Kapitel werden die vom Hersteller angegebenen Daten zur Hochenergie- und Hochleistungszelle vorgestellt sowie der Aufbau von Experimentalzellen aus den dazugehörigen Elektroden erklärt. Das beinhaltet die Zellöffnung, die Präparation der Elektroden und die Herstellung geeigneter Referenzelektroden für die EIS-Messungen in einem speziell entwickelten 3-Elektroden-Aufbau. Anschließend wird die Messtechnik zur elektrochemischen Charakterisierung vorgestellt und der im Rahmen dieser Arbeit entworfene und realisierte Alterungsmesstand für die parallele Charakterisierung von 16 Zellen beschrieben.

### 3.1. Kommerzielle Zellen

Zur Untersuchung der Degradationsmechanismen an unterschiedlichen Zelltypen wurden in dieser Arbeit zwei kleinformatige Pouchzellen des Herstellers KOKAM Co., Ltd. verwendet. Zum einen die Hochenergiezelle SLPB353452 mit 560 mAh Nennkapazität, zum anderen die Hochleistungszelle SLPB283452H mit 350 mAh Nennkapazität. Die technischen Daten laut Datenblatt sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Mittels REM- und EDX-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass beide Zellen eine Graphitanode und eine Blend-Kathode aus  $\text{LiNiCoAlO}_2$  (NCA) und  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) besitzen. Trotz gleicher Dimensionen der Zellen und gleicher Zellchemie gibt es deutliche Unterschiede im elektrischen Verhalten. So weist die Hochenergiezelle in den identischen Spannungsgrenzen von 2,70 V bis 4,20 V eine signifikant größere Nennkapazität auf, wohingegen die Strombelastbarkeit der Hochleistungszelle mit 20C bzw. 7 A wesentlich größer ist. Diese Unterschiede können ausschließlich durch ein unterschiedliches Elektrodendesign bzw. unterschiedlicher Mikrostruktur der Elektroden erklärt werden. Hierauf soll in 4.1.2.3 bzw. 4.1.3.3 näher eingegangen werden. Ob diese Unterschiede auch die Lebensdauer beider Zellen beeinflussen, soll in 4.5 diskutiert werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Hochenergiezelle SLPB353452 mit HE-Zelle abgekürzt, die Hochleistungszelle SLPB283452H mit HL-Zelle.

### 3.2. Zellöffnung und Elektrodenpräparation

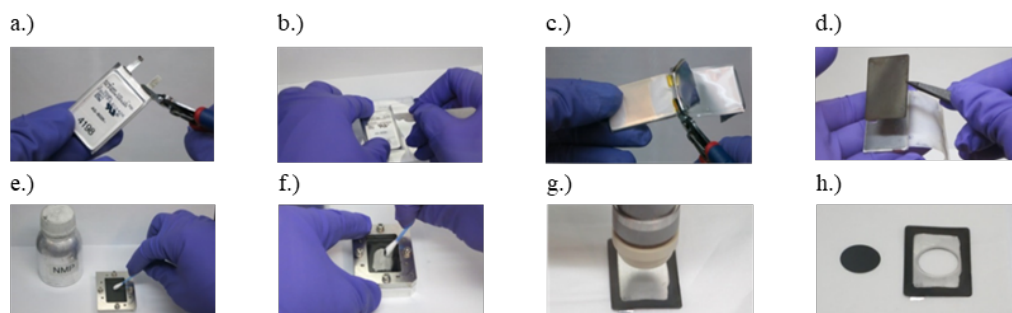
Zur Untersuchung der Einzelelektroden wurden die Pouchzellen auf die untere Spannungsgrenze von 2,70 V mit einem Strom von C/2 entladen und anschließend in einer Glovebox mit über-

Zelltyp		Hochenergiezelle (HE-Zelle)	Hochleistungszelle (HL-Zelle)
Modell		KOKAM SLBP353452	KOKAM SLPB283452H
Nennkapazität		560 mAh	350 mAh
Spannungsgrenzen	$U_{\max}$	4,20 V	4,20 V
	$U_{\min}$	2,70 V	2,70 V
Stromgrenzen	$I_{\text{laden}}$	560 mA	700 mA
	$I_{\text{entladen}}$	1120 mA	7000 mA
Betriebstemperaturen	$T_{\text{laden}}$	0 - 40 °C	0 - 40 °C
	$T_{\text{entladen}}$	-20 - 60 °C	-20 - 60 °C
Dimensionen	Dicke	3,5 mm	2,7 mm
	Höhe	52 mm	52 mm
	Breite	33,5 mm	33,5 mm
Gewicht		12 g	10 mm

**Tabelle 3.1:** Technische Daten der Hochenergiezelle KOKAM SLBP353452 und der Hochleistungszelle KOKAM SLPB283452H.

wachter Argonatmosphäre mit einem Wasser- und Sauerstoffgehalt kleiner 0,1 ppm geöffnet. Die einzelnen Arbeitsschritte sind am Beispiel der HL-Zelle in Abbildung 3.1 aufgeführt. Die Öffnung der Zelle sollte mit nicht leitfähigem bzw. isoliertem Werkzeug erfolgen. Zuerst werden die nach außen geführten Ableiter der Pouchzelle entfernt (vgl. a.)), hiernach wird mit einem Keramikskalpell die Folie an den Seiten aufgetrennt (vgl. b.)). Der vom Separator umwickelte Zellstapel kommt zum Vorschein und die Ableiterverbindung im Zellinneren wird durchtrennt (vgl. c.)). Die einzelnen Elektrodensheets können hiernach aus dem z-förmig gefalteten Separator entnommen werden (vgl. d.)). Die entnommenen Elektroden werden nach der Entnahme in einer Mischung aus EC:DMC 1:1 wt% und anschließend reinem DMC gewaschen, um alle Elektrolytreste aus der porösen Struktur der Elektroden zu entfernen. Bis auf die beiden äußeren Elektrodensheets sind alle weiteren Sheets doppelseitig mit Aktivmasse beschichtet. Zum Aufbau von Experimentalzellen können in den verwendeten Experimentalzellgehäusen allerdings ausschließlich einseitig beschichtete Elektroden eingesetzt werden. Im nächsten Schritt gilt es somit die Aktivmasse auf einer Seite des Ableiters zu entfernen. Es ist hierbei darauf zu achten, die mechanische Beanspruchung und externen Einflüsse auf die verbleibende Beschichtung so gering wie möglich zu halten. Ebenso darf keine Verunreinigung der verwendeten Werkzeuge und Materialien vorliegen. Zum Ablösen werden die entnommenen Elektroden in einem entsprechend konfektionierten Präparationsrahmen verspannt, welche die Ränder der Elektrodensheets abdichtet und sie gleichzeitig fixiert. Die freiliegende Elektrodenfläche wird mittels NMP angelöst und mit Wattestäbchen vom Ableiter entfernt (vgl. e.) und f.)). Anschließend wird aus dem freigelegten Bereich eine kreisrunde Elektrode mit einem Durchmesser von 18 mm zur weiteren Verwendung gestanzt. Die Elektrodenfläche dieser präparierten Elektroden beträgt 2,54 cm<sup>2</sup>. Um eventuelle Verunreinigungen durch die Präparation und den Stanzvorgang zu entfernen,





**Abbildung 3.1:** Arbeitsschritte zur Zellöffnung und Elektrodenpräparation in der Glovebox

Zelltyp	HE-Zelle	HL-Zelle
Anzahl Kathodensheets	7 doppelseitig + 2 einseitig	10 doppelseitig + 2 einseitig
Anzahl Anodensheets	8 doppelseitig	11 doppelseitig
Dimensionen Breite	30 mm	30 mm
Länge	44 mm	44 mm
Fläche Einzelsheet	13,2 cm <sup>2</sup>	13,2 cm <sup>2</sup>
Gesamtelektrodenfläche	211,2 cm <sup>2</sup>	290,4 cm <sup>2</sup>

**Tabelle 3.2:** Anzahl der Elektrodensheets und Zellfläche der HE und HL-Zelle

werden die Elektroden anschließend nochmals einzeln in DMC gewaschen. Nach einer Trocknungsphase von drei Minuten sind diese dann für den Aufbau in Experimentalzellen vorbereitet. Beim Öffnen der beiden Zellen konnte festgestellt werden, dass sich die Anzahl der enthaltenen Elektrodensheets entsprechend dem Zelltyp unterscheidet. So weist die HE-Zelle 7 doppelseitig und 2 einseitig beschichtete Kathoden sowie 8 doppelseitig beschichtete Anoden auf. Die HL-Zelle hat hingegen 10 doppelseitig und 2 einseitig beschichtete Kathoden und entsprechend 11 doppelseitig beschichtete Anoden. Die Dimensionen der Elektrodensheets sind in beiden Zellen gleich, so dass sich bei einer Breite von 30 mm und einer Länge von 44 mm die Fläche einer einseitigen Beschichtung von 13,2 cm<sup>2</sup> ergibt. Die HE-Zelle besitzt somit eine Zellfläche von 211,2 cm<sup>2</sup>, die HL-Zelle von 290,4 cm<sup>2</sup>. Die Daten sind nochmals in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

### 3.3. Experimentalzellen

Zur Charakterisierung der entnommenen und präparierten Elektroden aus den Pouchzellen wurden Experimentalzellen im Labormaßstab verwendet. Der Aufbau dieser Zellen erfolgt ebenso wie die Öffnung und Präparation in einer Glovebox. Die zusätzlich zu den Elektroden

erforderlichen Materialien besitzen die notwendige Reinheit zur Verwendung in Batterien und wurden - sofern notwendig - vor dem Einbringen in die Glovebox im angeschlossenen Ofen unter Vakuum für 10 h bei 120 °C getrocknet. Die verwendeten Experimentalzellgehäuse und die unterschiedlichen Zellsetups sind in den folgenden Kapiteln aufgeführt.

#### 3.3.1. Zellgehäuse

Entsprechend der angewandten Messmethoden wurden in dieser Arbeit zwei Experimentalzellgehäusetypen verwendet. Für Gleichstrommessungen zur Aufnahme von Kennlinien wurde das Gehäuse *ECC-Combi* der Firma *EL-Cell GmbH* [EL-18] verwendet. Vorteil dieses Gehäuses ist der einfache Aufbau und die damit verbundene hohe Reproduzierbarkeit der Zellen und Messungen.

Zur Durchführung von Wechselstrommessungen wie bei der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurde ein eigens am Institut entwickeltes Zellgehäuse, im Folgenden *IAM-WET-Zelle* genannt, verwendet. Vorteil dieses Zellgehäuses ist die Möglichkeit eine Referenzelektrode sehr reproduzierbar und positionstreu in den Zellstapel mit einzubringen. Die Notwendigkeit einer Referenzelektrode wird in 3.3.2 dargestellt. Die Bestandteile und die Aufbauten beider Zellgehäuse sind im Folgenden näher erläutert.

**ECC-Combi** Das *ECC-Combi* Zellgehäuse ist ein proprietäres Experimentalzellgehäuse der Firma *EL-Cell GmbH*. [EL-18] Die Bestandteile sind aus rostfreiem Edelstahl des Typs 316L und PEEK gefertigt. Zum Abdichten des Gehäuses werden eine PE-Einweg-Schneiddichtung sowie eine PTFE-Dichthülse verwendet. In Abbildung 3.2 ist der Aufbau des Gehäuses zu sehen. Die Kontaktierung der Arbeits- bzw. Gegenelektrode findet über den Deckel bzw. Boden des Gehäuses statt. Die zu verwendende Elektrodengröße beträgt 18 mm im Durchmesser. Prinzipiell bietet dieses Gehäuse auch die Möglichkeit, eine Referenz zu integrieren. Nach [End12b][End16] kann die für das Gehäuse vorgesehene Lithium-Punktreferenz allerdings bei geometrischer Asymmetrie zu starken Artefakten bei Impedanzmessungen führen. Eine als Netz ausgeführte Referenzelektrode, welche das stabilste Verhalten gegenüber Asymmetrien zeigt, lässt sich in den Aufbau der *ECC-Combi* nur sehr schwer integrieren. Aus diesem Grund wurde dieses Gehäuse in der Arbeit nur für referenzlose Gleichstrommessungen verwendet. Über jeweils zwei 2 mm Miniaturstecker am Boden und Deckel ist eine Vier-Punkt-Kontaktierung möglich.

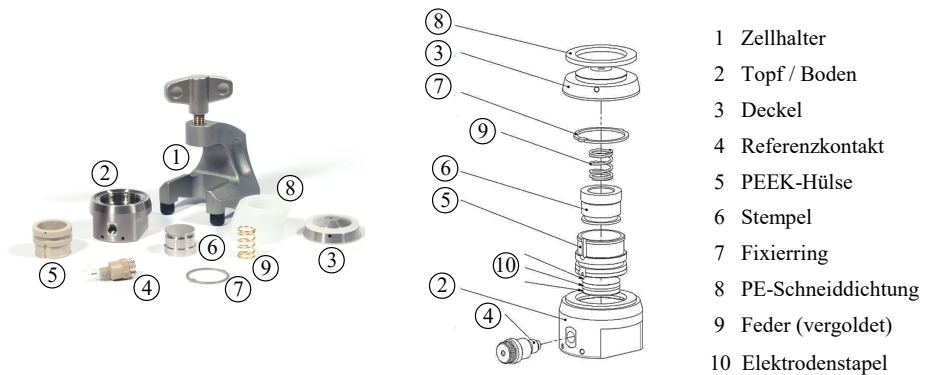


Abbildung 3.2: Aufbau und Komponenten einer ECC-Combi von EL-Cell

**IAM-WET-Zelle** In der eigens entworfenen und angefertigten IAM-WET-Zelle lässt sich eine netzförmige Referenzelektrode weitaus einfacher und weniger zeitintensiv einbauen. Das Gehäuse ist aus rostfreiem Edelstahl des Typs V4A und PEEK gefertigt. Um das Gehäuse abzudichten, werden am Deckel, am Boden sowie am Referenzkontakt FFKM-Dichtringe eingesetzt. Die Bestandteile und der Aufbau sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Auch dort beträgt der Elektrodendurchmesser 18 mm. Über eine in das Mittelstück eingelassene Metallhülse, die mittels einer Edelstahlschraube nach außen geführt ist, kann eine in den Zellstapel integrierte netzförmige Referenzelektrode mit 21,5 mm Durchmesser kontaktiert werden. Eine Trennung der Referenzelektrode gegenüber den beiden anderen Elektroden ist durch eingepasste PEEK-Hülsen realisiert. Wie beim ECC-Combi-Gehäuse findet die Kontaktierung der Arbeits- und Gegenelektrode über Boden bzw. Deckel statt. Für eine Vier-Punkt-Kontaktierung dienen jeweils zwei 4 mm Federsteckerhülsen.

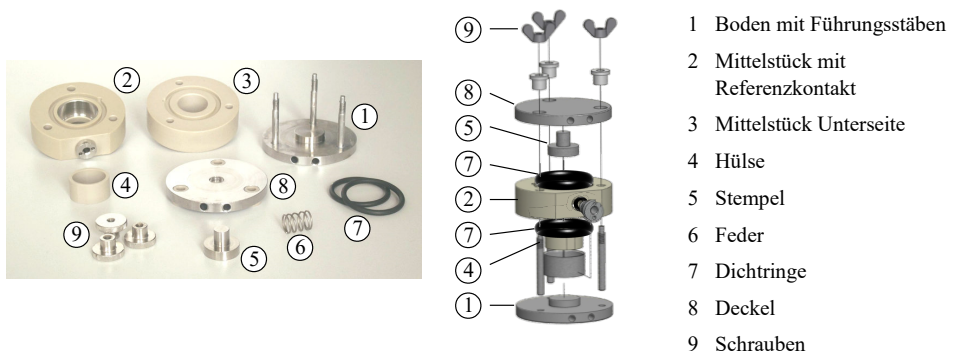
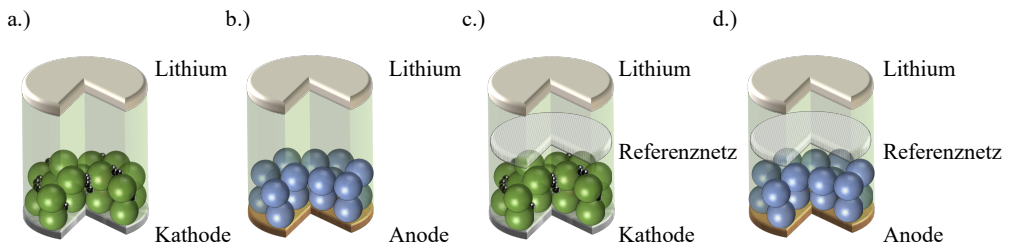


Abbildung 3.3: Aufbau und Komponenten einer IAM-WET-Zelle

### 3.3.2. Zellkonfigurationen

In Abbildung 3.4 sind die in dieser Arbeit verwendeten Zellkonfigurationen dargestellt. In allen Fällen wurde als Gegenelektrode metallisches Lithium verwendet. Die Lithiumfolie ist vom Hersteller *Sigma-Aldrich* mit einer Schichtdicke von 380  $\mu\text{m}$ . Als Elektrolyt wurde in allen Zellen der Standardelektrolyt LP 30 von *BASF SE* benutzt. Dieser besteht aus 1M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC 1:1 wt%. Die Elektrolytmenge wurde entsprechend dem Gehäuse und den verwendeten Separatoren angepasst.

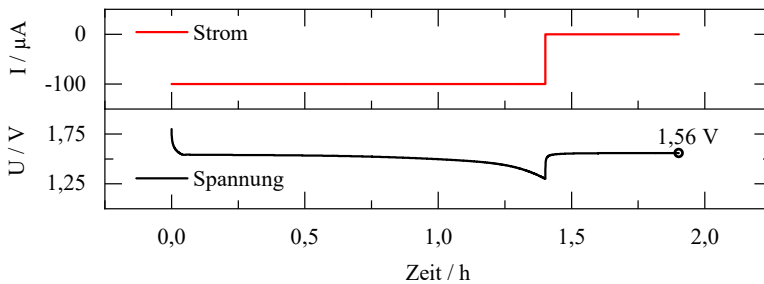
Für die Messung von Gleichstromkennlinien wurden im ECC-Combi-Gehäuse Halbzellen mit metallischem Lithium als Gegenelektrode und der Kathode, (siehe Abbildung 3.4 a.), bzw. der Anode, (siehe Abbildung 3.4 b.), als Arbeitselektrode aufgebaut. Als Separator diente in diesen Zellen ein 1,55 mm dicker Glasfaserseparator der Firma EL-Cell GmbH. Die Elektrolytmenge betrug hierfür 300  $\mu\text{l}$ . Halbzellmessungen bieten den Vorteil, dass für die Analyse der Arbeitselektrode durch die Lithium-Gegenelektrode genügend Lithium zur Verfügung steht, um alle Ladezustandsbereiche der Arbeitselektrode untersuchen zu können. Auftretende Nebenreaktionen in der Zelle, welche zusätzlich Lithium verbrauchen, können so ebenfalls ausgeglichen werden.



**Abbildung 3.4:** verwendete Zellkonfigurationen in Experimentalzellgehäusen. Halbzellen a.) und b.) sowie Halbzellen mit Referenzelektrode c.) und d.)

Die Wechselstrommessungen wurden in der IAM-WET-Zelle durchgeführt. Hierzu wurden Halbzellaufbauten mit zusätzlicher Referenzelektrode verwendet, (siehe Abbildung 3.4 c.) und d.). Das Referenznetz wurde im Zellstapel von jeweils einem Glasfaserseparator zur Arbeits- bzw. Gegenelektrode hin abgegrenzt. Der verwendete Glasfaserseparator besitzt eine Dicke von 220  $\mu\text{m}$ . Die Elektrolytmenge entsprach 120  $\mu\text{l}$  pro Separator. Die eingebrachte Referenzelektrode ermöglicht die getrennte Betrachtung der Arbeits- bzw. Gegenelektroden-eigenschaften, wie beispielsweise der Impedanz. Eine hierfür notwendige Eigenschaft der Referenzelektrode ist ein stabiles Potential. Bei den in der Literatur oft verwendeten Lithium-Metall Referenzelektroden [Del14][Kli12][Ita15] kann es durch Nebenreaktionen zu einer Potentialänderung gegenüber der Arbeits- und/oder Gegenelektrode kommen. Dies führt bei der Messung von Impedanzspektren zu starken Artefakten und Fehlbestimmungen der Elektrodenimpedanzen. Als Referenzelektrode wurde in dieser Arbeit stattdessen ein Aluminiumnetz mit 21,5 mm Durchmesser, welches mit

LTO vor dem Einbau beschichtet wurde, verwendet. [Cos16] Das nach der Beschichtung noch delithiierte LTO, lässt sich in der fertig aufgebauten Zelle aus der Gegenelektrode lithieren. Es stellt sich dann ein stabiles Potential von 1,56 V vs. Lithium ein. In Abbildung 3.5 ist der Strom- und Spannungsverlauf beim Lithieren der Referenzelektrode dargestellt. Als Ladestrom wurde  $100\ \mu\text{A}$  gewählt, die untere Abbruchspannung liegt bei 1,30 V. Nach Abklingen der Überspannungen relaxiert das Referenzpotential auf 1,56 V. Aufgrund des Zwei-Phasen-Verhaltens und dem somit weit ausgeprägten Spannungsplateaus von LTO bei 1,56 V führen auch Verluste von Lithium durch Nebenreaktionen zu keiner Potentialänderung an der Referenz.

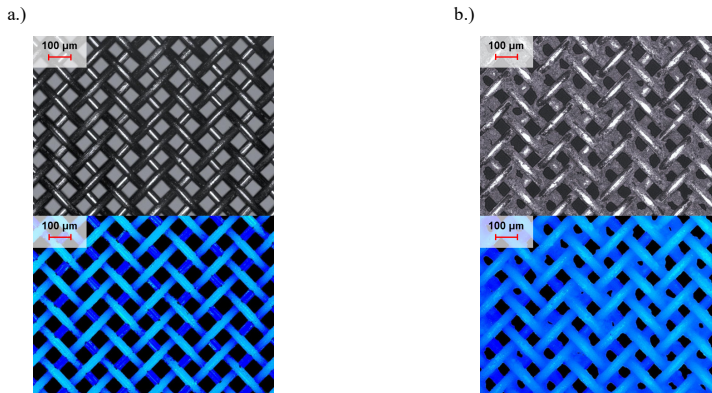


**Abbildung 3.5:** Strom- und Spannungsverlauf beim Lithieren der Referenzelektrode mit einem Strom von  $100\ \mu\text{A}$ .

### 3.3.3. Herstellung von Referenzelektroden

Da es zu Beginn der Arbeit noch keine käuflich erwerbbar Referenzelektroden in passender Geometrie gab, musste ein eigener Herstellungsprozess entwickelt werden. Neben der Herstellung des Slurry wurden auch die notwendige Vorbehandlung der Netze, der eigentliche Beschichtungsprozess sowie die Trocknung durch umfangreiche Parameter- und Materialvariationen untersucht. Aus den aus einer Bachelorarbeit [Bas14] gewonnenen Erkenntnissen wurde der folgende Herstellungsprozess definiert:

**Slurryherstellung** Als Aktivmaterial wurde feinkörniges LTO-Pulver (LT131201) von Toho Titanium verwendet. Als Binder kam PVDF 182702 von Sigma-Aldrich zum Einsatz. Zur Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit wurde der Leitruß TIMCAL C-ENERGY SUPER C45 hinzugefügt. In Anlehnung an [Buq11][Kim12][Nag05][La 13] wurden die Verhältnisse zu 85 wt% Aktivmaterial, 10 wt% Binder und 5 wt% Leitruß gewählt. Als Lösungsmittel wurde NMP 328634 von Sigma-Aldrich verwendet. Die Herstellung des Slurry erfolgte in der Glovebox. Nach dem Vermengen der Trockenkomponenten wurde unter der Verwendung eines Magnetrührers NMP zugefügt. Die Menge wurde so gewählt, dass sich eine zum Beschichten ausreichende niedrige Viskosität einstellte. Für eine Pulvermischung von rund 500 mg wurden daher 35 ml NMP verwendet. Der so hergestellte Slurry wurde in der Glovebox gelagert.



**Abbildung 3.6:** Lasermikroskopaufnahme einer Referenzelektrode (oben: Farb- und Laserinformation, unten: farbkoodierte Höheninformation) vor der Beschichtung a.) und nach der Beschichtung b.)

**Vorbereitung der Netze** Die Netze mit einem Durchmesser von 21,5 mm wurden aus einem Aluminiumquadratmaschengewebe mit einer Maschenweite von  $75\ \mu\text{m}$  und einer Dicke von  $52\ \mu\text{m}$  gestanzt. Aluminium bildet mit Luftsauerstoff sofort eine passivierende Aluminiumoxidschicht aus. Diese Schicht verhindert zwar eine weitere Oxidation des Metalls, besitzt aber bei  $20\ ^\circ\text{C}$  einen spezifischen Widerstand von  $1\ \text{T}\Omega$ , was es für die Verwendung als Elektrode ungeeignet macht. Um das Oxid vor dem Beschichten mit Aktivmaterial zu lösen, wurden die Netze einzeln für wenige Sekunden in rauchende Salzsäure (37% volumetrisch) getaucht. Nach dem Ätzen wurden die Netze sofort in destilliertem Wasser ausgewaschen und danach noch in hochreinem Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. Der Transfer der Netze in die Glovebox erfolgte unter Luftausschluss in Isopropanol, so dass sich vor der Beschichtung keine Oxidschicht mehr auf den Netzen bilden konnte.

**Beschichtung und Trocknung** Zur Beschichtung wurden die Netze zuerst in der Glovebox an einem dünnen Draht aufgefädelt. Als Hilfsmittel wurde hierzu eine Festhaltepinzette benutzt, deren Spitzen mit Schrumpfschlauch ummantelt wurden. Dadurch wurde die mechanische Belastung der Netze während des Auffädeltvorgangs drastisch minimiert, sodass Knicke in der Regel vermieden werden konnten. Anschließend wurden sie in ein Slurry getaucht. Hierbei war darauf zu achten, dass sich keine inhomogene Beschichtung, vor allem an den Rändern, ergab. Um eine gleichmäßige Verteilung der LTO-Partikel in der Suspension zu gewährleisten, wurde der Slurry mittels Magnetrührer kontinuierlich aufgerührt. Die Netze wurden anschließend am Auffädeldraht mit Klebestreifen an einem Trocknungsgestell in der Glovebox fixiert und trocknete für 12 Stunden in der Gloveboxatmosphäre. Anschließend erfolgte ein weiterer Trocknungsschritt im Vakuum-Ofen der Glovebox bei  $120\ ^\circ\text{C}$  für 3 Stunden, damit das Lösungsmittel komplett entweicht und der Binder polymerisiert. In Abbildung 3.6 sind Lasermikroskopaufnahmen eines

Referenznetzes vor und nach der Beschichtung zu sehen. Wie man erkennen kann, ist ein Großteil der Drahtstruktur mit LTO überzogen. Ein Verschließen der Masche durch Aktivmaterial konnte weitgehend vermieden werden.

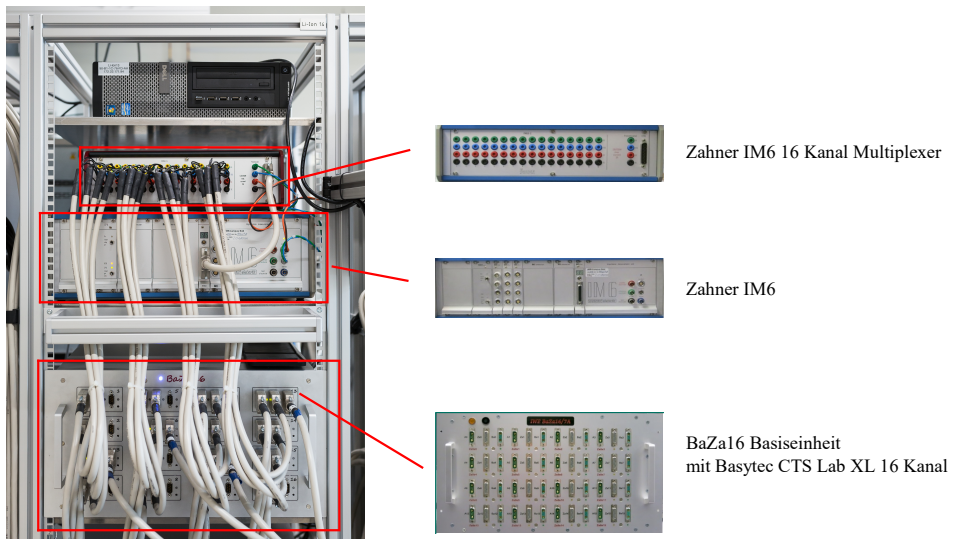
## 3.4. Messtechnik

### 3.4.1. Messstand zur elektrochemischen Charakterisierung

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Messsysteme verwendet. Die elektrochemischen Charakterisierungen der Pouch- sowie Experimentalzellen erfolgten an einem 8-Kanal *Solartron 1470E multichannel cell test system* mit angeschlossenem *FRA 1455A*. Dieses System ermöglicht Messungen in einem Spannungsbereich von -3 V bis +10 V und einem Strommaximum von 4 A. Die Impedanzmessbrücke erlaubt Impedanzmessungen von 10  $\mu$ Hz bis 1 MHz. Alle Messungen wurden in einer Klimakammer des Typs *VT 4002* von *Vötsch Industrietechnik GmbH* durchgeführt. Die verwendete Kammer erlaubt die Temperierung von -40 °C bis 130 °C und ist über eine Schnittstelle mit dem Messsystem verbunden. Hierdurch ist eine Ansteuerung der Klimakammer und somit eine automatisierte Messdurchführung möglich.

### 3.4.2. Alterungsmessstand

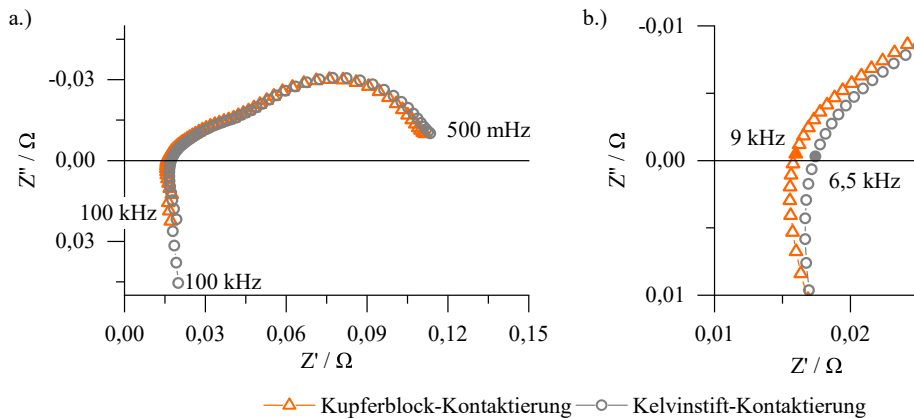
Die Alterungstests wurden an einem in einer Diplomarbeit [Buc14] eigens entworfenen Prüfstand durchgeführt. Aufgrund der hohen Anzahl von 84 Zellen und der langen Messzeit von über 15 Wochen parallel belasteter Zellen wäre die Verwendung mehrerer Geräte des zuvor aufgeführten Messsystems nicht wirtschaftlich gewesen. Notwendig war ein System, welches die Belastung von mehreren Zellen (> 10 Stück) parallel ermöglicht und zu gegebenen Zeitpunkten eine Charakterisierung mittels EIS erlaubt. Durch intelligente Planung der Experimente und Startzeitpunkte konnte der Charakterisierungszeitpunkt so gewählt werden, dass immer nur eine Zelle die temporäre Anforderung einer Impedanzmessung stellte. Die Kombination eines Mehrkanal-Zyklierers mit einer 1-Kanal Impedanzmessbrücke stellte somit die wirtschaftlichste Realisierung dar. Als Zyklereinheit wurde ein *CTS LAB XL* der Firma *Basytec GmbH* mit 16 Kanälen verwendet. Der Spannungsbereich liegt bei  $\pm 6$  V, die maximale Stromstärke bei 5 A pro Kanal. Die Impedanzmessungen wurden an einem IM6 von *ZAHNER-elektrik GmbH* durchgeführt. Das Gerät weist einen Spannungsbereich von  $\pm 10$  V und ein Strommaximum von 3 A auf. Der messbare Frequenzbereich reicht von 10  $\mu$ Hz bis 8 MHz. Um einen automatisierten Messablauf gewährleisten zu können und ein Wechsel der Zellen zwischen den Systemen zu vermeiden, wurden beide Geräte unter Verwendung einer selbst entworfenen Multiplexer-Einheit (Basiseinheit) zu einem Messstand zusammengeführt. Kernkomponente der Basiseinheit ist eine ansteuerbare Relaisplatine, welche die Verbindung der Zelle zum jeweiligen Messgerät umsetzt, gleichzeitig aber auch im Fehlerfall eine allpolige Trennung aller Zellen ermöglicht. Zur Steuerung und



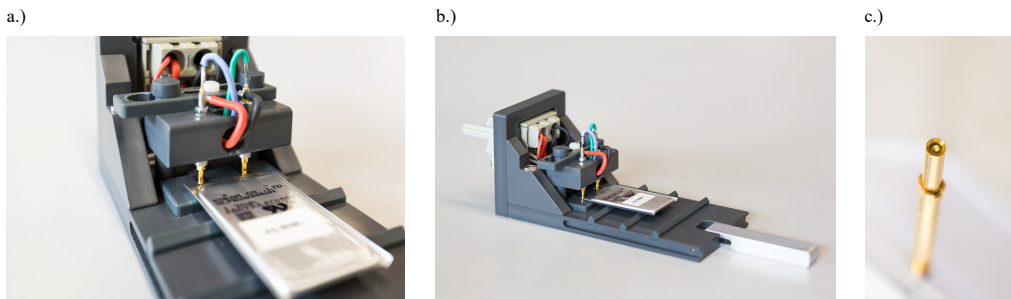
**Abbildung 3.7:** BaZa16 Messstand mit den verwendeten Einzelkomponenten: Zahner IM6 Impedanzmessbrücke mit 16-Kanal Multiplexer, sowie BaZa16 Basiseinheit mit Basytec CTS Lab XL 16-Kanal Zyklierer.

Überwachung weiterer System- und Zellparameter, wie Spannung, Strom und Temperatur, wurde eine Software mit *LabVIEW* entwickelt. In Anlehnung an die beiden verwendeten Geräte wurde dieser Messstand BaZa16 bezeichnet. Der Aufbau des Systems ist in Abbildung 3.7 zu sehen. Die Temperierung der Zellen zwischen 25 °C und 60 °C erfolgte in den Klimakammern *IPP110* von *Memmert GmbH + Co. KG* und *Friocell 111* von *MMM Medcenter Einrichtungen GmbH*. Die Kontaktierung der Pouchzellen erfolgte über die Kelvinstifte F83509B0001G180 von *Feinmetall GmbH*. Die am Institut zuvor entwickelte Kontaktierungseinheit mit Kupferblöcken [Sch13] erwies sich bei den in dieser Arbeit erforderlichen Langzeitvortests als instabil. So kam es durch Selbstlösen der Verschraubung oder Kupferoxidation zum einen zu Kontaktverlust zwischen Kupferblock und Ableiterfahne, zum anderen auch zu regelmäßigen kurzzeitigen Kontaktunterbrechungen. Oftmals führte dies zum Abbruch des Prüfplans oder zu starken Artefakten auf den Strom- bzw. Spannungssignalen. Als zuverlässige Alternative wurden Kelvinstifte eingeführt, diese gewährleisteten durch den Federdruck einen kontinuierlichen Kontakt und zeigen auch bei Messreihen über Wochen und Monate keine Ausfälle. Die höhere Koppelinduktivität und die damit verbundene Auswirkung auf die Ergebnisse der EIS-Messungen [Sch13] wurde in Anbetracht der Vorteile in Kauf genommen. Für die untersuchten Zellen zeigte sich nur eine sehr geringe Abweichung. In Abbildung 3.8 a.) ist jeweils ein Impedanzspektrum einer HL-Zelle bei SoC 50 % und 25 °C im Frequenzbereich von 100 kHz bis 500 mHz mit Kupferblock-Kontaktierung und Kelvinstift-Kontaktierung zu sehen. Wie man erkennen kann, führt die höhere Koppelinduktivität der Kelvinstifte zu einem ausgeprägteren induktiven Ast bei hohen Frequenzen. Der Unterschied beider Spektren im niederfrequenten Bereich ist einzig durch einen minimal





**Abbildung 3.8:** Vergleich der Impedanzdaten einer HL-Zelle bei SoC 50% und 25 °C mit Kupferblock-Kontaktierung und Kelvinstift-Kontaktierung. a.) Nyquist-Diagramm von 100 kHz bis 500 mHz, b.) Zoom um den Bereich des Durchtritts an der Realachse.



**Abbildung 3.9:** Kontaktiereinheit der Pouchzelle mit Kelvinstiften F83509B0001G180 von Feinmetall GmbH.

unterschiedlichen Ladezustand der Zellen zu erklären, die Kontaktierung hat hierauf keinen Einfluss. Betrachtet man den Bereich beim Durchtritt der reellen Achse in b.), so ist zu erkennen, dass sich die Durchtrittsfrequenz aufgrund der Kontaktierung unterscheidet. Für die Kupferblockkontaktierung kann eine Durchtrittsfrequenz von circa 9 kHz festgestellt werden. Bei der Kontaktierung mit den Kelvinstiften ist diese minimal geringer und liegt bei 6,5 kHz. Für die weitere Auswertung der Impedanzdaten mittels DRT stellt dies aufgrund der geringeren Information im kapazitiven Bereich zwar ein Nachteil dar, allerdings beläuft sich der Unterschied nur auf wenige kHz. Der Aufbau der Kontaktierung mit den Kelvinstiften ist in Abbildung 3.9 zu sehen. An den Ableiterfahnen der Pouchzelle werden die Kelvinstifte möglichst nah am Austritt aus der Zelle angesetzt (siehe Abbildung 3.9 a.)). Zur Fixierung der Stifte und zur Kontaktierung der Abgriffe an den selbigen wurde ein Tragrahmen mit angebrachtem D-SUB-Stecker entwickelt. Zusätzlich wurde noch ein Temperatursensor des Typs AD 592 angebracht, welcher der

Basiseinheit des BaZa16 die Zelltemperatur als Sicherheitsparameter liefert. Um keine kontaktierungsbedingten Unterschiede in den Impedanzmessungen und weiteren Analysen zu erhalten, wurde diese Kontaktierungseinheit ebenso an den Solartron-Messplätzen unter Verwendung eines Adapters benutzt.

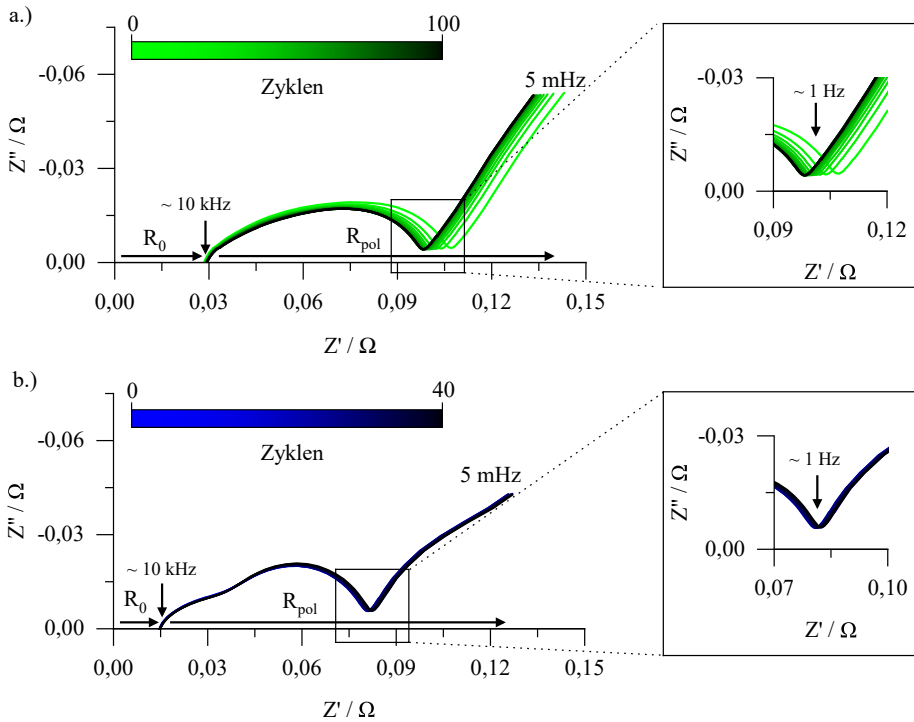
## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Begin of Life-Charakterisierung und Modellentwicklung

Die im Folgenden aufgeführten Charakterisierungsmethoden und deren Ergebnisse dienen als Referenz für den Neuzustand (BoL, von engl. begin of life) beider Zellen. Nur durch eine sorgfältige und ausführliche Grundcharakterisierung können die Veränderungen, die sich während der umfangreichen Alterungsstudie (siehe Abschnitt 4.2) in den beiden Zelltypen ergeben, den intern ablaufenden Prozessen zugeordnet und quantifiziert werden.

#### 4.1.1. Durchgeführte Messungen und Untersuchungen

In den nächsten Unterkapiteln werden die allen weiteren Messungen vorangestellte Nachformierung der kommerziellen Zellen sowie der daraus gewonnenen Elektroden in den Experimentalzellen behandelt, danach die Messverfahren mit ihren entsprechenden Messparametern und -abläufen detailliert beschrieben. Insbesondere für die EIS-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen (0 °C - 40 °C) und unterschiedlichen SoCs (0 % - 100 %) werden umfangreiche Studien vorgestellt, die es gewährleisten, dass die HE-, HL- und die Experimentalzellen jeweils an einem stabilen Arbeitspunkt gemessen werden, der einen bestmöglichen Kompromiss zwischen Genauigkeit und Zeitdauer darstellt. Nacheinander werden so für die Hochenergiezelle (siehe Unterabschnitt 4.1.2) und die Hochleistungszelle (siehe Unterabschnitt 4.1.3) die Kennlinienanalyse mittels Kennlinienfit, der C-Ratentest, die Mikrostrukturanalyse von Kathode und Anode mittels Tomographie, die elektronische Schichtleitfähigkeit der Elektroden, der Innenwiderstand mittels DC- und EIS-Messungen und letztendlich die niederfrequenten Verlustprozesse identifiziert und quantifiziert. Daraus werden dann geeignete Ersatzschaltbildmodelle für Kathode und Anode abgeleitet und letztendlich die beiden Zellmodelle für HE- und HL-Zelle aufgestellt. Diese Zellmodelle erlauben nun die Quantifizierung der ohm'schen Verlustanteile  $R_0$ , dem Kontaktwiderstand von Kathode und Anode  $P_{3/4}$ , dem SEI-Widerstand  $P_1$ , den beiden Ladungstransferwiderständen:  $P_2$  der Kathode und  $P_5$  der Anode, den Anteil verursacht durch die Verluste in der porösen Mikrostruktur  $R_{Mikrostruktur}$ , sowie der niederfrequenten Verlustanteile  $R_{nf}$ . Diese wurden für beide Zellen jeweils bei SoC 0, 20, 40, 60, 80 und 100 % und bei Temperaturen von 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 und 0 °C bestimmt. Damit liegen ausreichend viele und gut vergleichbare

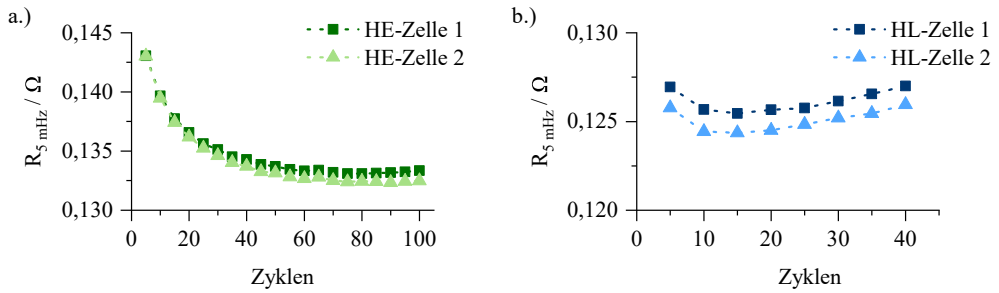


**Abbildung 4.1:** Nyquistdiagramm von Hochenergiezelle, in a.) und Hochleistungszelle in b.), gezeigt werden jeweils Impedanzspektren bei einem SoC von 50 % und einer Temperatur von 25 °C während der Nachformierung über insgesamt 100 Zyklen.

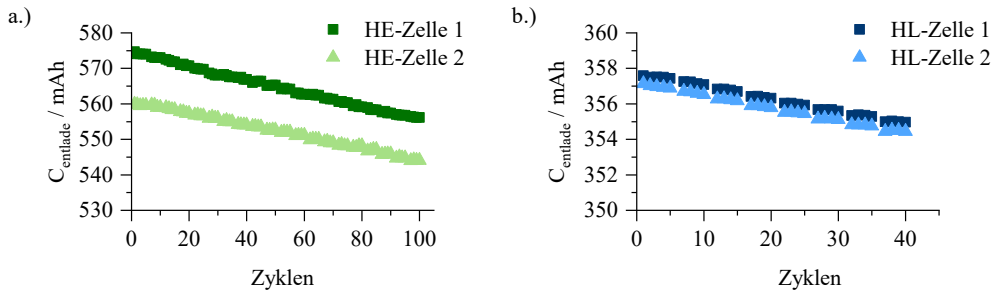
Datensätze für je eine kommerzielle HE- und HL-Zelle vor, die Grundvoraussetzung für die in Abschnitt 4.2 beginnende Alterungsstudie sind, die zusätzlich und erstmals den Einfluss der Elektrodenstruktur auf die Zelldegradation erklären soll.

#### 4.1.1.1. Nachformierung der Pouchzellen

Über die Belastungen und Lagerbedingungen vor dem Erwerb der Zellen oder auch die exakten Formierprotokolle beim Hersteller lagen beim Erwerb keine Informationen vor. Es zeigte sich aber in den ersten Testreihen eine signifikante Änderung der Zellimpedanz über eine große Anzahl durchgeführter Vollzyklen. Entgegen der Erwartung nahmen die Innenwiderstände bei der Zellen hierbei nicht zu, sondern sanken merklich ab. Zur genaueren Untersuchung dieses Verhaltens wurden jeweils zwei HE- und HL-Zellen bei 25 °C mit einem Ladestrom von C/2 und einem Entladestrom von 1C zyklert. Nach jeweils fünf Zyklen wurde eine EIS-Messung bei SoC 50 % durchgeführt. Bei den HL-Zellen reichten zur Untersuchung 40 Zyklen aus, die HE-Zellen musste hingegen 100-mal zyklert werden. In Abbildung 4.1 sind jeweils exem-



**Abbildung 4.2:** Änderung des  $R_{5\text{mHz}}$  bei SoC 50 % und 25 °C über die Zyklen für jeweils zwei Zellen des Typs HE in a.) und HL in b.).



**Abbildung 4.3:** Kapazitätsverlauf über Zyklen während der Nachformierung der HE-Zellen in a.) und der HL-Zelle in b.).

plarisch die Impedanzspektren einer Zelle dargestellt. Bei beiden Zellen ist keine signifikante Veränderung des  $R_0$  zu erkennen. Hingegen zeigt sich eine deutliche Änderung des  $R_{\text{pol}}$ . Zur besseren Verdeutlichung der Widerstandsänderung wurde der Verlauf des Realteils des niederfrequentesten Messpunktes bei 5 mHz  $R_{5\text{mHz}}$  über die Zyklen in Abbildung 4.2 dargestellt. Hierbei gilt:

$$R_{5\text{mHz}} = R_0 + R_{\text{pol}} \quad (4.1)$$

Für die HE-Zelle ist initial eine sehr gute Übereinstimmung des  $R_{5\text{mHz}}$  beider Zellen zu erkennen. Im Verlauf der Zyklisierung nimmt dieser bei beiden Zellen deutlich ab und nähert sich ab circa Zyklus 60 einem stabilen Wert. Beide HE-Zellen unterscheiden sich bei höherer Zyklenzahl zwar minimal im Absolutwert des  $R_{5\text{mHz}}$ , qualitativ zeigen sie aber gleiches Verhalten. Ab Zyklus 80 kommt es bei beiden HE-Zellen wieder zu einem leichten Anstieg des  $R_{5\text{mHz}}$ . Die initiale Reproduzierbarkeit des  $R_{5\text{mHz}}$  der beiden HL-Zellen ist im Vergleich zu den HE-Zellen schlechter, allerdings zeigen auch beide HL-Zellen über die Zyklen einen identischen Verlauf. Bis Zyklus 15 kommt es hier zu einem starken Abfall  $R_{5\text{mHz}}$ , danach steigt dieser wieder deutlich an. Betrachtet man den Kapazitätsverlauf beider Zelltypen über die durchgeführten Zyklen in Abbildung 4.3, so lässt sich feststellen, dass keine Änderung im Maße der  $R_{5\text{mHz}}$ -Änderung erkennbar ist. Es kommt über den Nachformiervorgang zwar zu einer Kapazitätsabnahme,

diese ist aber kontinuierlich und in geringem Maße. Eine Korrelation zwischen Änderung des Innenwiderstandes und der Kapazität ist nicht zu erkennen. Für die weiteren Alterungsstudien ist allerdings ein stabiler Ausgangszustand aller Zellen notwendig. Auf Basis dieser Erkenntnisse durchliefen alle Zellen vor dem eigentlichen Alterungstest eine Nachformierung. Für die HE-Zellen wurde ein Kompromiss aus Messzeit und notwendiger Genauigkeit getroffen und die Zyklenanzahl auf 60 festgelegt. Die HL-Zellen wurden entsprechend der deutlicheren  $R_{5\text{mHz}}$ -Änderung 15-mal zyklert.

#### 4.1.1.2. Formierung der Experimentalzellen

Aus den in Abschnitt 3.2 bestimmten Elektrodenflächen und den Nennkapazitäten der beiden Pouchzellen lassen sich die flächenspezifischen Nennkapazitäten berechnen. So ergibt sich für die Hochenergiezelle bei einer Nennkapazität  $C_{n,HE}$  von 560 mAh und einer Elektrodenfläche  $A_{el,HE}$  von 211,2 cm<sup>2</sup> eine flächenspezifische Nennkapazität von:

$$C_{A,spec,HE} = \frac{C_{n,HE}}{A_{el,HE}} = \frac{560\text{mAh}}{211,2\text{cm}^2} = 2,65 \frac{\text{mAh}}{\text{cm}^2}. \quad (4.2)$$

Analog ergibt sich für die HL-Zelle bei einer Nennkapazität von 350 mAh und einer Elektrodenfläche von 290,4 cm<sup>2</sup> eine flächenspezifische Nennkapazität von:

$$C_{A,spec,HL} = \frac{C_{n,HL}}{A_{el,HL}} = \frac{350\text{mAh}}{290,4\text{cm}^2} = 1,21 \frac{\text{mAh}}{\text{cm}^2}. \quad (4.3)$$

Für die Experimentalzellen mit einer Elektrodenfläche  $A_{Ex}$  von 2,54 cm<sup>2</sup> ergeben sich die Nennkapazitäten somit zu:

$$C_{n,Ex,HE} = 6,73\text{mAh} \quad C_{n,Ex,HL} = 3,07\text{mAh}. \quad (4.4)$$

Alle Experimentalzellen wurden nach dem Aufbau formiert, um stabile Betriebsbedingungen für die folgenden Messungen zu gewährleisten. Hierzu wurden die Zellen mit zwei Zyklen mit C/10 ohne CV und jeweils zwei Zyklen mit C/5 und C/2 mit anschließender CV-Phase mit dem Abbruchkriterium  $I_{lade} < C/10$  belastet. Für die Kathodenhalbzellen gilt der Spannungsbereich 3,00 V bis 4,30 V, für die Anodenhalbzellen 0,01 V bis 0,80 V.

#### 4.1.1.3. Leerlaufkennlinie

Leerlaufkennlinien wurden sowohl von den Pouchzellen als auch den Einzelelektroden in Halbzellen bei 25 °C mittels quasi-stationärer Messung aufgezeichnet. Der Messablauf war bei allen Zelltypen identisch. Die Zellen wurden mit C/2 auf die obere Abbruchspannung  $U_{max}$  geladen und dort bis zum Stromabbruchkriterium C/40 gehalten. Durch diesen Schritt kann von einer vollgeladenen Zelle ausgegangen werden. Hiernach wurden die Zellen mit C/40 bis zur unteren Abbruchspannung  $U_{min}$  entladen. Der Kennlinienverlauf von  $U_{max}$  bis  $U_{min}$  dieser Entladephase

wird als OCV-Kennlinie verwendet. Durch den geringen Entladestrom ist die durch den Innenwiderstand verursachte Überspannung so gering, dass der Fehler gegenüber einer stationären OCV-Messung vernachlässigt werden kann. Aus der aufgenommenen Leerlaufkennlinie kann anschließend die ICA und DVA berechnet werden.

#### 4.1.1.4. C-Ratentest

Die Leistungsfähigkeit der Pouchzellen wurde mittels eines C-Raten-Entladetests bei 25 °C ermittelt. Hierzu wurden die Zellen immer mit einem Strom von  $C/2$  bis  $U_{\max}$  geladen und anschließend bis zu einem Abbruchstrom von  $C/40$  auf dieser Spannung gehalten. Nach dem Ladeschritt schlossen sich jeweils Entladeschritte unterschiedlicher C-Rate an. Die HE-Zelle wurde mit  $C/40$ ,  $C/10$ ,  $C/5$ ,  $C/2$ ,  $1C$ ,  $2C$ ,  $3C$ ,  $4C$  und  $5C$  entladen, die HL-Zelle zusätzlich noch mit  $6C$ ,  $7C$ ,  $8C$ . Betrachtet man die Entladekapazität über der C-Rate, lässt sich die Leistungsfähigkeit des jeweiligen Zelltyps beurteilen.

#### 4.1.1.5. DC-Widerstand

Um den DC-Widerstand der Zellen aufzunehmen, wurde ein 18 s Puls der Stärke  $1C$  bei 25 °C in den SoCs 100, 80, 60, 40, 20 und 0 % an den Pouchzellen aufgenommen. Die Zellen wurden zuvor, wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben, vollgeladen und anschließend durch Kenntnis der Zellkapazität mit einem Strom von  $C/2$  auf die jeweiligen Ladezustände entladen. Die Entladezeit wurde entsprechend  $Q = I \cdot t$  gewählt. Hiernach schloss sich eine 3-stündige OCV-Phase an um das Abklingen aller Polarisationsverluste der Zelle zu gewährleisten. Anschließend fand die eigentlich DC-Widerstandsmessung statt.

#### 4.1.1.6. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Analyse des Wechselstromwiderstands mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie wurde sowohl an den Pouchzellen als auch zur späteren Prozesszuordnung an den Elektroden in Experimentalzellgehäusen durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 40 °C in 5 °C-Schritten und von SoC 0 % bis SoC 100 % in 20 %-Schritten. Der Ablaufplan der Messreihe ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt. Die Einstellung des Ladezustands erfolgte immer bei 25 °C. Bei den Pouchzellen wurden die SoCs anhand der Leerlaufkennlinie über die berechnete Ladungsmenge mit einem Strom von  $C/2$  eingestellt. Hiernach folgte eine OCV-Phase  $OCV_{\Delta SoC}$ . Bei den Experimentalzellen wurde der zur Vollzelle korrespondierende Ladezustand anhand der in Abschnitt 4.1.2.1 bzw. 4.1.3.1 bestimmten Elektrodenpotentiale eingestellt. Hierzu wurden die Zellen mit einem Strom von  $C/2$  bis zum Erreichen des Spannungswert entladen, worauf eine CV-Phase definierter Zeit  $CV_{\Delta SoC}$  folgte. Nach dem korrekten Einstellen des gewünschten Ladezustands wurde eine EIS-Messung bei 25 °C durchgeführt. Hiernach wurde die Temperatur der Klimakammer auf 40 °C geändert.

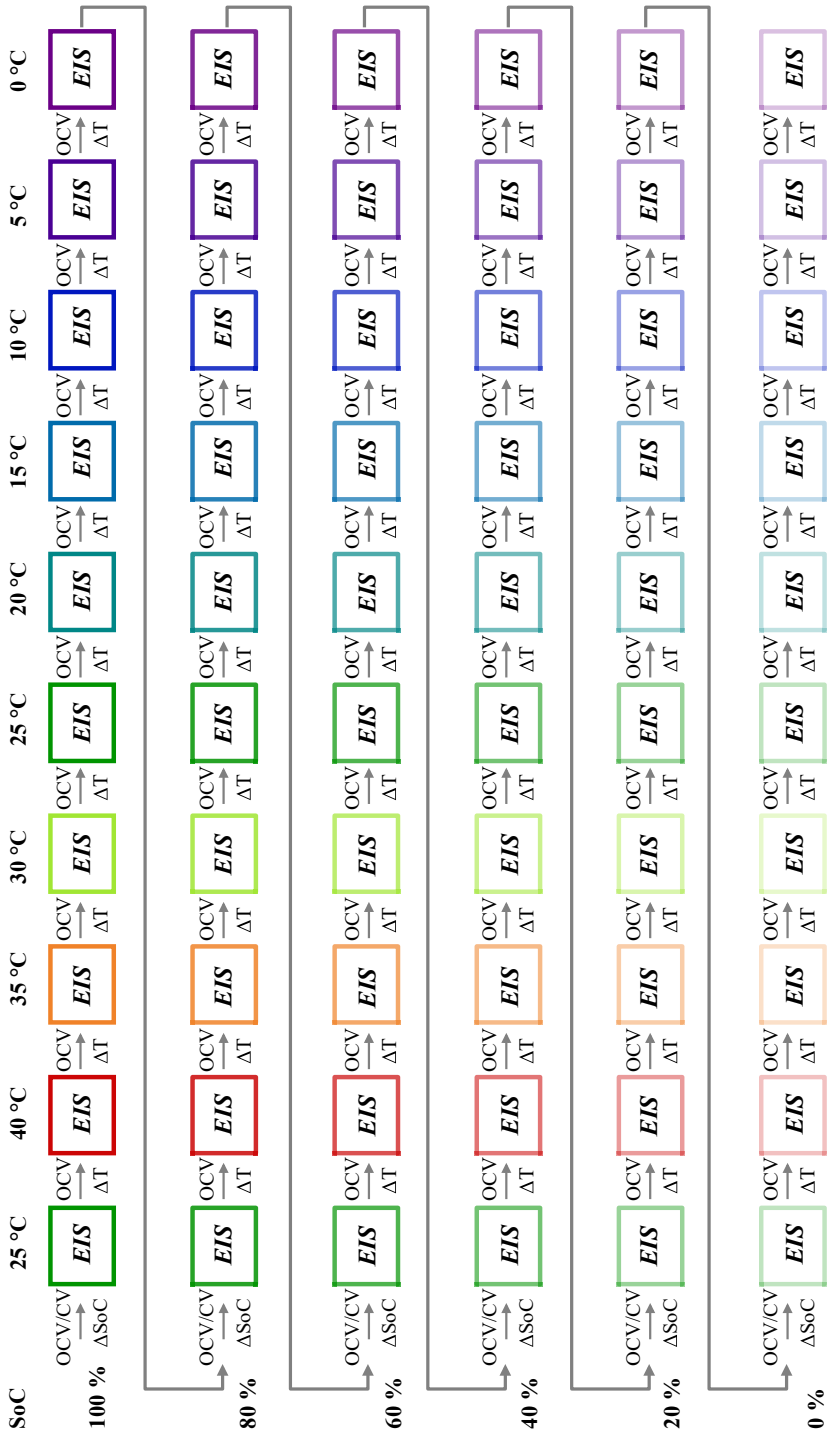
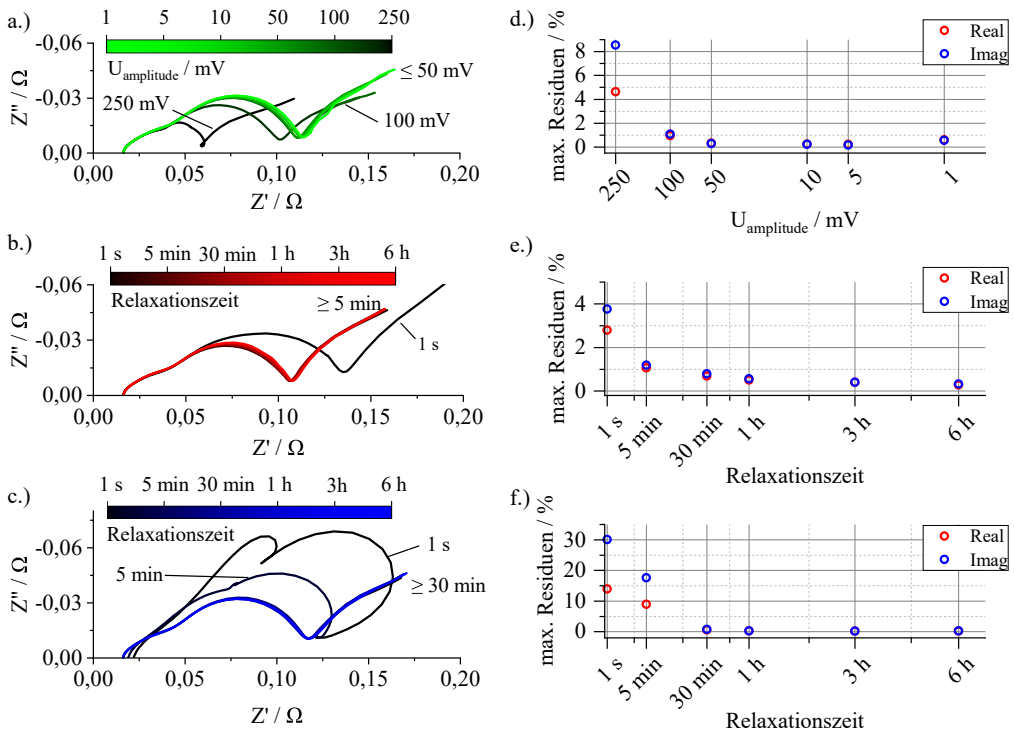


Abbildung 4.4: schematische Darstellung der Messreihen des EIS-Kennfeldes

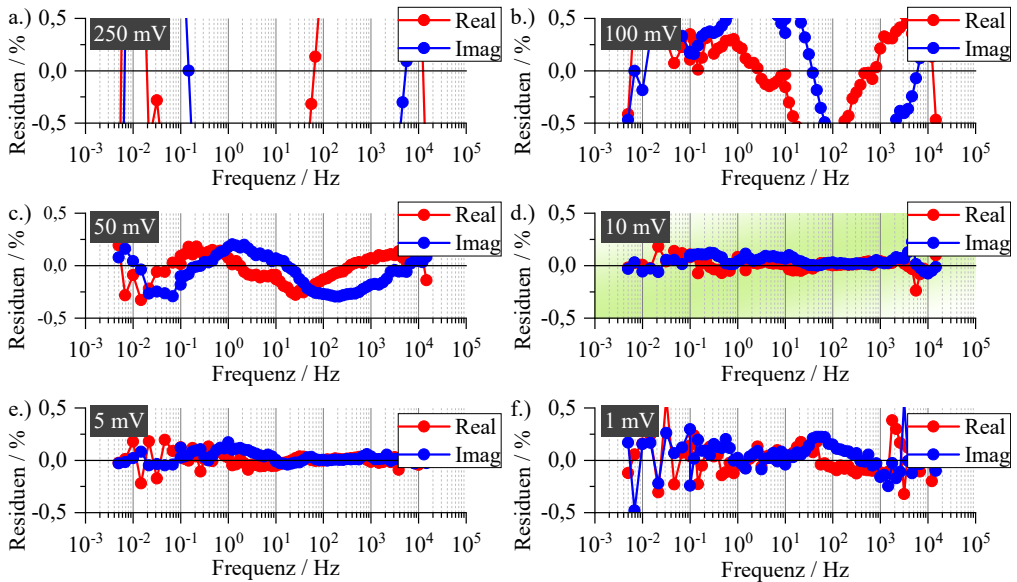


Nach einer entsprechenden Wartezeit  $OCV_{\Delta T}$ , die für die Änderung der Kammer- und Zelltemperatur benötigt wird, folgte die nächste EIS-Messung. Dieser Schritte wiederholte sich bis einschließlich  $0^{\circ}\text{C}$ , wonach die Zelle auf  $25^{\circ}\text{C}$  gebracht wurde und der neue SoC eingestellt werden konnte. Um die notwendigen Bedingungen einer korrekten EIS-Messung (siehe Unterabschnitt 2.2.3) erfüllen zu können, mussten die Amplitude des Anregungssignals  $U_{amp}$  sowie die Zeiten  $OCV_{\Delta SoC}$ ,  $CV_{\Delta SoC}$  und  $OCV_{\Delta T}$  vorab für jeden Zelltyp bestimmt werden. Die Ermittlung dieser Parameter ist exemplarisch für die HL-Zelle im Folgenden und in Abbildung 4.5 beschrieben. Die Messungen wurden bei SoC 50 % und  $25^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.



**Abbildung 4.5:** Variation der Messparameter der HL-Zelle. a.) Höhe der Anregungsamplitude bei SoC 50 % und  $25^{\circ}\text{C}$ . b.) Dauer der OCV-Phase nach Einstellen des SoC 50 %. c.) Dauer der OCV-Phase nach Temperaturänderung von  $0^{\circ}\text{C}$  auf  $25^{\circ}\text{C}$ . d.-f.) zeigen die zugehörigen maximalen Kramers-Kronig-Residuen.

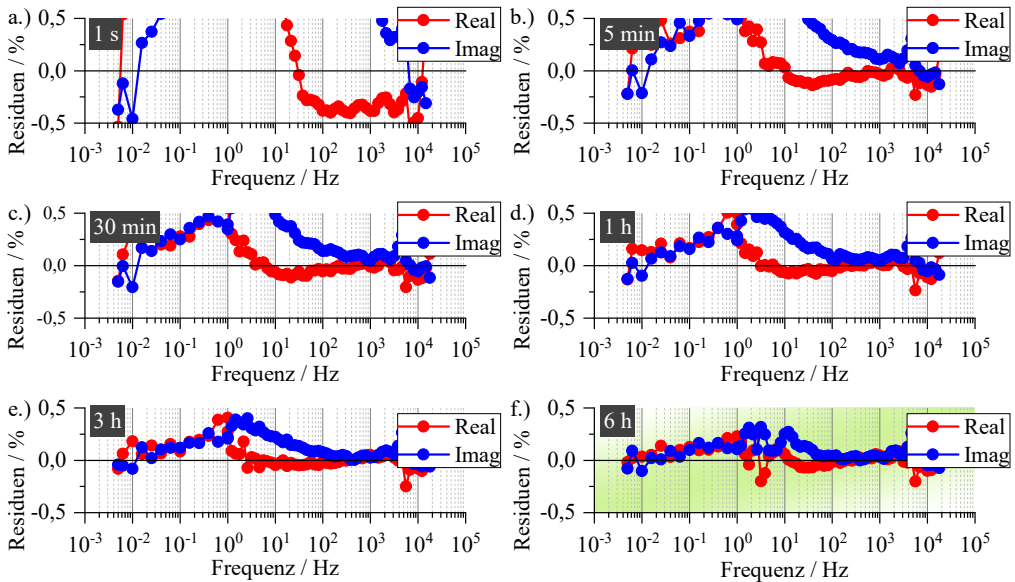
- Die Stärke des Anregungssignals  $U_{amp}$  muss zum einen so gewählt werden, dass es bei zu niedriger Amplitude nicht zu einer starken Überdeckung des Nutzsignals durch Störsignale kommt, zum anderen, dass bei zu hoher Amplitude das Kriterium der Linearität nicht verletzt wird. In Abbildung 4.5 a.) sind die Impedanzspektren bei einer Variation der Anregung von 1 mV bis 250 mV zu sehen. Für sehr große Anregungen wie 250 mV lässt sich schon anhand der Impedanzdaten eine nicht korrekte Messbedingung durch das Auftreten von Artefakten erkennen. Für niedrigere Anregungen sind keine Artefakte mehr erkennbar, alle aufgezeichneten



**Abbildung 4.6:** Kramers-Kronig-Residuen unterschiedlicher Anregungsamplituden bei einer EIS-Messung der HL-Zelle bei 50 % und 25 °C. Für alle Messungen wurde eine Anregung von 10 mV, siehe d.), gewählt.

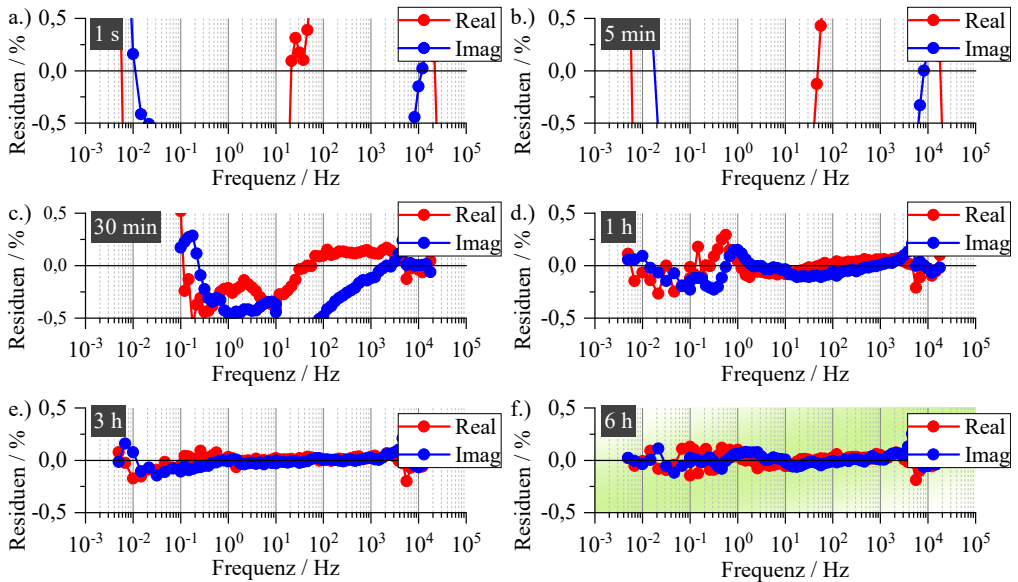
Spektren sehen *batterietytisch* aus. Bei artefaktfreien Messdaten kann anhand der Betrachtung der Messdaten die korrekte Anregung nicht bestimmt werden. Zur weiteren Beurteilung müssen die Daten dem Kramers-Kronig-Validitätstest unterzogen werden. Betrachtet man die maximalen KK-Residuen in Abbildung 4.5 d.), so sind die geringsten Werte für die Anregungen mit 50 mV, 10 mV und 5 mV festzustellen. Eine weitere Beurteilung kann und sollte anhand der maximalen Residuen nicht erfolgen, da zusätzlich der Residuenverlauf über den gemessenen Frequenzbereich betrachtet werden muss. Für die Variation der Anregung sind die KK-Residuen der einzelnen Messungen in Abbildung 4.6 aufgeführt. Vergleicht man die Residuen der Anregungen 50 mV, 10 mV und 5 mV, so sind bei doch ähnlichem Maximalfehler Unterschiede im Verlauf zu erkennen. Bei 50 mV schwingen die Residuenwerte deutlich um 0 %. Bei 10 mV und 5 mV ist ein Schwingen der Werte kaum mehr erkennbar, allerdings kommt es bei 5 mV - verglichen mit der 10 mV Anregung - zu einer stärkeren systematischen Abweichung im Frequenzbereich 10 Hz bis 100 mHz. Als optimale Anregung wurde für diesen Zelltyp somit 10 mV gewählt.

- Die Länge der  $OCV_{\Delta SoC}$ - bzw.  $CV_{\Delta SoC}$ -Phase muss so gewählt sein, dass die Zelle nach Einstellen des SoCs den Betriebspunkt stabil erreicht hat. Alle Überspannungen sollten vor der EIS-Messung auf ein Mindestmaß abgeklungen sein. Der gewünschte Ladezustand sollte in den Elektroden homogen vorliegen, so dass keine Gradienten zusätzliche Überspannungen und Ausgleichsvorgänge verursachen. Wird die Dauer zu kurz gewählt, verändert sich das Messsystem noch während der EIS-Messung, das Kriterium der Zeitinvarianz ist dann verletzt. Eine zu



**Abbildung 4.7:** Kramer-Kronig Residuen bei unterschiedlich langen Wartezeiten nach Einstellen des Ladezustands vor einer EIS-Messung der HL-Zelle bei 50 % und 25 °C. Für alle Messungen wurde eine Wartezeit von 6 h, siehe f.), gewählt.

lange Dauer der Phasen verlängert zum einen den Messablauf zusätzlich, zum anderen kann es gerade bei Experimentalzellen, deren Stabilität nicht in gleichen Maße wie die der Pouchzellen gegeben ist, zu einsetzenden Selbstentlade- oder sogar Alterungsprozessen kommen. Es muss also ein Kompromiss zwischen notwendiger Genauigkeit und Dauer gefunden werden. Da das Abklingen der Überspannungen bzw. die auftretenden Ausgleichsvorgänge sowohl vom Ladezustand als auch von der Temperatur abhängig sind, muss für ein geplantes Kennfeld eine Analyse an mehreren Messpunkten stattfinden. Betrachtet man die aufgenommenen Impedanzspektren in Abbildung 4.5 b.), so sind im gezeigten Beispiel für den SoC 50 % bei 25 °C selbst für sehr kurze Wartezeiten von 1 s keine Artefakte zu erkennen. Eine Beurteilung der korrekten Messparameter kann somit nur anhand der KK-Residuen vorgenommen werden. In Abbildung 4.5 e.) sind die Maximalfehler zu sehen. Die Verlängerung der Wartezeit bis zu einer Stunde (3600 s) verringert den Messfehler deutlich. Eine weitere Verlängerung äußert sich im Maximalfehler allerdings nur noch sehr schwach. Zur weiteren Unterscheidung ist somit wieder eine genaue Betrachtung der kompletten KK-Residuen in Abbildung 4.7 e.) nötig. Durch die Erhöhung der Wartezeit von einer auf sechs Stunden treten systematische Abweichungen in deutlich geringerem Maße auf. Durch die längere Wartezeit kommt es zu homogenen Verhältnissen in der Zelle, wodurch das Kriterium der Zeitinvarianz weniger stark verletzt wird. Eine weitere Erhöhung würde dies zwar kontinuierlich verbessern, in Anbetracht der erreichten Messgüte wurde für die HL-Zelle allerdings eine Wartezeit von sechs Stunden in diesem Arbeitspunkt als ausreichend erachtet.



**Abbildung 4.8:** Kramers-Kronig-Residuen bei unterschiedlich langen Wartezeiten nach einer Temperaturänderung von 0 °C nach 25 °C vor einer EIS-Messung einer HL-Zelle bei 25 °C. Für alle Messungen wurde eine Wartezeit von 6 h, (siehe f.), gewählt.

- Nach einer Temperaturänderung ist ebenso eine Wartezeit  $OCV_{\Delta T}$  zum Erreichen eines stabilen Arbeitspunktes notwendig. Die Dauer hängt von mehreren Faktoren, wie der verwendeten Temperiereinheit und deren Kühl- und Heizleistung, der Höhe der Temperaturänderung sowie dem untersuchten Zelltyp ab. Ein stabiler Arbeitspunkt ist dann erreicht, wenn die komplette Zelle die neue Arbeitspunkttemperatur homogen angenommen hat. Eine reine Messung der Oberflächentemperatur gibt hierüber keinen Aufschluss. Vor allem bei mehrlagigen Zellen kann es zu einem Temperaturgradienten in der Zelle kommen, so dass die innere Temperatur deutlich von der Oberflächentemperatur abweichen kann und sich erst über einen längeren Zeitraum dieser angleicht. Analog zu  $OCV_{\Delta SoC}$  bzw.  $CV_{\Delta SoC}$  muss auch hier ein Kompromiss zwischen Wartezeit und gewünschter Messgüte gefunden werden. In Abbildung 4.5 c.) sind die Impedanzspektren bei SoC 50 % nach einem Temperatursprung von 0 °C auf 25 °C zu sehen. Für zu kurze Wartezeiten von unter 5 Minuten zeigen sich auch hier Artefakte in den Spektren. Die Maximalfehler des KK-Tests in Abbildung 4.5 c.) nehmen für Wartezeiten bis 30 min (1800 s) deutlich ab, für weitere Wartezeiten zeigen die KK-Residuen in Abbildung 4.8 erst bei sechs Stunden keine systematischen Abweichungen mehr. Die  $OCV_{\Delta T}$  wurde für diesen Zelltyp daher zu sechs Stunden gewählt.

Eine Übersicht über die verwendeten Messparameter der unterschiedlichen Zellen ist in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Zelltyp	HE-/HL-Zelle	Experimentalzelle
Anregung	potentiostatisch, 10 mV	
Frequenzbereich	1 MHz bis 5 mHz	
Messpunkte pro Dekade	von 1 MHz bis 1 Hz: 12 von 1 Hz bis 5 mHz: 5	
$OCV_{\Delta SoC} / CV_{\Delta SoC}$	SoC 100 bis 40 %: 6 h SoC 40 bis 0 %: 10 h	
$OCV_{\Delta T}$	6 h	-

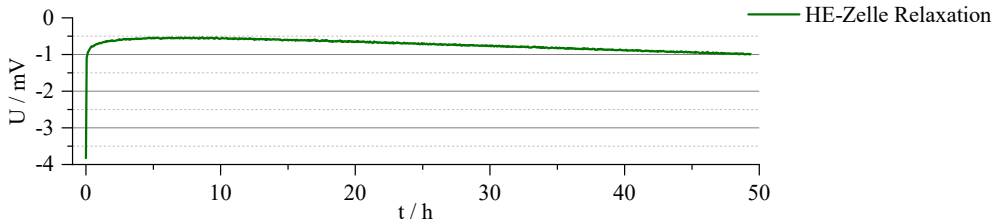
**Tabelle 4.1:** EIS-Messparameter für HE-/HL-Zelle bzw. Experimentalzelle.

#### 4.1.1.7. Analyse der niederfrequenten Verlustprozesse

Die Analyse der niederfrequenten Verlustprozesse zur Ergänzung der Elektrochemischen Impedanzspektroskopiemessungen erfolgte mit dem in Unterabschnitt 2.2.6 vorgestellten Verfahren. Am Beispiel der HE-Zelle soll das Vorgehen und die dabei aufgetretenen Probleme kurz erklärt werden. Die Zeitbereichsmessungen wurden wie die EIS-Messungen in unterschiedlichen Ladezuständen (SoC 0 % bis SoC 100 % in 20 %-Schritten) durchgeführt. Das Anfahren des Ladezustands erfolgte nachdem die Zelle mit dem Standardladeverfahren vollgeladen wurde über einen Entladestrom von  $C/2$  bis die definierte Ladungsmenge des jeweiligen SoCs entnommen war. Hiernach folgte eine OCV-Phase, welche so lang sein muss, dass alle im Anschluss durch die Zeitbereichsmessung erfassten Prozesse vor der Messung komplett abgeklungen sind. Nach [Sch17b] ergibt sich die Minimalfrequenz zu

$$f_{min} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot T_{Relaxation}}, \quad (4.5)$$

wobei  $T_{Relaxation}$  die Auswertzeit nach dem Puls darstellt. Dies ergibt die theoretische Untergrenze. In der Praxis ist es allerdings sinnvoll, den Faktor 3 als zusätzliche Sicherheit zu verwenden. Um die niederfrequenten Anteile bis in den  $\mu\text{Hz}$ -Bereich analysieren zu können, wurde somit eine Relaxationszeit von 50 h gewählt. Dies ergibt eine Minimalfrequenz von  $2,6 \mu\text{Hz}$ . Die OCV-Phase vor dem Puls wurde folglich ebenso auf 50 h gesetzt. Der angelegte Puls wird mit einer Stärke von  $C/40$  für 500 s ausgeführt. Aus dem Spannungssignal der anschließenden Relaxation erhält man dann die niederfrequente Impedanz, wobei hier die Maximalfrequenz durch die Abtastung der Spannungsmessung begrenzt ist. Aus der verwendeten Abtastung von 1 Hz ergibt sich die obere Grenze von 167 mHz. Da die Impedanzspektren aus der EIS-Messung bis 5 mHz reichen, kommt es hier zu einer ausreichenden Überdeckung, um beide Spektren zusammenführen zu können. Bei den ersten Testmessungen an HE-Zellen zeigte sich aber in der Relaxationsphase eine deutlich sichtbare Selbstentladung der Zelle über 50 Stunden. Nach Abschalten des Entladepulses sollte es ausschließlich zu einem Aufklängen der Spannung durch die abklingenden Überspannungen der einzelnen Verlustprozesse auf einen konstanten Wert kommen. Im Beispiel in Abbildung 4.9 ist zu sehen, dass dies nur für die ersten 10 Stunden



**Abbildung 4.9:** Spannungsantwort einer HE-Zelle nach Pulsanregung. Nach 10 Stunden ist ein deutliches Absinken durch Selbstentladung zu erkennen.

zutritt, danach sinkt die Spannung wieder ab. Dieses Absinken der Spannung kann aber nicht durch einen Polarisationsprozess entstehen, die eigentliche Relaxationsspannung ist von einem Störsignal durch die Selbstentladung der Zelle überlagert.

$$U_{Zelle}(t) = U_{Relaxation}(t) - U_{Selbstentladung}(t) \tag{4.6}$$

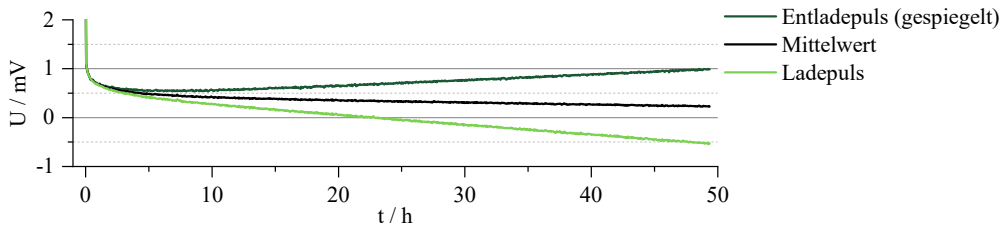
Die Selbstentladung wirkt also nicht erst nach dem sichtbaren Absinken bei rund 40 Stunden, sondern kontinuierlich, wobei in den ersten Stunden die Zunahme der Relaxationsspannung größer als die Selbstentladung ist und diesen Effekt somit überdeckt. Die Berechnung der Impedanz aus einem selbstentladungsbehafteten Spannungssignal ist natürlich nicht sinnvoll und führt zu sehr großen Fehlern. Da sich die Selbstentladung in einer Zelle nicht eliminieren lässt, braucht es eine Lösung, das Störsignal vom eigentlichen Nutzsiganl trennen zu können um somit die reine Polarisation der niederfrequenten Prozesse analysieren zu können. Nach [Sch17b] gibt es hierzu zwei Möglichkeiten:

- Doppelpulsmethode mit Mittelwertbildung
- Kompensation mittels Geradenfit

Bei der Doppelpulsmethode mit Mittelwertbildung wird die Zelle im Arbeitspunkt mit einem Ladepuls und nach Abschluss der Relaxation mit einem Entladepuls belastet. Da die Selbstentladung nur in eine Richtung wirkt, nämlich zum Absinken der Zellspannung, muss der Mittelwert aus beiden Messungen störsignalfrei sein.

$$\begin{aligned} U_{Zelle,Entladepuls}(t) &= U_{Relaxation}(t) - U_{Selbstentladung}(t) \\ U_{Zelle,Ladepuls}(t) &= -U_{Relaxation}(t) - U_{Selbstentladung}(t) \\ U_{Relaxation}(t) &= \frac{U_{Zelle,Entladepuls}(t) - U_{Zelle,Ladepuls}(t)}{2} \end{aligned} \tag{4.7}$$

Diese Methode kann allerdings nur dann angewandt werden, wenn sich die auftretenden Verlustprozesse symmetrisch verhalten, also in gleicher Art und Weise beim Lade- als auch Entladepuls auftreten. Wie Abbildung 4.10 zeigt, ist allerdings weiterhin ein Absinken der Spannung des Mittelwerts und somit der Einfluss von Selbstentladung sichtbar. Dies bedeutet, dass sich die

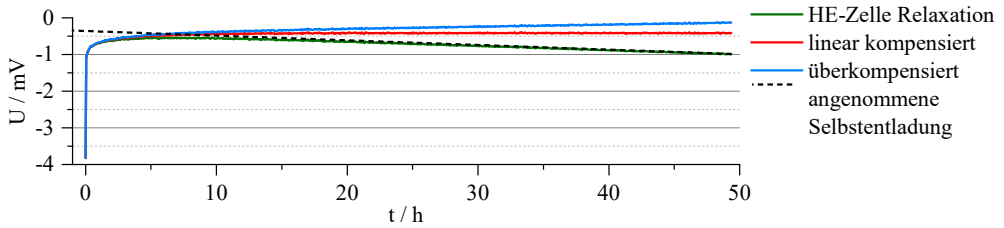


**Abbildung 4.10:** Spannungsverlauf der HE-Zelle nach Pulsanregung für einen Lade- und Entladepuls und dem resultierenden Mittelwert.

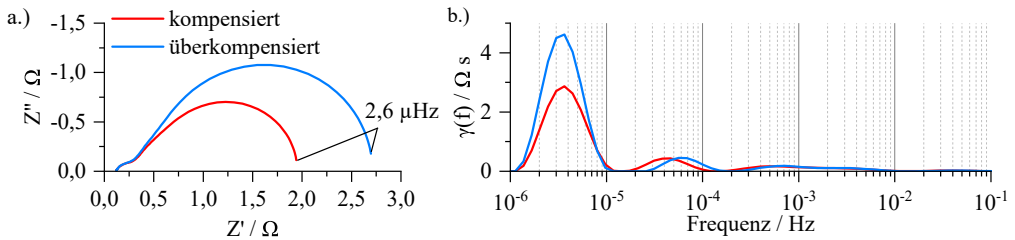
Polarisationsprozesse entweder nicht symmetrisch verhalten und somit von der Belastungsrichtung abhängen oder die Selbstentladung in beiden Fällen nicht gleich auftritt und ebenso eine Asymmetrie aufweist. Eine Auswertung der Spannungssignale ist somit auch mittels Gegenpulsmethode und Mittelwertbildung nicht möglich. Nimmt man aber an, dass die Selbstentladung eine weitaus größere Zeitkonstante als der langsamste gemessene Verlustprozess besitzt, so lässt sich die Selbstentladung als lineare Überlagerung beschreiben [Sch17b][Sch16].

$$U_{Zelle}(t) = U_{Relaxation}(t) - U_{Selbstentladung}(t) = U_{Relaxation}(t) - \beta \cdot t \quad (4.8)$$

Lässt sich also das Absinken der Spannungen im Bereich hoher Messzeit durch eine Gerade beschreiben, kann das Spannungssignal hiermit korrigiert werden. Man erhält dann das reine Nutzsignal. In der Praxis ist es allerdings sehr schwierig, den korrekten Selbstentladungsanteil bzw. die richtige Geradensteigung zu ermitteln. So unterscheiden sich im gezeigten Beispiel in Abbildung 4.9 die Steigungsraten abhängig davon, welcher Anteil der Kennlinie zum Anfitten verwendet wird. Betrachtet man nur die letzte Stunde so ergibt sich eine Rate von  $11,6 \mu\text{V/h}$ . Für die letzten fünf Stunden liegt diese bei  $9,5 \mu\text{V/h}$  und für die letzten zehn Stunden bei  $10,6 \mu\text{V/h}$ . Die Rate unterscheidet sich also je nach Betrachtungsfenster um bis zu 20 %. Kompensiert man die Originalspannung mit einer um 20 % zu groß angenommenen Selbstentladung, ergeben sich in den Spannungsdaten die in Abbildung 4.11 gezeigten Unterschiede. Ohne Kenntnis der korrekten Selbstentladung kann auch das überkompensierte Spannungssignal ein realistisches Antwortsignal der Zelle sein und zur weiteren Analyse verwendet werden. Welche Auswirkung eine zu große Selbstentladungskompensation für die berechnete Impedanz hat, ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Zur besseren Verdeutlichung ist die differentielle Kapazität nicht mit dargestellt, das Spektrum zeigt also keinen kapazitiven Anstieg. Wie man erkennen kann, ergibt sich durch die Überkompensation eine wesentlich höhere Polarisation der niederfrequenten Prozesse. Vor allem mit Blick auf die DRT zeigt sich, dass der Prozess bei  $5 \mu\text{Hz}$  deutlich überschätzt wird. Bei diesem Beispiel mit annähernd 40 %. Generell kann allerdings keine Aussage über eine korrekte Kompensation der Selbstentladung getroffen werden. Somit können die Fehler auch noch viel größer ausfallen. In Anbetracht der starken Fehleranfälligkeit, dem fehlenden Gütekriterium zur Beurteilung der erfassten Messdaten und der langen Messzeit von über 100 Stunden pro Arbeitspunkt wurde dieses Verfahren in der weiteren Arbeit nicht angewandt. Dieser Entschluss wurde gefasst, nachdem in der Masterarbeit [Tat17] umfangreiche Untersuchun-



**Abbildung 4.11:** Spannungsentwurf der HE-Zelle nach einer Pulsanregung mit Selbstentladung. Zusätzlich ist die angenommene Selbstentladung, sowie das damit kompensierte und überkompensierte Spannungssignal zu sehen.



**Abbildung 4.12:** Vergleich der niederfrequenten Impedanzen für ein kompensiertes und überkompensiertes Spannungssignal. Links: Impedanzspektrale ohne kapazitiven Anteil, rechts: dazugehörige DRTs.

gen mit Messungen sowohl an der HE-Zelle und HL-Zelle, als auch an den Einzelelektroden stattfanden. Eine Anwendung des Verfahrens, wie in [Sch17b] an einer NMC-Kathode gezeigt, gelang an den in [Tat17] und in dieser Arbeit untersuchten Zelltypen nicht. Ursache hierfür könnte neben der erstmaligen Verwendung einer Blendkathode auch die bislang noch nicht mit diesem Verfahren untersuchte Graphit-Anode sein. Da NMC ein Einphasenmaterial ist, sind in der Relaxation nur die dazugehörigen abklingenden Polarisationsprozesse sichtbar. Bei Mehrphasensystemen, wie dem Graphit mit seinen definierten Einlagerungsstufen, kann es darüberhinaus zu zusätzlichen Spannungsänderungen durch Ausgleichsvorgänge im Material kommen. Auch bei einer Blendkathode können sich beide Materialphasen in der zeitabhängigen Homogenisierungsphase beeinflussen. Zudem kann es in den untersuchten Zellen durch eventuelle Elektrolytadditive oder ähnlichem zu einer stärker ausgeprägten Selbstentladung in Ruhephasen kommen. Um dennoch eine qualitative Aussage über die niederfrequenten Verlustprozesse treffen zu können, wurde in dieser Arbeit eine Kombination aus DC-Widerstand und Impedanzanalyse verwendet. Der DC-Widerstand, wie in Abschnitt 4.1.1.5 eingeführt, lässt alleine keine physikalische Interpretation der in einer Zelle ablaufenden Verlustprozesse zu. Dennoch sind in ihm alle vollständig bzw. anteilig aufgeklungenen Verlustprozesse in Abhängigkeit der Pulsdauer enthalten. Nach [Sch15a] kann jeder nicht-oszillierende elektrochemische Prozess durch eine Verschaltung von generalisierten RC-Elementen beschrieben werden. Jedes dieser RC-Elemente besitzt eine charakteristische Zeitkonstante  $\tau$  und einen zugehörigen Widerstandswert  $R$ . Ein RC-Element erreicht nach Theorie bei Belastung nach  $3 \tau$  97 % seines



$\tau$	1	2	3	4	7
aufgeklungene Anteile / %	63	86	97	98	99,99

**Tabelle 4.2:** Aufgeklungene Anteile eines RC-Gliedes in Abhängigkeit von  $\tau$ .

Endwertes und kann somit als fast komplett aufgeklungen angesehen werden. Am Beispiel des angewandten 18 s Puls bedeutet dies, dass alle Prozesse mit einer Zeitkonstante von 6 s bzw. einer Eigenfrequenz von 26,5 mHz vollständig aufgeklungen sind. Prozesse mit einer größeren Zeitkonstante bzw. einer niedrigen Eigenfrequenz sind anteilig im DC-Widerstand enthalten. Tabelle 4.2 listet die aufgeklungenen Anteile in Abhängigkeit von  $\tau$  nochmals auf. Da mittels EIS-Messungen sehr zuverlässig ein Frequenzbereich bis 1 Hz gemessen und mittels Modell ausgewertet werden kann, sind alle mit dieser Messtechnik erfassten Prozesse im DC-Widerstand enthalten. Zudem sind alle Prozesse mit einer Eigenfrequenz größer 26,5 mHz vollständig aufgeklungen und ebenso im 18 s DC-Widerstand enthalten. Alle niederfrequenten Prozesse sind anteilig mit erfasst. Gelingt es also die mittels EIS-Messung belastbar erfassten Prozesse quantitativ vom DC-Widerstand abzuziehen, bleibt ein Anteil übrig, der die niederfrequenten Prozesse beschreibt.

$$R_{nf} = R_{DC} - R_{EIS,auswertbar} \quad (4.9)$$

Dieser Anteil kann zwar nicht mehr näher aufgelöst werden, liefert aber einen qualitativen Eindruck über das Verhalten der niederfrequenten Prozesse, wie beispielsweise der Festkörperdiffusion, und kann ebenso bei den Alterungsversuchen Informationen zur Degradation der sehr langsamen Prozesse in der Zelle liefern.

#### 4.1.1.8. Mikrostrukturanalyse

Die Elektrodenoberflächen wurden mit dem am Institut vorhandenen Rasterelektronenmikroskop (REM) ZEISS 1540XB CrossBeam untersucht. An das System ist ein Energiedispersives Röntgenspektroskop (EDX; von englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy) angebunden, was die chemische Bestimmung der Aktivmaterialien der Elektroden ermöglicht. Die 3D-Analyse der Elektroden zur Bestimmung der Mikrostrukturparameter erfolgte durch Laura Almar und Jochen Joos nach den am Institut entwickelten Verfahren [End12a][End12b][End14b]. Für die Kathoden wurde hierzu die FIB-Tomographie (FIB; von englisch Focused Ion Beam) und für die Anoden die Mikroröntgentomographie ( $\mu$ -CT) mit einem ZEISS Xradia 520 Versa verwendet. Die erhaltenen Mikrostrukturparameter wie (i) der Aktivmaterialanteil  $\epsilon_{AM}$ , (ii) der Porenanteil  $\epsilon_{Pore}$ , (iii) die Tortuosität des Porenraums  $\tau_{pore}$  sowie (iv) die aktive Oberfläche des Aktivmaterials  $a_{act,AM}$  sind notwendige Eingangsgrößen für die spätere Modellierung und Quantifizierung der Verlustprozesse unter Berücksichtigung der Mikrostruktureinflüsse.

#### 4.1.1.9. Bestimmung der elektronischen Schichtleitfähigkeit

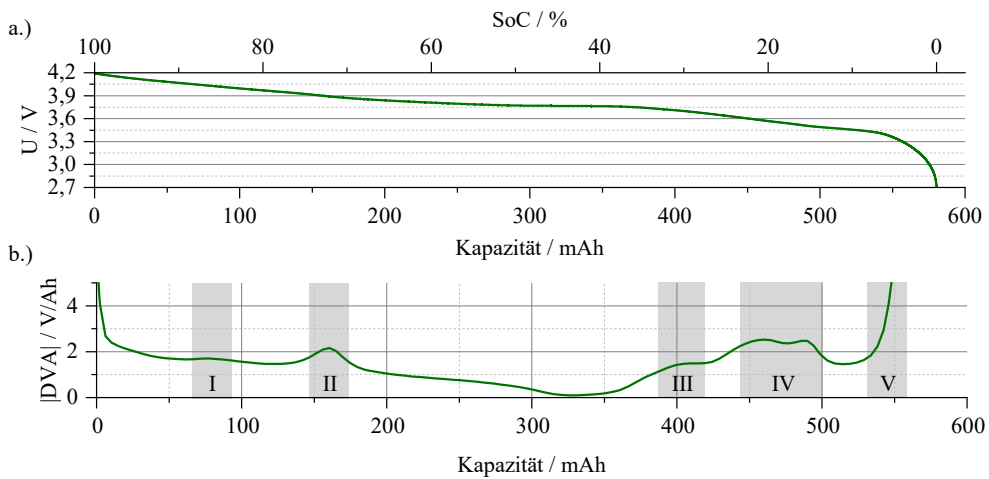
Neben den Mikrostrukturparametern ist auch die elektronische Schichtleitfähigkeit der Kathode ein wichtiger Parameter zur Modellbildung. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurde der am Institut vorhandene Messstand nach [End13] verwendet. Die Messung erfolgt hierbei an präparierten und gestanzten Elektroden mit einem Durchmesser von 18 mm außerhalb der Glovebox. In die Mitte der Elektrode wird ein Strom eingepreßt, der resultierende Spannungsabfall zum Rand der Elektrode wird dann über mehrere, äquidistant verteilte Messspitzen an der Elektrodenoberfläche erfasst. Das sich hieraus ergebende Spannungsprofil kann mit einem entwickelten Leitfähigkeitsmodell beschrieben werden, woraus sich die effektive, elektronische Leitfähigkeit der Elektrode berechnen lässt. Aufgrund der Inhomogenität der Elektrodenzusammensetzung und-oberfläche kann es zu vereinzelt Fehlmessungen kommen. Für einen statistisch verlässlichen Wert wurden somit 20 Proben je Zelltyp untersucht, woraus der Mittelwert für die weitere Verwendung gebildet wurde. Aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit von Graphit wurde in dieser Arbeit auf die Messung der Anoden verzichtet.

### 4.1.2. Hochenergiezelle

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse hinsichtlich Kennlinienanalyse, C-Ratentest, Mikrostruktur und Schichtleitfähigkeit der Elektroden, Innenwiderstand (DC, EIS) vorgestellt und diskutiert, bevor die Ersatzschaltbildmodelle für beide Elektroden sowie für die HE-Zelle entwickelt werden.

#### 4.1.2.1. Kennlinienanalyse

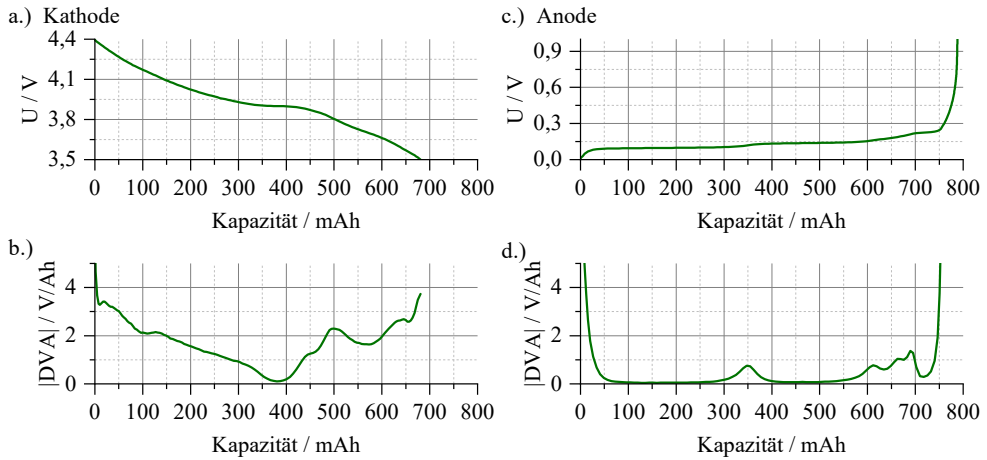
**Leerlaufkennlinie** In Abbildung 4.13 ist die Leerlaufkennlinie einer HE-Zelle bei 25 °C zu sehen. In a.) ist die Spannung über dem SoC bzw. der entnehmbaren Kapazität aufgetragen. Wie man erkennen kann, kann im Leerlauf mehr als die im Datenblatt angegebene Nennkapazität entnommen werden. Dies hängt mit den im Datenblatt definierten Nennentladeparametern zusammen, die aufgrund der größeren Entladeströme höhere Überspannungen mit sich bringen und so die entnehmbare Kapazität limitieren. Der Verlauf der Kennlinie von  $U_{max}$  von 4.20 V bis  $U_{min}$  2,70 V verläuft nicht linear, sondern weist deutliche Stufen auf. Zur genauen Analyse kann die DVA der Kennlinie berechnet werden. Diese ist in b.) zu sehen. Hier entspricht jeder Peak einer Stufe in der Leerlaufkennlinie. Für die HE-Zelle können fünf signifikante Bereiche (I-V) identifiziert werden, die sich aus den charakteristischen Kennlinienformen der Kathode und Anode ergeben. Eine Zuordnung der Peaks zu den Elektroden erfolgt im Abschnitt 4.1.2.1. Über den Abstand der Peaks und die Lage der Peaks zueinander kann im späteren Verlauf der Arbeit auch eine Aussage über den Kapazitätsverlust der Vollzelle in Form von Aktivmasseverlust der Elektroden oder Verlust von aktivem Lithium in der Zelle getroffen werden. Notwendige



**Abbildung 4.13:** Leerlaufkennlinie der HE-Zelle bei 25 °C. In a.) aufgetragen über den SoC bzw. die entnehmbare Ladungsmenge der Zelle. In b.) ist die DVA der Kennlinien zu sehen. Fünf signifikante Bereiche können in der DVA-Kennlinie ermittelt werden. Die Zuordnung der Peaks zu den Elektroden erfolgt anschließend mittels Kennlinienfit.

Voraussetzung hierzu ist allerdings, dass die signifikanten Kennlinieneigenschaften auch im gealterten Zustand der Vollzelle noch deutlich zu erkennen sind.

**Kennlinienfit** Mittels Kennlinienfit können die Elektrodenpotentiale im Spannungsbereich der Vollzelle bestimmt werden. Aus den Leerlaufkennlinienmessungen der Kathode und Anode in Abbildung 4.14 a.) und c.) lässt sich mittels Fitverfahren die Vollzellspannungen nachbilden. Als hilfreich erweisen sich hierbei die deutlich sichtbaren Elektrodenmerkmale in der DVA in b.) und d.). Aus Stauchung und Verschiebung der Kennlinien ergibt sich dann die Vollzellkennlinie. In Abbildung 4.15 ist das Ergebnis des Fits zu sehen. Für den BoL-Zustand ist eine sehr gute Übereinstimmung aus Messung und Fit zu erkennen. Die Kathode wird in einem Bereich von 3,624 V bis 4,293 V betrieben, die Anode zwischen 0,924 V und 0,093 V. Eine exakte Übersicht über die Elektrodenpotentiale an den definierten Vollzell-SoCs ist in Tabelle 4.3 angeben. Die bestimmten Elektrodenpotentiale werden anschließend als Stützstellen für die Elektrochemische Impedanzspektroskopie der Elektroden genutzt. In der letzten Spalte ist die Differenz zwischen Messung und Fit zu sehen. Die Abweichungen liegen im Bereich weniger *mV* und ergeben sich zum einen durch die Serienstreuung der HE-Zellen und zum anderen durch die Einflüsse der Zellöffnung und Elektrodenpräparation auf die Experimentalzellmessungen. Für die weitere Analyse der Elektroden sind diese geringen Abweichungen zwar zu vernachlässigen, müssen aber bei der Betrachtung der Halbzellimpedanzen und Korrelation mit der Vollzelle berücksichtigt werden. Zusätzlich können die in Abbildung 4.13 b.) eingezeichneten Bereiche den Elektroden zugeordnet werden. So können die Bereich *I* und *III* der Kathode, die Bereiche *II* und *V* der Anode zugeordnet werden. Im Bereich *IV* gibt es von beiden Elektroden einen Beitrag, hier kann keine klare



**Abbildung 4.14:** Leerlaufkennlinien der HE-Kathode in a.) und HE-Anode in c.) skaliert auf die Vollzellkapazität. Die zugehörige DVA-Kennlinie ist für die Kathode in b.) und für die Anode in d.) zu sehen.

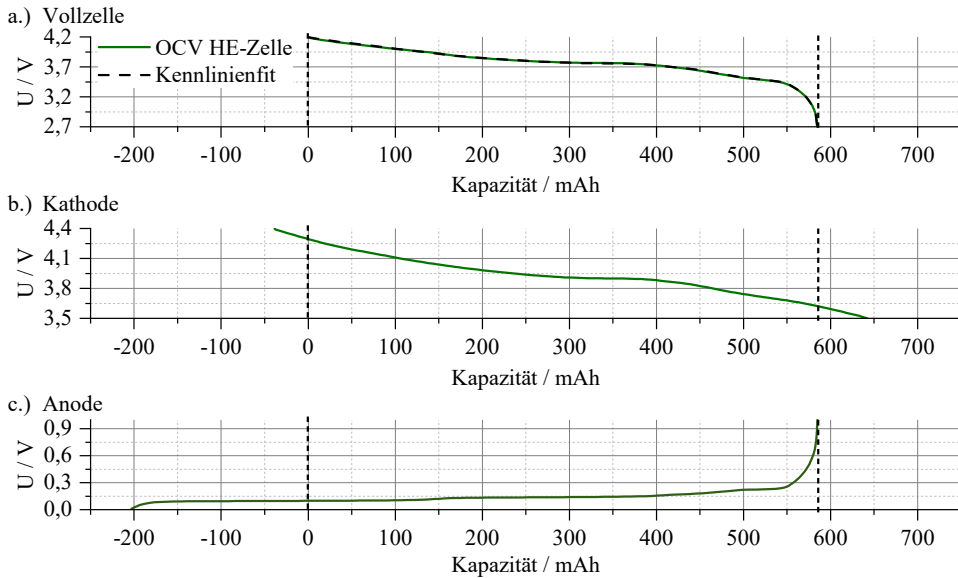
SoC / %	$U_{\text{Vollzelle}} / \text{V}$	$U_{\text{Kathode}} / \text{V}$	$U_{\text{Anode}} / \text{V}$
100	4,200	4,293	0,093
80	3,977	4,087	0,107
60	3,816	3,951	0,136
40	3,757	3,899	0,143
20	3,597	3,792	0,195
0	2,700	3,624	0,924

**Tabelle 4.3:** aus Kennlinienfit ermittelte Elektrodenpotentiale bezogen auf Vollzell-SoCs der HE-Zelle.

Trennung vorgenommen werden. Die Anwendung des Verfahrens für gealterte Zellen wurde in Abschnitt 4.3 vorgenommen.

#### 4.1.2.2. C-Ratentest

Die Ergebnisse des C-Ratentests sind in Abbildung 4.16 zu sehen. Für niedrige Belastungen bis 1C ist keine signifikante Abnahme der Entladekapazität zu erkennen, im Spannungsverlauf zeigen sich jedoch schon sichtbare Überspannungen. Noch deutlicher ist dies für die höheren C-Raten zu erkennen. Hier nimmt die entnehmbare Kapazität aufgrund der starken Überspannungen und dem früheren Erreichen der unteren Abbruchspannung stark ab. Bei 5C können nur noch 147 mAh entnommen werden, was 26 % der Nennkapazität entspricht. In Tabelle 4.4 sind neben der Entladekapazität auch weitere, hieraus bestimmte Zellparameter aufgelistet. So besitzt die HE-Zelle eine maximale Energie von 2,22 Wh und eine Maximalleistung von 9,62 W. Mit dem

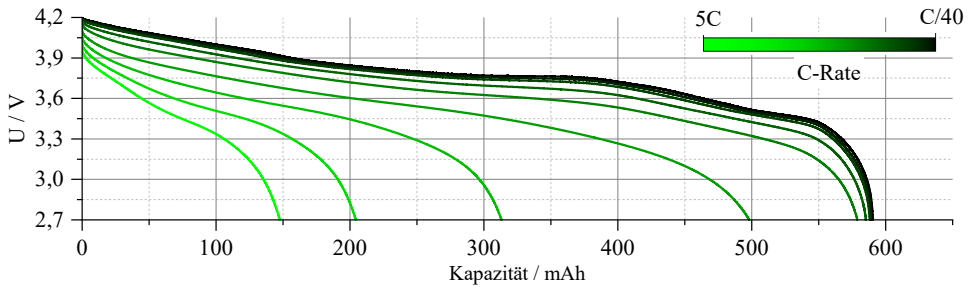


**Abbildung 4.15:** Ergebnisse des Kennlinienfits der HE-Zelle. In a.) gemessene Leerlaufkennlinie und aus Fit erzeugte Kennlinie. In b.) Leerlaufkennlinie der Kathode, in c.) Leerlaufkennlinie der Anode. Für beide Elektroden liegt der in der Vollzelle im BoL-Zustand genutzte Bereich innerhalb der beiden schwarz gestrichelten Linien.

Gewicht bzw. dem Volumen der Zellen können die gravimetrischen und volumetrischen Energie- und Leistungsdichten bestimmt werden.

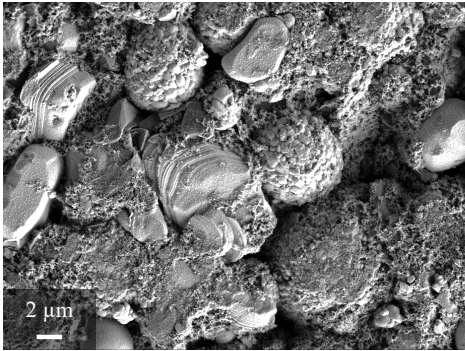
C-Rate	$C_{entlade}$ mAh	W Wh	P W	$W_{grav}$ Wh $kg^{-1}$	$W_{vol}$ Wh $l^{-1}$	$P_{grav}$ W $kg^{-1}$	$P_{vol}$ W $l^{-1}$
C/40	590,51	2,22	0,05	185,26	364,64	4,39	8,64
C/10	588,89	2,21	0,21	184,07	362,29	17,50	34,44
C/5	588,09	2,19	0,42	182,97	360,13	34,85	68,58
C/2	585,06	2,16	1,03	179,77	353,82	86,01	169,29
1C	578,80	2,09	2,02	174,42	343,29	168,75	332,12
2C	498,12	1,75	3,93	145,75	286,85	327,70	644,98
3C	313,14	1,10	5,89	91,46	180,01	490,69	965,77
4C	204,40	0,71	7,79	59,21	116,53	648,86	1277,08
5C	147,60	0,51	9,62	42,27	83,19	801,76	1578,02

**Tabelle 4.4:** C-Ratentest der HE-Zelle. Übersicht über Entladekapazität, Energie- und Leistungsdichten.

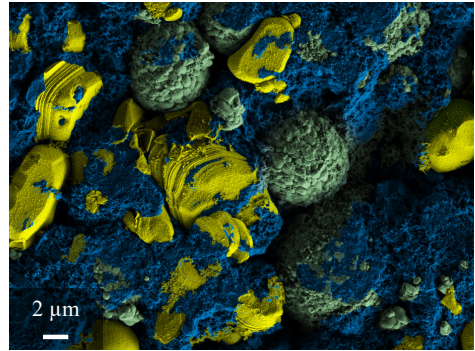


**Abbildung 4.16:** C-Raten-Variation der HE-Zelle bei 25 °C. Gemessene C-Raten: C/40, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 3C, 4C und 5C.

a.)



b.)

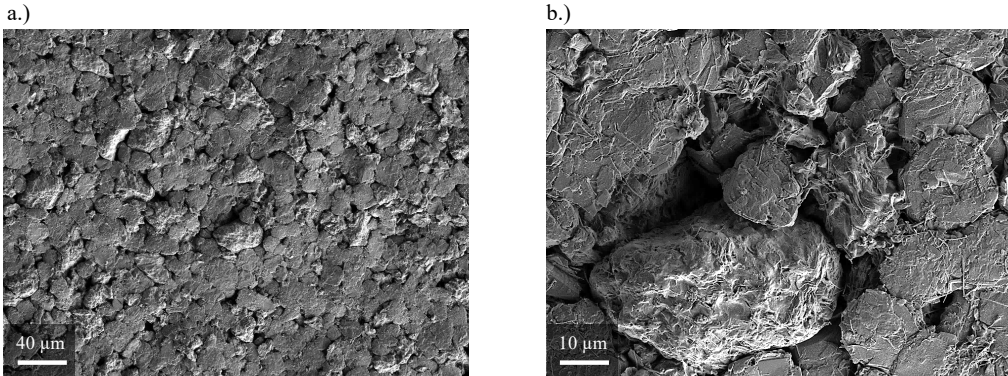


**Abbildung 4.17:** Links: REM-Aufnahme der Blend-Kathode NCA-LCO aus HE-Zelle bei 20.000-facher Vergrößerung. Rechts: Die Blendkomponenten NCA (grün) und LCO (gelb) und der Leitruß (blau) sind in dem eingefärbten Bild deutlich unterscheidbar.

### 4.1.2.3. Mikrostrukturanalyse

In Abbildung 4.17 ist eine REM-Aufnahme der Kathode bei 20.000-facher Vergrößerung zu sehen. Die beiden Blendkomponenten NCA und LCO sind schon durch ihre unterschiedliche Partikelform unterscheidbar. Die NCA-Partikel treten in Form von kugelförmigen Agglomeraten aus Primärpartikeln auf. Die Größe der Agglomerate beträgt bis zu 10 µm, wobei die Primärpartikel circa 500 nm groß sind. Die LCO-Partikel liegen als circa 10 µm kartoffelförmige Einzelpartikel vor. Zwischen den Partikeln der beiden Aktivmaterialien ist feiner, ebenfalls agglomerierter Leitruß und die verbleibende offene Porosität zu sehen. In b.) ist dieselbe REM-Aufnahme nochmals mit farblich kodierten Komponenten zu sehen. Die Benetzung der Aktivmaterialpartikel mit dem feinen Leitruß ist hier besser zu erkennen.

In Abbildung 4.18 sind zwei REM-Bilder der Graphit-Anode zu sehen. Bei 2.000-facher Vergrößerung ist in a.) ein großer Ausschnitt der Elektrodenoberfläche zu sehen, die sich als sehr

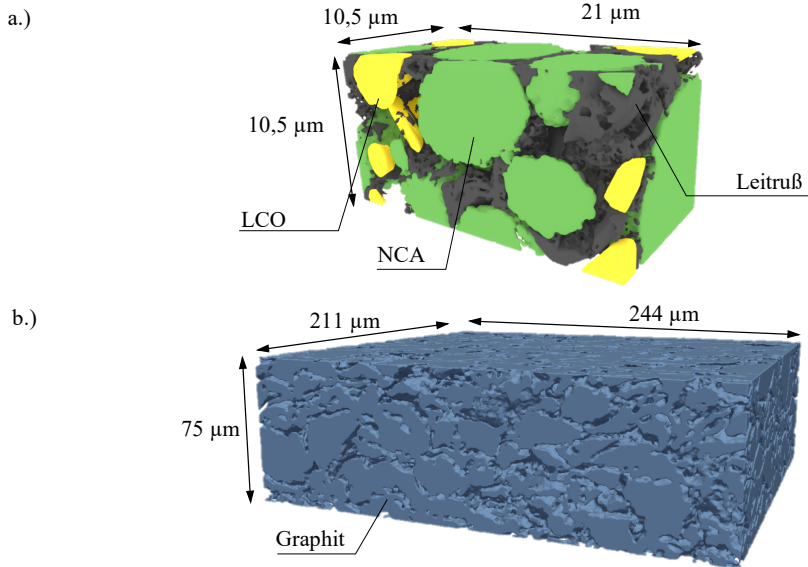


**Abbildung 4.18:** Links: REM-Aufnahme der Graphit-Anode aus HE-Zelle bei 2000-fache Vergrößerung in, rechts: bei 10.000-fache Vergrößerung.

dichte Struktur mit anisotropen Partikeln mit bis zu  $30\ \mu\text{m}$  Größe präsentiert. In b.) sind bei höherer Vergrößerung einige wenige Graphitpartikel zu erkennen, deren Oberfläche flakes-artige Strukturmerkmale zeigt.

Die FIB/SEM-Tomographie der Mikrostruktur der Kathode wurde an einem Volumen der Größe  $10,5\ \mu\text{m} \times 10,5\ \mu\text{m} \times 21\ \mu\text{m}$  durchgeführt. In Abbildung 4.19 a.) ist eine 3D-Rekonstruktion davon zu sehen. Die Kathode besitzt eine Schichtdicke von  $75\ \mu\text{m}$ . Der Anteil des Aktivmaterials (NCA+LCO)  $\epsilon_{AM}$  am Volumen liegt bei  $57\ \%$ , der Leitruß  $\epsilon_{Leitru\beta}$  nimmt  $17\ \%$  ein. Eine getrennte Quantifizierung der Blendbestandteile NCA und LCO war zum Zeitpunkt der Arbeit noch nicht vollautomatisiert über entsprechende Algorithmen möglich. Der Rest des Volumens von  $26\ \%$  ist Porenraum  $\epsilon_{Pore}$ , welcher in der Zelle mit Elektrolyt gefüllt ist. Die Verwundenheit des Porenraums und der damit verbundenen Umwege der Lithium-Ionen im Elektrolyten wird durch den Parameter Tortuosität  $\tau_{Pore}$  ausgedrückt. Dieser liegt bei der Kathode bei  $4,29$ . Ein weiterer relevanter Parameter ist die aktive Oberfläche des Aktivmaterials  $a_{AM}$ . An dieser Fläche findet die Ladungstransferreaktion statt, also der Übergang des Lithium-Ions vom Elektrolyt in das Aktivmaterial oder umgekehrt. Umso mehr Reaktionsfläche zur Verfügung steht, umso begünstigter ist der Ladungstransferprozess in der Elektrode. Der Wert der Kathode liegt hier bei  $0,73\ \mu\text{m}^{-1}$ .

Aus der Röntgen-Tomographie der Anode mit einer Schichtdicke von  $90\ \mu\text{m}$  an einem Volumen mit den Maßen  $211\ \mu\text{m} \times 244\ \mu\text{m} \times 75\ \mu\text{m}$  ließen sich die Parameter der Mikrostruktur mit denselben Algorithmen analog zur Kathode bestimmen. Der Anteil des Graphits am Elektrodenvolumen  $\epsilon_{AM}$  liegt bei  $75\ \%$ . Da in der Anode aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit von Graphit kein zusätzlicher Leitruß nötig ist, nimmt der Porenraum  $\epsilon_{Pore}$  die restlichen  $25\ \%$  ein. So ergibt sich im Vergleich zur Kathode trotz gleichem Porenanteil ein deutlich höherer Aktivmaterialanteil. Die Tortuosität liegt mit  $\tau_{Pore}$   $4,17$  nur geringfügig niedriger, während die aktive Oberfläche  $a_{AM}$  mit  $0,31\ \mu\text{m}^{-1}$  nur etwa halb so groß wie die der HE-Kathode ist. Aufgrund der Auflösungsgrenze des  $\mu$ -CTs ergibt sich für die Rekonstruktion der Anode eine



**Abbildung 4.19:** Mikrostrukturrekonstruktion der Elektroden aus HE-Zelle. a.) Rekonstruiertes Kathodenvolumen der Dimension  $10,5\ \mu\text{m} \times 10,5\ \mu\text{m} \times 21\ \mu\text{m}$ . Die beiden Blendkomponenten NCA (grün) und LCO (gelb) sowie der Leitruß (schwarz) sind farblich kodiert dargestellt. In b.) ist das rekonstruierte Anodenvolumen der Dimension  $211\ \mu\text{m} \times 244\ \mu\text{m} \times 75\ \mu\text{m}$  dargestellt. Hier liegt Graphit als einziges Aktivmaterial vor.

Voxelgröße von  $350\ \text{nm}$ . Diese ist zehnmals größer als bei der mittels FIB durchgeführten Kathodenrekonstruktion von  $35\ \text{nm}$ . Somit können die im REM an der Anodenoberfläche sichtbaren flakes-artigen Strukturmerkmale in der Rekonstruktion nicht korrekt wiedergegeben werden. Der berechnete Parameter  $a_{AM}$  der Anoden ist auf Grund dieser Tatsache mit einem größeren Fehler behaftet. In Tabelle 4.5 sind alle Parameter nochmals aufgeführt.

#### 4.1.2.4. Elektronische Schichtleitfähigkeit

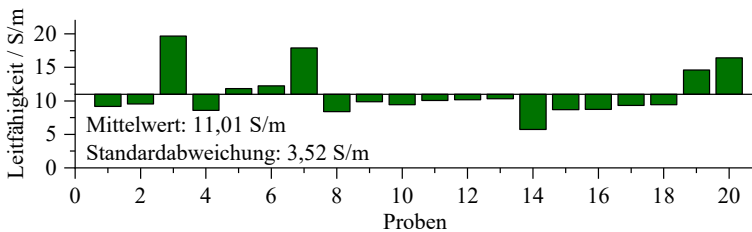
Die effektive elektrische Schichtleitfähigkeit der Kathode ergibt sich im Mittel zu  $11,01\ \text{S/m}$ , wobei das Maximum bei  $19,67\ \text{S/m}$  und das Minimum bei  $5,74\ \text{S/m}$  liegt. Die Messwerte der 20 Proben sind in Abbildung 4.20 aufgetragen. Der Mittelwert von circa  $11\ \text{S/m}$  entspricht der Größenordnung typischer Hochenergiekathoden, die zugehörige Standardabweichung von  $3,52\ \text{S/m}$  zeigt die geringe Streuung der einzelnen Proben. Nur vier Proben (3, 7, 14, 20) zeigen deutlichere Abweichungen, welche sich mit dem verwendeten Messverfahren und der Inhomogenität der Elektroden erklären lassen. Wird der Messstrom an einer Stelle mit hohem Leitrußanteil eingepreßt, resultiert daraus ein geringer Spannungsabfall im Bereich um die Einprägung. Das gemessene Spannungsprofil fällt in radiale Richtung in diesem Bereich flacher ab, woraus der Modellfit eine höhere effektive Leitfähigkeit berechnet. Umgekehrt ergibt sich eine niedrige Leit-



Kathode	Parameter	Anode
75 $\mu\text{m}$	Schichtdicke	90 $\mu\text{m}$
0,57	$\epsilon_{AM}$	0,75
0,26	$\epsilon_{Pore}$	0,25
0,17	$\epsilon_{Leitru\beta}$	-
4,29	$\tau_{Pore}$	4,17
0,73 $\mu\text{m}^{-1}$	$a_{AM}$	(0,31 $\mu\text{m}^{-1}$ )

**Tabelle 4.5:** gemessene Schichtdicken und aus 3D-Rekonstruktion ermittelte Mikrostrukturparameter der Elektroden aus der HE-Zelle.  $\epsilon_{AM}$ : Phasenanteil Aktivmaterial (LCO+NCA),  $\epsilon_{Pore}$ : Phasenanteil Pore,  $\epsilon_{Leitru\beta}$ : Phasenanteil Leitruß,  $\tau_{Pore}$ : Tortuosität Porenraum,  $a_{AM}$ : freie Oberfläche des Aktivmaterials.

fähigkeit, wenn der Strom in Bereichen mit geringem Leitrußanteil eingepreßt wird. Die erzielte Genauigkeit ist für die spätere Kettenleitermodellierung allerdings vollkommen ausreichend. Da die effektive ionische Leitfähigkeit in der Regel deutlich kleiner als 1 S/m ist, dominiert der ionische Leitungspfad das Kettenleiterverhalten. Der über zehnmal kleinere Pfadwiderstand der elektronischen Leitung, hat somit keinen zusätzlichen signifikanten Einfluss.



**Abbildung 4.20:** Effektive elektronische Schichtleitfähigkeit der HE-Kathode.

#### 4.1.2.5. Innenwiderstand

**DC-Widerstand** In Abbildung 4.21 ist der DC-Widerstand für die untersuchten Arbeitspunkte bei 25 °C aufgetragen. Für den hohen und mittleren SoC-Bereich liegt dieser bei circa 150 m $\Omega$ . Erst für niedrige Ladezustände ist eine sichtbare Abhängigkeit erkennbar. So steigt der DC-Widerstand ab SoC 20 % stark an und erreicht für SoC 0 % sein Maximum mit 336 m $\Omega$ . Die zum Innenwiderstand beitragenden Verlustprozesse müssen also vom Ladezustand abhängig sein. Eine weitere Analyse nach der verursachenden Elektrode bzw. den dominierenden Verlustprozessen ist anhand der DC-Messung nicht möglich. Mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Experimentalzellmessungen soll dies im nächsten Abschnitt näher untersucht werden.

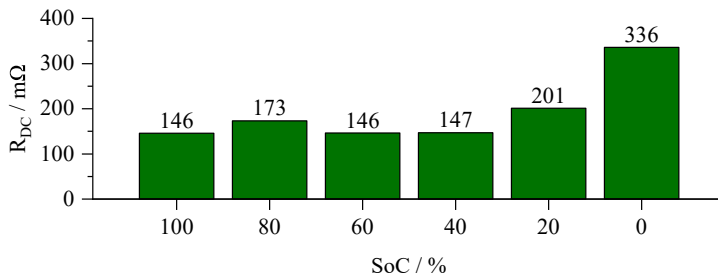
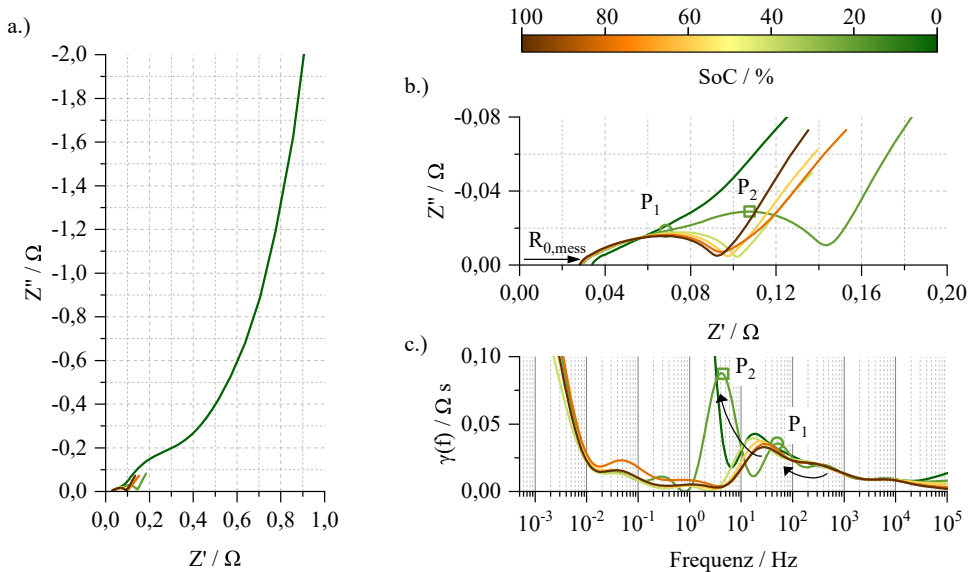


Abbildung 4.21: DC-Widerstand der HE-Zelle in den untersuchten Arbeitspunkten bei 25 °C.

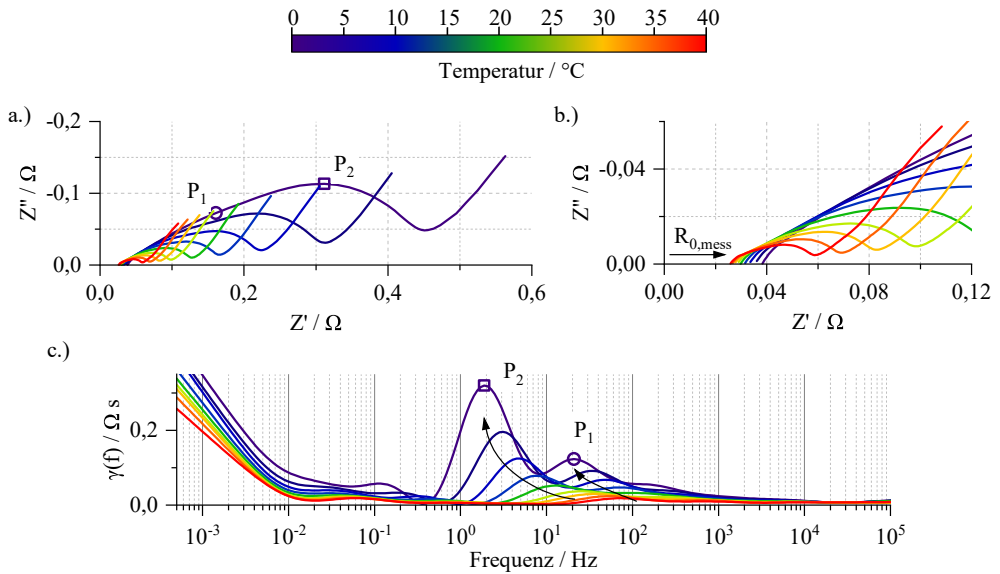
**Impedanz** EIS-Messungen wurden mit den in Tabelle 4.1 vorgestellten Parametern im in Abbildung 4.4 gezeigten Kennfeld an der Pouchzelle aufgenommen. Anhand der Ergebnisse können anschließend ladezustands- sowie temperaturabhängige Verlustprozesse identifiziert werden. Eine Zuordnung zur jeweiligen Elektrode wird durch unterstützende Messungen an Experimentalzellen vorgenommen. Abbildung 4.22 zeigt die Impedanzspektren und die DRT bei variierenden Ladezuständen bei 25 °C. In a.) ist zu erkennen, dass es, wie auch schon beim DC-Widerstand zu sehen war, eine starke Zunahme der Impedanz für niedrige Ladezustände gibt. Die Impedanz bei SoC 0 % verdoppelt sich, was auf die starke Zunahme des Polarisationswiderstands zurückzuführen ist. In b.) ist ein Zoom auf die SoCs 100 bis 20 % gezeigt. Hier lässt sich erkennen, dass der rein ohm'sche Anteil  $R_{0,mess}$  für den SoC 0 % lediglich eine sehr geringe Änderung zeigt. Ansonsten liegt keine SoC-Abhängigkeit des  $R_{0,mess}$  vor. Erklären lässt sich dieses Verhalten durch die Ausdehnung der Graphit-Anode. Bei SoC 0 % ist die Anode maximal delithiiert und hat ihr kleinstes Volumen. Dadurch kommt es zu einer geringfügigen Vergrößerung des Abstands Kathode zu Anode, wodurch auch der Leitungspfad der Ionen im Elektrolytraum zwischen beiden Elektroden länger wird. Gegenüber dem  $R_{0,mess}$  ändert sich der  $R_{pol}$  allerdings sehr stark. Betrachtet man die Spektren im Nyquist-Diagramm, so ist eine Trennung und Identifikation der dominierenden Prozesse des Polarisationswiderstands nicht möglich, aber mittels der DRT in c.) können zwei dominierende Prozesse identifiziert werden. Zum einen  $P_1$  um 50 bis 500 Hz, zum anderen  $P_2$  im Bereich 5 bis 20 Hz. Der Prozess  $P_1$  zeigt nur eine sehr geringe SoC-Abhängigkeit, da er zu niedrigen Ladezuständen leicht zunimmt und sich in der Frequenz von SoC 100 % bei 500 Hz zu SoC 20 % bei 50 Hz verschiebt. Hingegen weist  $P_2$  eine deutliche Abhängigkeit vom Ladezustand auf. So nimmt  $P_2$  ab SoC 20 % zu SoC 0 % stark zu, einhergehend verschiebt sich der Prozess auch von 5 Hz zu niedrigeren Frequenzen. Die HE-Zelle weist somit einen kaum SoC-abhängigen Prozess  $P_1$  und einen stark SoC-abhängigen Prozess  $P_2$  auf. Der ohm'sche Anteil  $R_{0,mess}$  zeigt nur für SoC 0 % eine geringfügige Änderung. Der dominierende Prozess ist  $P_2$ .

Der Einfluss der Temperatur auf die Zellimpedanz ist am Beispiel des SoC 80 % in Abbildung 4.23 zu sehen. Hin zu niedrigeren Temperaturen steigt die Zellimpedanz deutlich an. In b.) ist die Veränderung vom ohm'schen Anteil  $R_{0,mess}$  zu sehen, der für niedrigere Temperaturen zunimmt. Die beiden zuvor identifizierten Prozesse  $P_1$  und  $P_2$  weisen beide eine deutliche



**Abbildung 4.22:** Impedanzdaten der HE-Zelle für variierende SoCs bei 25 °C. In a.) und b.) im Nyquist-Diagramm, c.) zeigt die DRT.

Temperaturabhängigkeit auf, nehmen für geringere Temperaturen zu und verschieben sich zu niedrigeren Frequenzen. Der dominierende Verlustprozess bleibt weiterhin  $P_2$ . Für die Verlustanteile der HE-Zelle lassen sich die in Tabelle 4.6 aufgelisteten Abhängigkeiten festhalten. Die Zuordnung der Prozesse  $P_1$  und  $P_2$  erfolgte durch Experimentalzellmessungen der jeweiligen Elektroden. In Abbildung 4.24 ist die Impedanz der SoC-Variation bei 25 °C der Vollzelle von SoC 0 % bis 100 %, sowie der beiden Elektroden von 20 % bis 100 % in Halbzellen mit Referenz gemessen zu sehen. Der eingeschränkte SoC-Bereich war notwendig, da ansonsten ein stationärer Betriebspunkt in den Randbereichen der Elektroden nicht erreichen war. Um die Vergleichbarkeit der Pouchzellmessung mit den Experimentalzellmessungen zu gewährleisten, sind die Impedanzen auf die Zellfläche normiert in  $\Omega \text{ cm}^2$  dargestellt. Die starke SoC-Abhängigkeit der Vollzelle, welche in a.) vor allem für den SoC 20 % zu sehen ist und durch den identifizierten Prozess  $P_2$  entsteht, lässt sich durch die Analyse der Kathodenimpedanz aus c.) in der DRT in d.) eindeutig der Kathode zuordnen. Hin zu niedrigen SoCs zeigt die Kathode eine starke Zunahme der Impedanz und ein deutliches Anwachsen des Prozess  $P_2$ . Im Frequenzbereich des  $P_1$  ist bei der Kathode keine signifikante Polarisation zu sehen, hingegen tritt ein Prozess  $P_3$  bei über 50 kHz auf. Dieser zeigt keine SoC-Abhängigkeit und ist aufgrund seiner hohen Frequenz in der Pouchzelle durch die Überlagerung der Induktivität nicht mehr zu erkennen. Durch die geringe Zellfläche der Experimentalzelle ist die nicht normierte Impedanz deutlich größer als die Pouchzellimpedanz. Der Einfluss der Messplatzinduktivität fällt somit geringer aus, weshalb die Experimentalzellimpedanzen bis zu deutlich höheren Frequenzen ausgewertet werden können. In der Pouchzelle sind diese Prozesse im  $R_{0,mess}$  enthalten. Betrachtet man

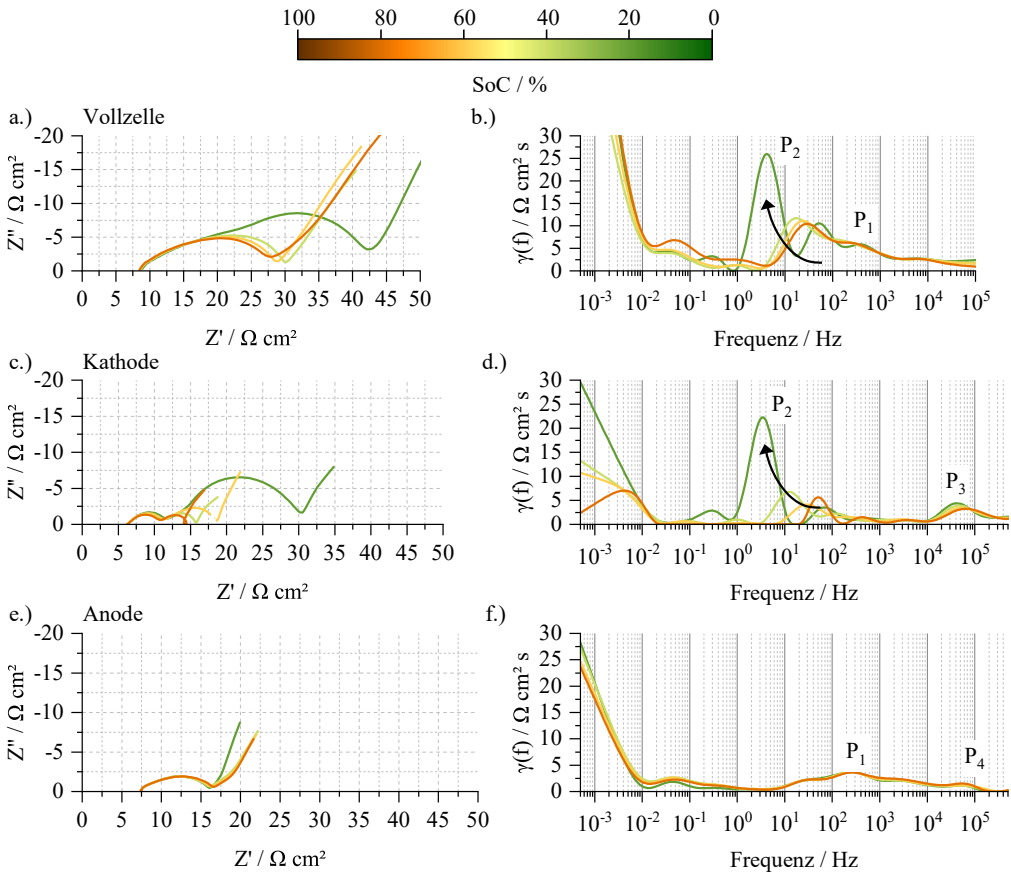


**Abbildung 4.23:** Impedanzdaten der HE-Zelle für variierende Temperatur bei SoC 80 %. In a.) und b.) im Nyquist-Diagramm, c.) zeigt die DRT.

die Anodenimpedanz in e.) so ist zu erkennen, dass hier eine klare Trennung unterschiedlicher Polarisationsbeiträge nur erschwert möglich ist. Das Maximum der Polarisation kann in der DRT in f.) im Frequenzbereich um 500 Hz ausgemacht werden. Dies stimmt sehr gut mit dem Prozess  $P_1$  aus der Vollzelle überein. Zudem kann, wie bei der Kathode, bei größer 50 kHz ein Prozess  $P_4$  identifiziert werden. Die Anode weist zusätzlich geringe Polarisationsbeiträge in den Frequenzbereichen 5 kHz und 5 Hz auf. Auf den Ursprung dieser Beiträge wird in Abschnitt 4.1.2.6 näher eingegangen, für die Polarisation der Vollzelle spielen diese Beiträge allerdings nur eine untergeordnete Rolle. Für alle in der Anode sichtbaren Prozesse ist keine SoC-Abhängigkeit zu beobachten. Für die Vollzelle kann also festgehalten werden, dass der Prozess  $P_1$  von der Anode, der Prozess  $P_2$  von der Kathode kommt. Die Zuordnung dieser Prozesse, sowie die in den Elektrodenimpedanzen zusätzlich sichtbaren Prozesse zu ihrer physikalischen Ursache wird in Abschnitt 4.1.2.6 vorgenommen.

	$R_{0,mess}$	$P_1$	$P_2$
SoC-Abhängigkeit	nur bei SoC 0 %: ↑	schwach SoC ↓: ↗	stark SoC ↓: ↑
Temperatur-Abhängigkeit	stark T ↓: ↑	stark T ↓: ↑	stark T ↓: ↑

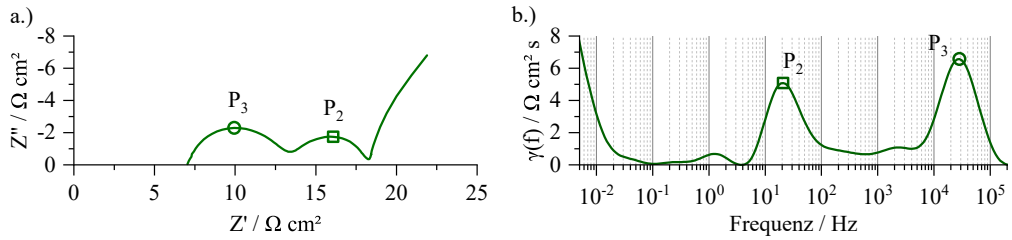
**Tabelle 4.6:** Abhängigkeiten der Verlustanteile der HE-Zelle von SoC und Temperatur.



**Abbildung 4.24:** Impedanzen und DRT der SoC-Variation (80-20 %) der HE-Zelle in a.) und b.) sowie der Kathode in c.) und d.) und der Anode in e.) und f.) bei 25 °C. Zur Vergleichbarkeit sind die Impedanzen auf die Zellfläche normiert und in  $\Omega \text{ cm}^2$  dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der SoC 0 % nicht zu sehen.

#### 4.1.2.6. Verlustprozesse und Quantifizierung

Die Quantifizierung der einzelnen Verlustprozesse soll im folgenden erfolgen. Im ersten Schritt sollen, die in allen Spektren sichtbaren Prozesse  $R_{0,mess}$ ,  $P_1$  und  $P_2$  mittels passendem, physikalisch motiviertem Ersatzschaltbild beschrieben und quantifiziert werden. In der Literatur werden hierzu oftmals serielle Ersatzschaltbildmodelle aus den in Unterabschnitt 2.3.2 vorgestellten Elementen verwendet [And11], [Gom11], [Han13], [Li14], [Osa03], [Xu13]. Die Auswahl der verwendeten Elemente sowie die Modellordnung bleiben aber in vielen Arbeiten unbegründet. Als Qualitätskriterium werden zwar mitunter Modellresiduen angegeben, diese allein belegen allerdings nicht die Korrektheit des verwendeten Modells. Erhöht man zum Beispiel die Anzahl der Modellelemente und lässt somit mehr freie Parameter im Fit zu, wird die Anpassung des



**Abbildung 4.25:** Impedanz der HE-Kathode bei SoC 40 % und 25 °C. In a.) Nyquist-Diagramm, in b.) DRT. Eingezeichnet sind die dominierenden Verlustprozesse  $P_2$  bei 20 Hz und  $P_3$  bei rund 20 kHz.

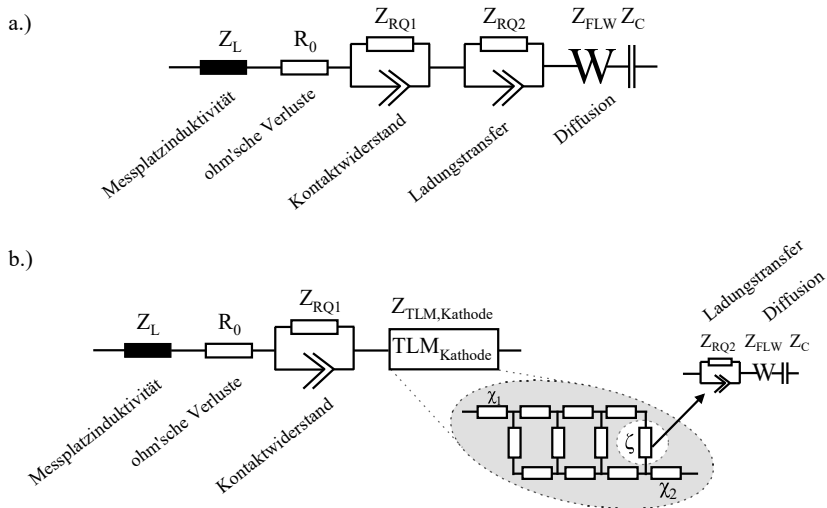
Modells an die Messdaten unweigerlich besser realisierbar sein. Die resultierenden geringen Residuen erwecken somit den Eindruck eines korrekten Modells. Die Dissertationen von [Cos18][III12][III15] am IAM-WET haben aber auch gezeigt, dass unter Verwendung der DRT zum einen die Modellordnung und Auswahl der Elemente besser bestimmt werden kann, zum anderen damit ein weiteres Qualitätskriterium zur Verfügung steht, da die Abweichungen von Modell und Messdaten hier besser sichtbar gemacht werden können. Für die HE-Zelle soll mit Hilfe der DRT und der Experimentalzellmessungen ein Modell entwickelt werden, was aus einem Kathodenanteil, einem Anodenanteil, einem ohm'schen Widerstand zur Beschreibung der ohm'schen Verluste im Elektrolyten und den Ableitern samt einer Induktivität aufgrund der Einflüsse der Messplatzverkabelung besteht. Die Gesamtimpedanz setzt sich somit aus:

$$Z_{Zelle,HE} = Z_L + R_{ohmsch} + Z_{Kathode} + Z_{Anode} \quad (4.10)$$

zusammen. Das Kathoden- bzw. Anodenmodell soll zuerst anhand der aufgezeichneten Impedanzdaten der Elektroden entwickelt werden. Beispielhaft wird hierzu SoC 40 % bei 25 °C vorgestellt, selbstverständlich muss dieser Ansatz auch im übrigen SoC- und Temperaturbereich passen.

**Kathodenmodell** In Abbildung 4.25 ist das Impedanzspektrum und die DRT der Kathode bei SoC 40 % und 25 °C dargestellt. Die zuvor an der Kathode identifizierten Prozesse  $P_2$  und  $P_3$  lassen sich unter Berücksichtigung ihrer SoC- und Temperaturabhängigkeit, ihrer charakteristischen Frequenz und dem Vergleich mit [Cos18][III12][III14][Sch11] physikalischen Verlustprozessen zuordnen. So beschreibt  $P_3$  aufgrund seiner geringen Zeitkonstante und somit hohen Eigenfrequenz und der nicht vorhandenen Ladezustandsabhängigkeit den Kontaktwiderstand zwischen Aktivmaterial und Ableiter. Der Prozess  $P_2$  kann aufgrund seiner Zeitkonstante und der starken SoC- und Temperaturabhängigkeit dem Ladungstransfer an der Grenzfläche Aktivmaterial-Elektrolyt zugeordnet werden. Zur Beschreibung dieser Prozesse kann nach [Bar05] ein RC bzw. RQ-Element verwendet werden. Im einfachsten Fall bestünde ein Modell aus einer Induktivität zur Beschreibung der Messplatzeinflüsse, einem ohm'schen Widerstand für den Einfluss der begrenzten Leitfähigkeiten im Elektrolyten, den Elektroden und den Ableitern, zwei RQ-Elementen für die Prozesse  $P_3$  und  $P_2$  und einer Finite-Length-Warburg-Impedanz mit serieller

Kapazität zur Beschreibung der Diffusionsvorgänge im Aktivmaterial. Aufgrund des limitieren Frequenzbereiches wird die Festkörperdiffusion jedoch nur anteilig erfasst. Eine zuverlässige Quantifizierung der niederfrequenten Verlustanteile ist mittels EIS nicht möglich, zur korrekten Ermittlung der höherfrequenten Polarisationsverluste ist die Modellierung des kapazitiven Astes allerdings dennoch erforderlich. Die aus den bisher erwähnten Ersatzschaltbildelementen zusammengesetzte Modellstruktur ist in Abbildung 4.26 a.) aufgeführt.



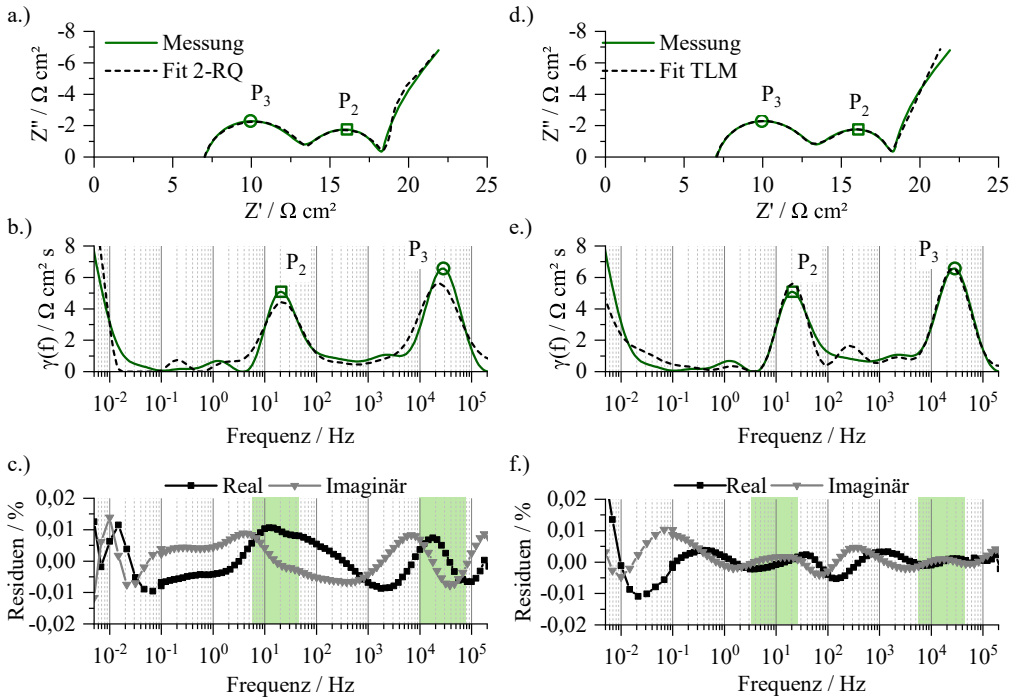
**Abbildung 4.26:** Schematische Darstellung der verwendeten Ersatzschaltbildmodelle der HE-Kathode. Beide Modelle besitzen zur Beschreibung der induktiven Einflüsse des Messplatzes eine Induktivität, einen ohm'schen Widerstand für Verluste durch begrenzte Leitfähigkeit und ein RQ-Element für den Kontaktwiderstand. Im Modell in a.) wird der Ladungstransfer und die Festkörperdiffusion im Aktivmaterial mit einem weiteren RQ-Element, einer Finite-Length-Warburg Impedanz und einer seriellen Kapazität beschrieben. In b.) wird zusätzlich der Einfluss der porösen Mikrostruktur durch die Verwendung eines Kettenleitermodells (TLM) berücksichtigt. Hier besteht das Sprossenelement  $\zeta$  aus dem Ladungstransfer und der Festkörperdiffusion. Verwendet werden hier die gleichen Elemente wie in a.).

Unberücksichtigt bleibt bei diesem Modellansatz der Einfluss der Kathoden-Mikrostrukturparameter auf die elektrochemischen Prozesse von Ladungstransfer und Festkörperdiffusion. Wie erstmals in der Dissertation von Illig [III15] gezeigt, kommt es aber durch die begrenzten Leitfähigkeiten im ionischen und elektronischen Pfad zu einer direkten Beeinflussung des Ladungstransfers und der Festkörperdiffusion. Beschrieben werden konnte dieser Zusammenhang in [III15] mittels eines Kettenleitermodells wie in Unterabschnitt 2.3.3 vorgestellt. Für die Kathode ist die Sprossenimpedanz  $\zeta$  die Summe aus der Impedanz des Ladungstransfers und der Festkörperdiffusion, die im Modell durch ein RQ-Glied  $Z_{RQ2}$  und eine Finite-Length-Warburg-Impedanz  $Z_{FLW}$  mit serieller Kapazität  $Z_C$  beschrieben wird:

$$\zeta = Z_{RQ2} + Z_{FLW} + Z_C \quad (4.11)$$

Die für das Kettenleitermodell zusätzlichen Parameter, wie elektrische Leitfähigkeit, Phasenteil und Tortuosität des Porenraums der Elektrode sowie die Elektrodendicke wurden in dem Abschnitt 4.1.2.3 bzw. 4.1.2.4 bestimmt. Die ionische Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten wurden nach Datenblatt zu  $1 \text{ S/m}$  bei  $25^\circ\text{C}$  angenommen. Diese Parameter wurden beim Fit festgehalten. Die Anzahl der freien Parameter entspricht beim Kettenleitermodell denen des seriellen 2-RQ-Modells. Zusätzlich zum Kettenleiteranteil wird für das Kathodenmodell die Induktivität, der ohm'sche Widerstand und das RQ-Element zur Beschreibung des Kontaktwiderstands benötigt. Diese erweiterte Modellstruktur ist in Abbildung 4.26 b.) zu sehen. Welche Unterschiede sich bei der Quantifizierung der Verlustprozesse durch beide Modelle ergeben, zeigt Abbildung 4.26. Vergleicht man in a.) und c.) den Fit beider Modelle an die Messdaten, so scheinen rein optisch beide Modelle in annähernd gleicher Güte die Messdaten wiederzugeben. Bei einem Vergleich der DRTs zeigt sich aber, dass die Prozesse  $P_3$  und  $P_2$  nicht gleich gut nachgebildet werden. So ist in b.) zu erkennen, dass die angefitteten RQ-Elemente die Peaks der Prozesse überdecken und auch die Polarisation im Randbereich der Peaks beschreiben. Hingegen kommt es bei Verwendung des Kettenleitermodells zu einer weitaus besseren Beschreibung der dominierenden Verlustprozesse  $P_2$  und  $P_3$ . Die Polarisation, vor allem im Frequenzbereich  $100 \text{ Hz}$  bis  $10 \text{ kHz}$ , welche durch die begrenzten Leitungspfade in der Elektrode entsteht, werden beim Kettenleitermodell berücksichtigt und abgedeckt. Unterstützend kann man hierzu auch einen Blick auf die Residuen in c.) und f.) werfen. Die grünen Bereiche verdeutlichen die Lage der Verlustprozesse, hier sind bei dem Modellansatz mit Kettenleiter deutlich geringere Residuen festzustellen. Auch der Frequenzbereich zwischen den Prozessen  $P_3$  und  $P_2$  wird deutlich fehlerfreier nachgebildet. Ein Vergleich der quantifizierten Widerstandswerte beider Modelle ist in Tabelle 4.5 dargestellt. Darin sieht man sehr deutlich, dass die RQ-Elemente im 2-RQ-Modell mit einem  $n$  von  $0,75$  bzw.  $0,77$  deutlich flacher ausgeprägt sind und so die Polarisationsbeiträge durch den Einfluss der Mikrostruktur im Bereich  $100 \text{ Hz}$  bis  $10 \text{ kHz}$  abgedeckt werden soll. Entsprechend unterscheiden sich folglich auch die Widerstandswerte, die bei  $P_3$  um  $16,84\%$  und  $P_2$  um  $19,42\%$  überschätzt werden. Aufgrund der höheren Genauigkeit und der Berücksichtigung der Einflüsse der porösen Mikrostruktur wird in dieser Arbeit für die HE-Zelle der Kathodenanteil mittels Kettenleitermodell beschrieben.



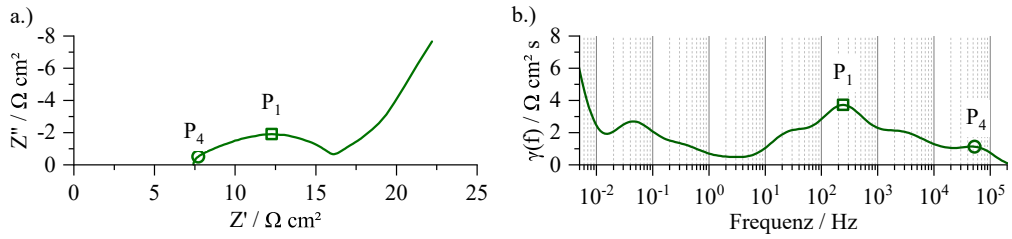


**Abbildung 4.27:** Fitergebnisse und Residuen der beiden Modelle aus Abbildung 4.26 an die Messdaten der HE-Kathode bei SoC 40 % und 25 °C.

Modell	Verlustprozess	R / $\Omega \text{ cm}^2$	n	$\Delta R$
2-RQ-Modell	Kontaktwiderstand $P_3$	6,80	0,75	+16,84 %
	Ladungstransfer $P_2$	4,84	0,77	+19,42 %
Kettenleitermodell	Kontaktwiderstand $P_3$	5,82	0,82	
	Ladungstransfer $P_2$	3,90	0,88	

**Tabelle 4.7:** Modellparameter der HE-Kathode mit seriellem RQ-Modell bzw. mit Kettenleitermodell.

**Anodenmodell** In Abbildung 4.28 ist die Impedanz der Anode bei SoC 40 % und 25 °C zu sehen. Das Spektrum zeigt einen deutlich abgeflachten Halbkreis, der aber keine sichere Bestimmung der Prozessanzahl zulässt. Ebenso zeigt die DRT neben dem dominierenden Prozess  $P_1$  bei rund 250 Hz und dem Prozess  $P_4$  bei rund 55 kHz, welche bei der Vollzellanlyse identifiziert wurden, weitere Peaks.

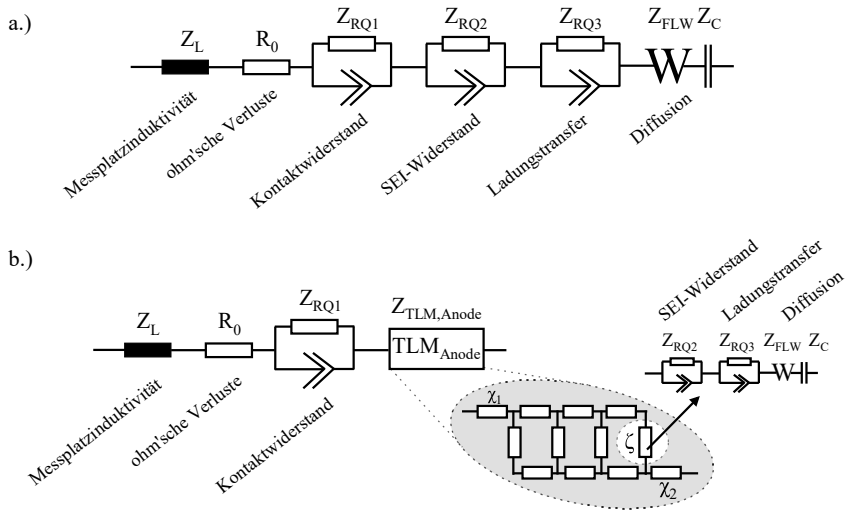


**Abbildung 4.28:** Impedanz der HE-Anode bei SoC 40 % und 25 °C. In a.) Nyquist-Diagramm, in b.) DRT. Eingezeichnet sind die dominierenden Verlustprozesse  $P_1$  bei 220 Hz und  $P_4$  bei rund 55 kHz.

Mit Blick auf die Mikrostrukturparameter der Anode in Abschnitt 4.1.2.3 wird deutlich, dass aufgrund der höheren Schichtdicke und Tortuosität sowie durch die geringere Porosität der Einfluss der Mikrostruktur auf die elektrochemischen Prozesse stärker als bei der Kathode ausfallen muss. Hierdurch kann es – wie bei der Kathode gezeigt – zu Nebenpeaks kommen. Im Vergleich zur Kathode weist die Anode auch noch einen zusätzlichen Widerstandsbeitrag durch die SEI an der Graphitoberfläche auf. Der Beitrag der SEI wird in der Literatur oftmals mit einem zusätzlichen RQ-Element [III15][Sti14b] dargestellt, es gibt aber auch Arbeiten bei denen ein Havriliak-Negami-Element zur Beschreibung der SEI verwendet wird [Hav67][KAR08][Snc92]. Auf Basis der Erkenntnisse von [III14] wird in dieser Arbeit ein RQ-Element für den SEI-Beitrag verwendet, zudem erwartet man für den betrachteten Frequenzbereich die Beiträge des Kontaktwiderstands sowie des Ladungstransfers im dargestellten Spektrum. Die Festkörperdiffusion ist im Bereich niedriger Frequenzen wiederum nur anteilig repräsentiert. So lässt sich ohne Berücksichtigung der Mikrostruktureinflüsse ein Modell, bestehend aus Induktivität, ohm'schem Widerstand, drei RQ-Elementen sowie einer Finite-Length-Warburg Impedanz mit serieller Kapazität, wie in Abbildung 4.29 a.) zu sehen, aufstellen. Alternativ hierzu kann ein Kettenleitermodell verwendet werden bei dem die Sprossenimpedanz  $\zeta$  aus der Summe von SEI-Widerstand  $Z_{RQ2}$ , Ladungstransfer  $Z_{RQ3}$  und Festkörperdiffusion  $Z_{FLW} + Z_C$  besteht.

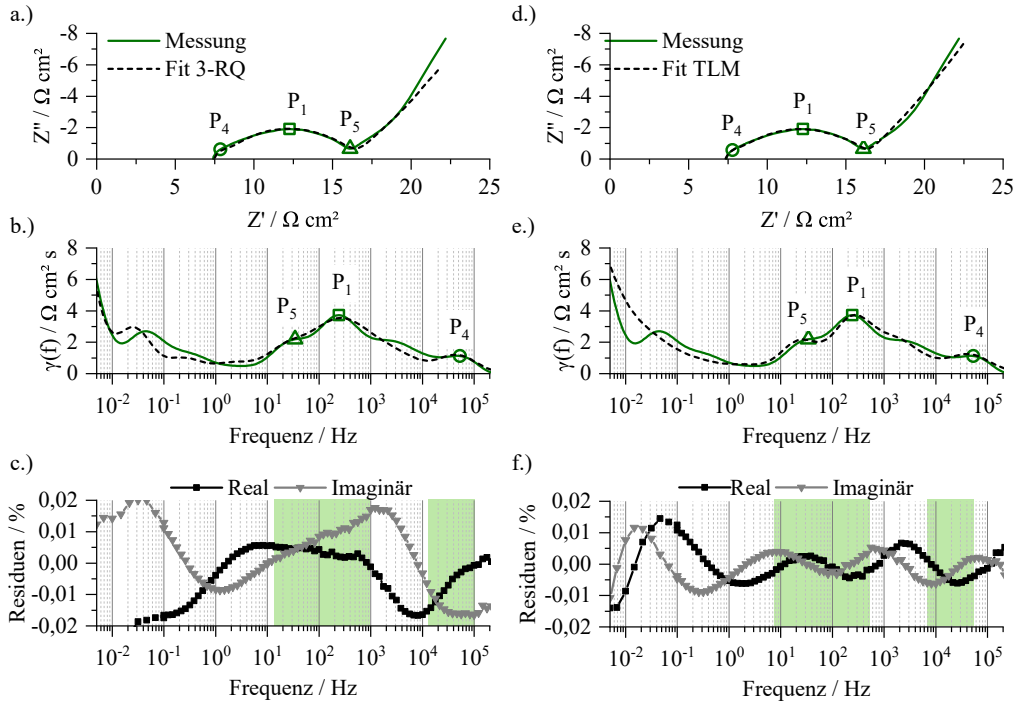
$$\zeta = Z_{RQ2} + Z_{RQ3} + Z_{FLW} + Z_C \quad (4.12)$$

Die notwendigen Mikrostrukturparameter wurden in Abschnitt 4.1.2.3 vorgestellt und beim Fit als feste Werte verwendet. Aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit von Graphit wurde der Leitungspfad  $\chi_1$ , welcher die elektronische Leitfähigkeit beschreibt, vernachlässigt und im Modell als Kurzschluss behandelt. Ergänzt wird das Kettenleitermodell um die Induktivität, den ohm'schen Widerstand und dem RQ-Element zur Beschreibung des Kontaktwiderstands. Die Modellstruktur ist in Abbildung 4.29 b.) zu sehen. Die Zuordnung der Prozesse wurde in Anbetracht der Abhängigkeiten aus Abschnitt 4.1.2.5 und [III15] für beide Modelle wie folgt vorgenommen.  $P_4$  entspricht dem Kontaktwiderstand an der Anode,  $P_1$  dem Beitrag der SEI und  $P_5$  bei rund 3 Hz dem Ladungstransferprozess. Dieser Prozess wird in der Vollzelle allerdings durch den Ladungstransferprozess der Kathode überdeckt, der im gleichen Frequenzbereich eine deutlich größere Polarisation aufweist. Ein Vergleich der beiden Modellansätze ist in Abbildung 4.30 zu sehen.



**Abbildung 4.29:** Schematische Darstellung der verwendeten Ersatzschaltbildmodelle der HE-Anode. Beide Modelle besitzen zur Beschreibung der induktiven Einflüsse des Messplatzes eine Induktivität, einen ohm'schen Widerstand für Verluste durch begrenzte Leitfähigkeit und ein RQ-Element für den Kontaktwiderstand. Im Modell in a.) wird der SEI-Widerstand, der Ladungstransfer und die Festkörperdiffusion im Aktivmaterial mit zwei weiteren RQ-Elementen, einer Finite-Length-Warburg Impedanz und einer seriellen Kapazität beschrieben. In b.) wird zusätzlich der Einfluss der porösen Mikrostruktur durch die Verwendung eines Kettenleitermodells (TLM) berücksichtigt. Hier besteht das Sprossenelement  $\zeta$  aus dem SEI-Widerstand, dem Ladungstransfer und der Festkörperdiffusion. Verwendet werden hier die gleichen Elemente wie in a.).

Betrachtet man die Impedanzspektren in a.) für den Fit mit drei RQ-Elementen bzw. in d.) für das Modell mit Kettenleitermodell, so beschreiben auf den ersten Blick beide Modelle die Messdaten ausreichend gut. Erst bei der Betrachtung der DRTs in b.) und e.) sowie der Residuen in c.) und f.) wird deutlich, dass sich die einzelnen Prozesse mittels Kettenleitermodell deutlich besser und abgegrenzter beschreiben lassen. Zudem wird der Polarisationsbeitrag  $R_{\text{mikrostruktur}}$  durch die Mikrostruktur, welcher im Bereich 100 Hz bis 1 kHz auftritt, wesentlich besser beschrieben. Eine Gegenüberstellung der ermittelten Widerstandswerte der Prozesse  $P_1$ ,  $P_4$  und  $P_5$  ist in Tabelle 4.8 dargestellt. Wie man deutlich erkennen kann, unterscheiden sich die quantifizierten Widerstandswerte in hohem Maße in der Abhängigkeit des verwendeten Modells. Waren die Unterschiede bei der Kathode zwischen den beiden Modellen noch im Bereich 15-20 %, liegen sie bei der Anode weit darüber. Konkret betrachtet sind der Kontaktwiderstand  $P_4$  sowie der SEI-Widerstand  $P_1$  mit +44,68 % bzw. +164,95 % beim 3-RQ-Modell deutlich größer, wohingegen der Ladungstransferwiderstand  $P_5$  mit -92,35 % deutlich kleiner ausfällt. Erklären lässt sich dies mit dem sehr großen und flach ausgeprägten Prozess  $P_1$  im 3-RQ-Modell. Durch ein  $n$  von 0,55 überdeckt dieses Element einen Frequenzbereich von 1 Hz bis 10 kHz und versucht die Einflüsse der Mikrostruktur, vor allem im Bereich 1 kHz bis 10 kHz, mit zu beschreiben. Physikalisch macht dieses Verhalten allerdings keinen Sinn und zeigt deutlich auf, dass eine physikalisch sinnvolle Beschreibung der Anodenimpedanz ohne Berücksichtigung der Mikrostruktureinflüsse



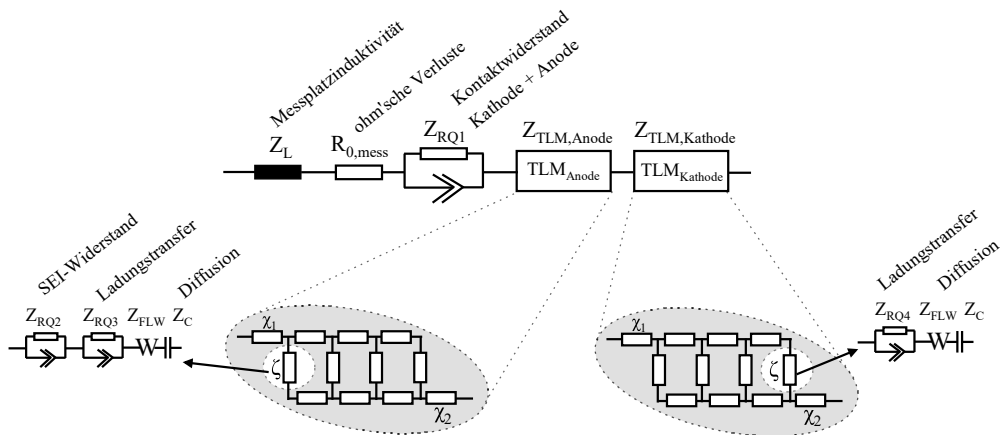
**Abbildung 4.30:** Fitergebnisse und Residuen der beiden Modelle aus Abbildung 4.29 an die Messdaten der HE-Anode bei SoC 40% und 25 °C.

nicht möglich ist. Gegenüber der Kathode fällt dies hier noch deutlicher auf, da der ionische Leitungspfad der Anode aufgrund ihrer mikrostrukturellen Eigenschaften und ihrer größeren Schichtdicke einen um 55 % größeren Widerstand  $\chi_2$  aufweist. Der Anteil der Anodenimpedanz der HE-Zelle wird folglich ebenfalls mit einem Kettenleitermodell beschrieben.

Modell	Verlustprozess	$R / \Omega \text{ cm}^2$	n	$\Delta R$
3-RQ-Modell	Kontaktwiderstand $P_4$	0,68	0,86	+44,68 %
	SEI-Widerstand $P_1$	8,24	0,55	+164,95 %
	Ladungstransfer $P_5$	0,15	1,00	-92,35 %
Kettenleitermodell	Kontaktwiderstand $P_4$	0,47	0,90	
	SEI-Widerstand $P_1$	3,11	0,80	
	Ladungstransfer $P_5$	1,96	0,75	

**Tabelle 4.8:** Modellparameter der HE-Anode mit seriellem RQ-Modell bzw. mit Kettenleitermodell.

**HE-Zellmodell** Auf Basis der Ergebnisse der Kathoden- und Anodenmodellierung setzt sich das Modell der HE-Zelle aus einer Induktivität für die parasitären Effekte des Messplatzes, einem ohm'schen Widerstand für die Verluste durch begrenzte Leitfähigkeit im Elektrolyten und den Ableitern sowie jeweils einem Kettenleiterelement für die Anode und Kathode zusammen. Aufgrund der Tatsache, dass die HE-Zelle nicht so hochfrequent wie die Experimentalzellen ausgewertet werden kann, sind die beiden Kontaktwiderstände in den Impedanzen nur anteilig sichtbar. So dient das RQ-Element zur gemeinsamen Beschreibung von  $P_3$  und  $P_4$ . Zudem ist eine Trennung des Ladungstransfers der Anode und Kathode nur bedingt möglich, da beide eine ähnliche Zeitkonstante besitzen und sich somit überlagern. Da der Ladungstransferprozess der Anode im ausgenutzten Spannungsbereich der Elektrode keine Ladezustandsabhängigkeit zeigt (siehe hierzu Abbildung 4.24) kann der quantifizierte Wert von  $1,96 \Omega\text{cm}^2$  als konstant festgelegt werden. Eine Änderung der Polarisierung durch einen veränderten Ladezustand kann in diesem Bereich somit einzig der Kathode zugeordnet werden. Bei der Analyse der gealterten Zellen muss bei diesem Punkt allerdings eine erneute detaillierte Betrachtung der Halbzellimpedanzen erfolgen. Das verwendete Modell der HE-Zelle ist in Abbildung 4.31 dargestellt. Für den SoC



**Abbildung 4.31:** Verwendetes Ersatzschaltbildmodell zur Beschreibung der HE-Vollzellimpedanz. Die Messplatzinduktivität sowie die ohm'schen Verluste werden wiederum mit einer Induktivität und einem seriellen Widerstand beschrieben. Die in beiden Elektroden auftretenden Kontaktwiderstände können in der Vollzelle nicht separiert werden und werden durch ein gemeinsames RQ-Element beschrieben. Die Elektrochemie in den Elektroden wird unter Berücksichtigung der porösen Mikrostruktur jeweils mit einem Kettenleiterelement beschrieben. Verwendet werden hierzu die in Abschnitt 4.1.2.6 und Abschnitt 4.1.2.6 vorgestellten Ansätze.

40 % bei  $25^\circ\text{C}$  ist in Abbildung 4.32 ein Beispielfit gezeigt. In der DRT in b.) erkennt man die sehr gute Übereinstimmung in den Frequenzbereichen von  $P_1$ ,  $P_2$  und  $P_{3/4}$ . Zudem ist in rot der Anteil des Anodenmodells mit dem zusätzlichen Prozess  $P_5$  und in orange der Anteil des Kathodenmodells eingezeichnet. Für den SoC 40 % ergibt sich der ohm'sche Widerstand  $R_{0,mess}$  zu  $20 \text{ m}\Omega$ , die Kontaktwiderstände  $P_{3/4}$  liegen bei  $8 \text{ m}\Omega$ . Der SEI-Widerstand  $P_1$  ist  $2 \text{ m}\Omega$  groß, der Ladungstransfer der Kathode  $P_2$  beträgt  $24 \text{ m}\Omega$  und der Ladungstransfer der Anode  $P_5$  entspricht den festgesetzten  $9 \text{ m}\Omega$ . Berechnet man die Summe dieser Verlustprozesse, welche

im Spektrum die Widerstandsanteile bis zum kapazitiven Ast abdecken, ergibt sich ein Wert  $R_{pol,elektrochem}$  von 64 mΩ.

$$R_{pol,elektrochem} = R_{0,mess} + P_{3/4} + P_1 + P_2 + P_5 \quad (4.13)$$

Dieser ist deutlich geringer als der gemessene Wert  $R_{knick}$ , welcher 102 mΩ groß ist. Die Differenz von 38 mΩ ergibt sich durch den Einfluss der porösen Mikrostruktur auf die ionischen und elektronischen Transportpfade in beiden Elektroden und den damit verbundenen Auswirkungen auf die elektrochemischen Prozesse an der Grenzschicht bzw. im Aktivmaterialpartikel. Dieser Verlustanteil wird im Folgenden als  $R_{mikrostruktur}$  bezeichnet.

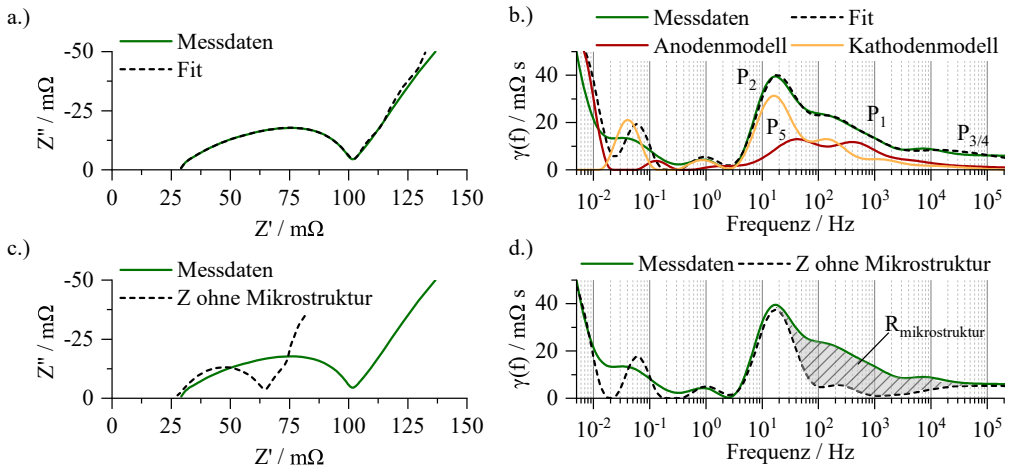
$$R_{mikrostruktur} = R_{knick} - R_{pol,elektrochem} \quad (4.14)$$

Für das gezeigte Beispiel des SoC 40 % bedeutet dies ein Anteil von 37 % an den Polarisationsverlusten bis zum Knick im Spektrum. Verdeutlicht ist diese Tatsache in Abbildung 4.32 c.) und d.). Hier ist die Impedanz bzw. DRT der quantifizierten Prozesse ohne Mikrostruktureinfluss (*Z ohne Mikrostruktur*) dargestellt. Neben dem geringeren Gesamtwiderstand ist auch die deutliche Halbkreisform des Spektrums zu erkennen. In der DRT wird deutlich, dass durch Polarisationsbeiträge der Nebenpeaks im Frequenzbereich 100 Hz bis 10 kHz, welche durch die Mikrostruktureinflüsse bedingt sind, die typisch abgeflachte Impedanzform entsteht. Mit diesem Modell wurde im Folgenden die SoC-Variation aus Abbildung 4.22 angefitet. Die ermittelten Modellparameter sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Hier entspricht der Parameter  $R_{mikrostruktur}$  dem Polarisationsanteil aufgrund des Mikrostruktureinflusses. Zudem ist für jeden SoC der unter Abschnitt 4.1.2.5 gemessene DC-Widerstand eingetragen. Nach der in Abschnitt 4.1.1.7 vorgestellten Methode lässt sich somit der Widerstand der niederfrequenten, aufgeklingenen Prozessanteile bestimmen. Dieser Parameter ist als  $R_{nf}$  bezeichnet. Betrachtet man im Rahmen der Mess- und Fitgenauigkeit die Werte in Tabelle 4.9, so liegt eine signifikante SoC-Abhängigkeit nur für den Ladungstransfer der Kathode  $P_2$  vor. Entsprechend der Zunahme von  $P_2$  wächst auch  $R_{knick}$  an. Zudem wird hierdurch der Einfluss der Mikrostruktur absolut gesehen größer. Relativ betrachtet bleibt es bei einem Anteil um die 35 % an  $R_{knick}$ . Schaut man sich den Parameter  $R_{nf}$  an, so liegt dieser im Schnitt bei 50 mΩ. Ausreißer ist hier einmal der SoC 80 % mit 78 mΩ. Dies ist aber durch die Zunahme des DC-Widerstands an diesem Arbeitspunkt begründet. Bei SoC 80 % kann es bei der Durchführung des Entladepulses durch Inhomogenitäten in der Zelle, vor allem in der Anode, zum teilweise Überfahren der Stufe in der OCV-Kennlinie kommen (siehe Abbildung 4.13). Hierdurch verändert sich die Spannung während der Widerstandsmessung nicht nur durch die aufklingenden Prozesse, sondern auch durch die starke Kennlinienänderung an der Stelle. Diese zusätzliche Spannungsänderung zeigt sich dann in einem größeren DC-Widerstand. Des Weiteren tritt bei SoC 0 % ein deutlich geringerer  $R_{nf}$  mit 27 mΩ auf. Dieser Wert ist stark davon abhängig, ob sowohl die EIS-Messung als auch die DC-Widerstandsmessung im exakt gleichen Arbeitspunkt durchgeführt wurde. Aufgrund der starken SoC-Abhängigkeit des Ladungstransfers der Kathode, können geringe Abweichungen im Arbeitspunkt zu deutlichen Unterschieden im ausgewerteten  $R_{nf}$  führen. Betrachtet man zusammengefasst in Abbildung 4.33 am Beispiel des SoC 40 % die prozentuale Aufteilung der Verlustanteile am DC-Widerstand,

Verlustprozess	SoC 100 %	SoC 80 %	SoC 60 %	SoC 40 %	SoC 20 %	SoC 0 %
	R / mΩ	R / mΩ	R / mΩ	R / mΩ	R / mΩ	R / mΩ
$R_{0,mess}$	21	20	20	21	23	24
$P_{3/4}$	7	8	8	8	7	4
$P_1$	2	2	2	2	4	4
$P_5$	9	9	9	9	9	9
$P_2$	16	19	20	24	57	219
$R_{0,mess}+P_{1-5}$	55	58	58	64	100	260
$R_{knick}$	92	95	97	102	144	309
$R_{mikrostruktur}$	37	37	39	38	44	112
DC-Widerstand	146	173	146	147	201	336
$R_{nf}$	54	78	49	45	57	27

**Tabelle 4.9:** Modellparameter der HE-Zelle bei SoC 40 % und 25 °C.

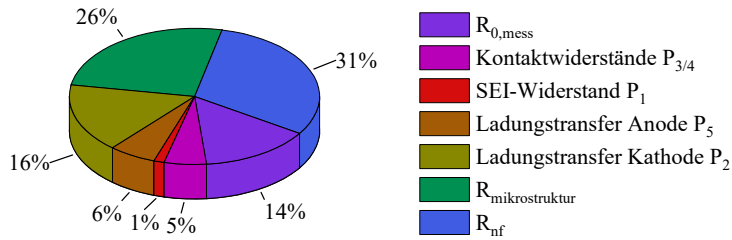
so sind die beiden dominierenden Anteile die niederfrequenten Anteile  $R_{nf}$  mit 31 % sowie die Mikrostruktureinflüsse  $R_{mikrostruktur}$  mit 26 %. Weitere größere Anteile sind noch der Ladungstransfer der Kathode  $P_2$  mit 16 % und die ohm'schen Verluste  $R_{0,mess}$  mit 14 %. Die Widerstandsanteile der SEI  $P_1$ , des Ladungstransfer der Anode  $P_5$  sowie die Anteile der Kontaktwiderstände  $P_{3/4}$  spielen mit weniger als 6 % im BoL-Zustand nur eine untergeordnete Rolle. Diese quantifizierten Werte dienen bei der späteren Alterungsanalyse als Referenzwert. Das Modell kann zudem genutzt werden, um die Veränderung der Impedanz bei Temperaturvariation, wie in Abbildung 4.23 gezeigt, analysieren zu können. Hierbei gibt es aber im Vergleich zur SoC-Variation einige Einschränkungen. Durch die Überlagerung der Ladungstransferprozesse der Kathode und Anode ist es nicht möglich, eine Trennung dieser Prozesse bei unterschiedlicher Temperatur vorzunehmen. Eine Vorab-Analyse der Temperaturabhängigkeit des Anodenprozesses in der Experimentalzelle ist aufgrund des unterschiedlichen Elektrolyts, welcher Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit hat, nicht auf das Vollzellverhalten übertragbar. Da somit keine Kenntnis über das temperaturabhängige Verhalten des Ladungstransfers der Anode vorliegt, kann dieser Prozess auch nicht, wie bei der SoC-Variation geschehen, im Modell vorgegeben werden. Die Polarisation im Frequenzbereich beider Prozesse wurde bei der Temperaturvariation im Modell somit einem gemeinsamen Prozess  $P_{2+5}$  zugeordnet. Zudem wurden keine DC-Widerstandsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen vorgenommen. Eine Auswertung der niederfrequenten Verlustanteile ist somit nicht möglich. Eine Analyse wurde daher nur für die Anteile  $R_{0,mess}$ ,  $P_{3/4}$ ,  $P_1$ ,  $P_{2+5}$  und  $R_{mikrostruktur}$  vorgenommen. In Tabelle 4.10 ist eine Übersicht über die ermittelten Widerstandswerte zu sehen, des Weiteren wurde die Aktivierungsenergie der jeweiligen Prozesse ermittelt. Aufgrund der oben genannten Einschränkungen sind die angegebenen Aktivierungsenergien physikalisch allerdings nur bedingt belastbar. In Abbildung 4.34 sind die Widerstände über der Temperatur und der zugehöriger Arrhenius-Fit dargestellt. Wie man erkennen kann, lassen sich die Anteile  $R_{0,mess}$ ,  $P_{2+5}$  und  $R_{mikrostruktur}$  sehr gut mittels Arrhenius beschreiben. Die entsprechenden Aktivierungsenergien sind in der Tabelle ebenso angegeben.



**Abbildung 4.32:** In a.) und b.) Fitergebnis des Modells aus Abbildung 4.31 an die Messdaten der HE-Zelle bei SoC 40 % und 25 °C. Zusätzlich sind in der DRT die Anteile des Anoden- und Kathodenmodells und die jeweiligen Einzelverlustprozesse dargestellt. In c.) und d.) ist gezeigt, welchen Einfluss die poröse Mikrostruktur auf das Impedanzverhalten hat. Die aus dem Fit in a.) ermittelten Parameter wurden hier ohne Einfluss der Mikrostruktur wiedergegeben. Hierzu können die aus dem Fit aus a.) ermittelten Parameter in ein Kettenleitermodell übertragen werden, die bei dem die Transportpfade unendliche Leitfähigkeit besitzen. Die resultierende Impedanz besitzt dann keinen mikrostrukturellen Einfluss, bildet die elektrochemischen Prozesse aber analog zum in a.) durchgeführten Fit aus.

Hingegen lässt sich der SEI-Widerstand  $P_1$  nur bedingt mittels Arrhenius beschreiben, er weist zudem eine sehr hohe, untypische Aktivierungsenergie von 1,52 eV auf. Aufgrund der Zusammenlegung der beiden Ladungstransferwiderstände im Modell kommt es hierdurch auch zu Auswirkungen auf die Quantifizierung des SEI-Prozesses, der im gleichen Frequenzbereich wie die Nebenspeaks der Ladungstransferprozesse liegt. Die so ermittelte Temperaturabhängigkeit entspricht durch die Randbedingungen des Fits nicht der Realität. Des Weiteren ergibt sich für die Kontaktwiderstände  $P_{3/4}$  eine negative Aktivierungsenergie, wobei sich die Widerstandswerte nur von 40 °C bis 10 °C mittels Arrheniusfit beschreiben lassen. Von 10 °C bis 0 °C kommt es zu sehr starken Abweichungen. Da die Kontaktwiderstände aufgrund ihrer hohen Frequenz nur zum Teil im Spektrum messbar sind, kommt es vor allem bei niedrigen Temperaturen und durch die entsprechende starke Zunahme der anderen Verlustanteile zu Fehlquantifizierungen im hochfrequenten Bereich. Eine belastbare Analyse der Kontaktwiderstände ist in der Vollzelle nicht möglich. Die so ermittelten Aktivierungsenergien können daher nur für einen späteren Vergleich beider Zelltypen dienen, eine physikalische Interpretation ist nicht möglich.

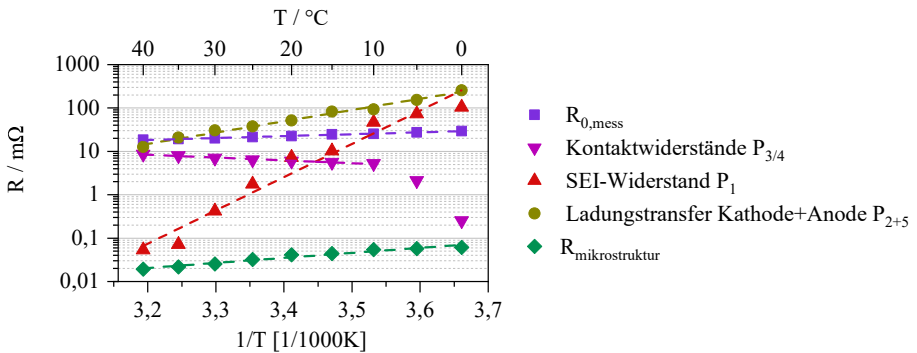




**Abbildung 4.33:** Prozentuale Aufteilung der quantifizierten Verlustprozesse der HE-Zelle bei SoC 40 % und 25 °C auf Basis des in Abbildung 4.31 vorgestellten Modells.

Parameter	Temp.-Variation SoC 80 %	$E_{act}$
	0 - 40 °C / $m\Omega$	eV
$R_{0,mess}$	19 - 29	0,09
Kontaktwiderstände $P_{3/4}$	0,3 - 9	-0,13
SEI-Widerstand $P_1$	0,05 - 104	1,52
Ladungstransfer Kathode+Anode $P_{2+5}$	13 - 255	0,52
$R_{mikrostruktur}$	19 - 62	0,23

**Tabelle 4.10:** Modellparameter der HE-Zelle bei Temperaturvariation.



**Abbildung 4.34:** Temperaturabhängigkeit der quantifizierten Verlustprozesse der HE-Zelle bei SoC 80 %. Zusätzlich ist der durchgeführte Arrhenius-Fit eingezeichnet.

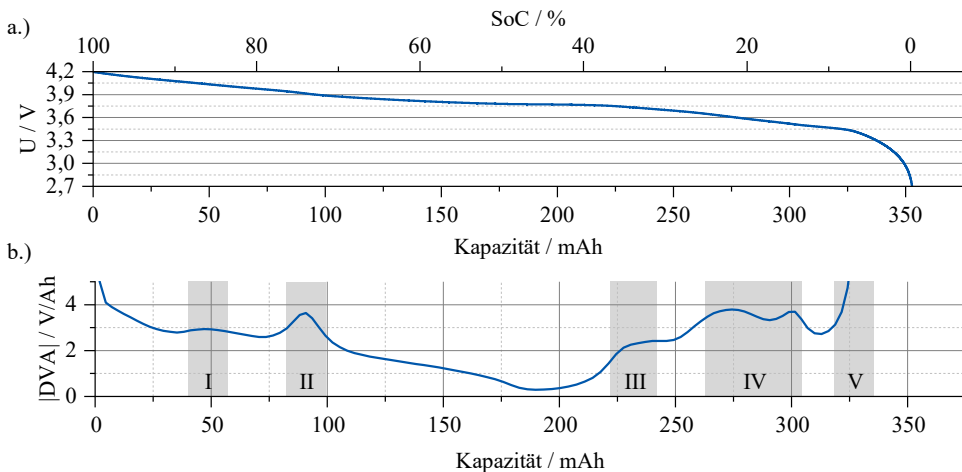
### 4.1.3. Hochleistungszelle

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse hinsichtlich Kennlinienanalyse, C-Ratentest, Mikrostruktur und Schichtleitfähigkeit der Elektroden, Innenwiderstand (DC, EIS)

vorgestellt und diskutiert, bevor die Ersatzschaltbildmodelle für beide Elektroden sowie für die HL-Zelle entwickelt werden.

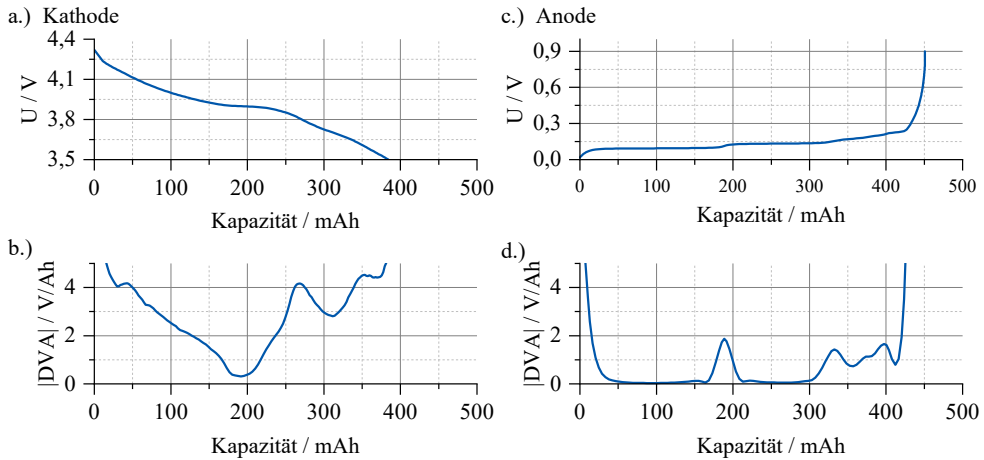
#### 4.1.3.1. Kennlinienanalyse

**Leerlaufkennlinie** In Abbildung 4.35 a.) ist die Leerlaufkennlinie der HL-Zelle über die Ladungsmenge in bzw. über den SoC-Bereich in dargestellt. Die HL-Zelle wird im gleichen Spannungsbereich wie die HE-Zelle zwischen 2,70 V und 4,20 V betrieben. Bei einer Entladung mit C/40 kann aufgrund der geringen Überspannung geringfügig mehr als die Nennkapazität aus der Zelle entnommen werden. Für die dargestellte Zelle liegt die Leerlaufkapazität bei 352 mAh. In b.) ist die DVA der HL-Zelle zu sehen. Aufgrund der gleichen Zellchemie und somit der gleichen Kennlinienformen der Elektroden können auch hier fünf signifikante Bereiche identifiziert werden. Diese werden im weiteren für den Kennlinienfit und die spätere Alterungsanalyse verwendet.



**Abbildung 4.35:** Leerlaufkennlinie der HL-Zelle bei 25 °C. In a.) aufgetragen über den SoC bzw. die entnehmbare Ladungsmenge der Zelle. In b.) ist die DVA der Kennlinien zu sehen. Fünf signifikante Bereiche können in der DVA-Kennlinie ermittelt werden. Die Zuordnung der Peaks zu den Elektroden erfolgt anschließend mittels Kennlinienfit.

**Kennlinienfit** In Abbildung 4.37 sind die Ergebnisse des Kennlinienfits für den BoL-Zustand der HL-Zelle bei 25 °C gezeigt. Mittels Fit gelingt durch Stauchung und Streckung der aufgenommenen Halbzellenkennlinien aus Abbildung 4.36 eine sehr gute Nachbildung der HL-Zell-Leerlaufkennlinie. Die ausgenutzten Bereiche der Kathode und Anode sind in b.) bzw. c.) innerhalb der schwarz gestrichelten Linien zu erkennen. Die Potentiale der Elektroden bei definierten Vollzell-SoCs finden sich in Tabelle 4.11. Abhängig vom Ladezustand kommt es hier auch zu unterschiedlich großen Abweichungen zwischen Fit und gemessener Kennli-



**Abbildung 4.36:** Leerlaufkennlinien der HL-Kathode in a.) und HL-Anode in c.) skaliert auf die Vollzellkapazität. Die zugehörige DVA-Kennlinie ist für die Kathode in b.) und für die Anode in d.) zu sehen.

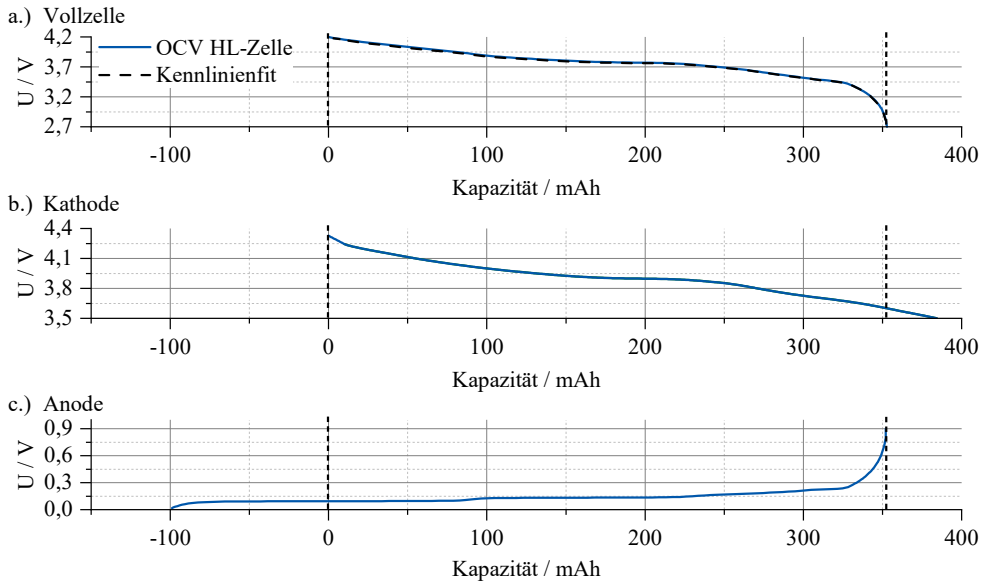
SoC / %	$U_{\text{Vollzelle}} / V$	$U_{\text{Kathode}} / V$	$U_{\text{Anode}} / V$	$\Delta U / V$
100	4,200	4,321	0,093	0,028
80	3,976	4,062	0,098	0,012
60	3,816	3,938	0,132	0,010
40	3,764	3,894	0,137	0,007
20	3,584	3,770	0,193	0,007
0	2,700	3,600	0,900	0,000

**Tabelle 4.11:** aus Kennlinienfit ermittelte Elektrodenpotentiale bezogen auf Vollzell-SoCs der HE-Zelle.

nie, diese sind in der letzten Spalte zu sehen und fallen wie bei der HE-Zelle auch hier nur im Bereich weniger  $mV$  aus. Durch Korrelation der Halbzell-DVAs im Rahmen des Kennlinienfits lassen sich die signifikanten Bereiche  $I-V$  der HL-Zellkennlinie den Elektroden zuordnen. Wie bei der HE-Zelle können die Bereiche  $I$  und  $III$  der Kathode und  $II$  und  $V$  der Anode zugeordnet werden. Im Bereich  $IV$  liegt keine Eindeutigkeit vor. Die Position und Abstände der Peaks im BoL-Zustand zueinander werden für die spätere Alterungsanalyse als Ausgangsbasis verwendet.

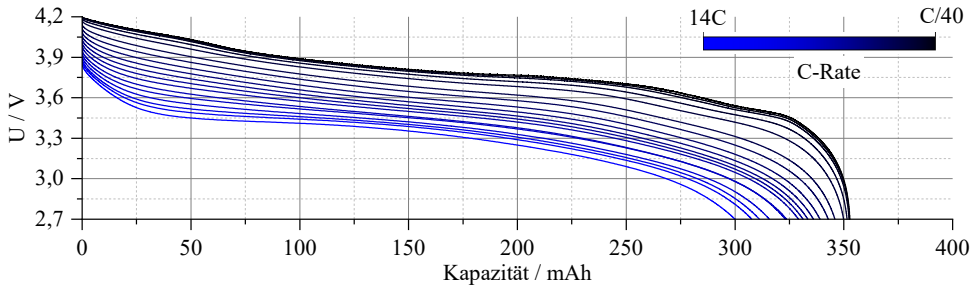
### 4.1.3.2. C-Ratentest

Die Kennlinien des C-Ratentests der HL-Zelle sind in Abbildung 4.38 zu sehen. Wie man erkennen kann, kommt es erst ab sehr hohen C-Raten zu einem Einbruch der Entladekapazität. Die exakten Werte und die daraus berechneten Energien und Leistungen sind in Tabelle 4.12



**Abbildung 4.37:** Ergebnisse des Kennlinienfits der HL-Zelle. In a.) gemessene Leerlaufkennlinie und aus Fit erzeugte Kennlinie. In b.) Leerlaufkennlinie der Kathode, in c.) Leerlaufkennlinie der Anode. Für beide Elektroden liegt der in der Vollzelle im BoL-Zustand genutzte Bereich innerhalb der beiden in schwarz gestrichelten Linien.

aufgeführt. Die maximale Energie der HL-Zelle liegt im Neuzustand bei 1,30 Wh, die maximale, durch die Messgeräte begrenzte messbare Leistung bei 15,84 W.



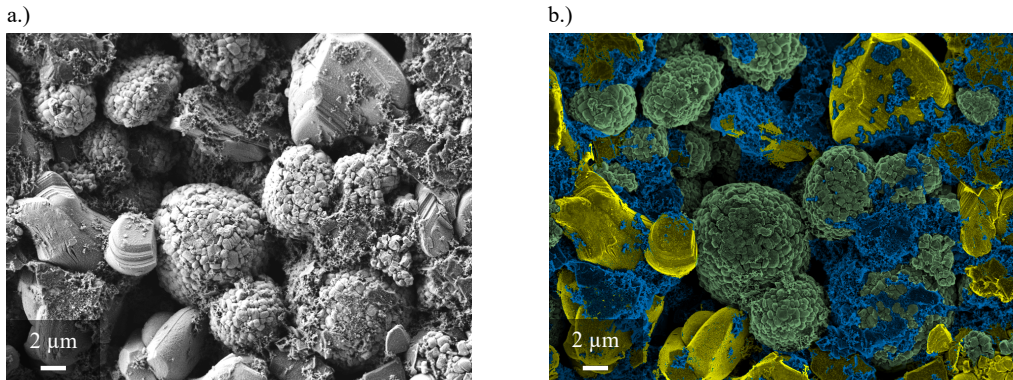
**Abbildung 4.38:** C-Raten-Variation der HL-Zelle bei 25 °C. Gemessene C-Raten: C/40, C/10, C/5, C/2, 1C bis 14C.

C-Rate	Centlade mAh	W Wh	P W	W <sub>grav</sub> Wh kg <sup>-1</sup>	W <sub>vol</sub> Wh l <sup>-1</sup>	P <sub>grav</sub> W kg <sup>-1</sup>	P <sub>vol</sub> W l <sup>-1</sup>
C/40	352,77	1,30	0,03	108,40	276,56	2,75	7,02
C/10	352,63	1,29	0,13	108,11	275,83	10,98	28,01
C/5	352,36	1,29	0,26	107,73	274,85	21,89	55,86
C/2	351,48	1,28	0,65	106,67	272,14	54,33	138,61
1C	349,89	1,26	1,29	105,08	268,09	107,53	274,34
2C	345,90	1,22	2,54	102,08	260,44	211,33	539,16
3C	342,84	1,20	3,76	100,04	255,25	313,45	799,72
4C	339,03	1,17	4,96	97,75	249,39	412,93	1053,53
5C	336,05	1,15	6,14	95,99	244,90	511,36	1304,66
6C	333,48	1,13	7,30	94,49	241,08	608,72	1553,05
7C	331,26	1,12	8,47	93,27	237,98	705,67	1800,40
8C	329,18	1,11	9,62	92,09	234,96	801,37	2044,57
9C	316,40	1,10	10,71	89,64	228,71	892,46	2276,98
10C	315,88	1,08	11,86	89,17	227,51	988,04	2520,84
11C	308,70	1,04	12,93	86,41	220,45	1077,64	2749,44
12C	304,23	1,02	14,03	84,70	216,10	1169,31	2983,32
13C	300,81	1,00	14,80	83,37	212,71	1233,00	3145,81
14C	293,26	0,97	15,84	80,64	205,73	1319,85	3367,38

**Tabelle 4.12:** C-Ratentest der HL-Zelle. Übersicht über Entladekapazität, Energie- und Leistungsdichten.

### 4.1.3.3. Mikrostrukturanalyse

In Abbildung 4.39 ist die REM-Aufnahme der HL-Kathode bei 20.000-facher Vergrößerung zu sehen. Wie bei der HE-Kathode sind auch hier beide Blendkomponenten deutlich unterscheidbar. Der im eingefärbten Bild in b.) besser sichtbare Leitruß benetzt auch hier Aktivmaterialpartikel. Die Partikel liegen in gleicher Größenordnung wie bei der HE-Kathode vor, ebenso ist eine offene Porosität zu erkennen. Ein qualitativer Unterschied zur HE-Kathode kann in der Elektrodenstruktur anhand der Oberfläche nicht ausgemacht werden. Abbildung 4.40 zeigt die Oberflächenaufnahmen der HL-Anode. Diese besteht auch nur aus einem Aktivmaterial - Graphit. Bei niedriger Vergrößerung von 2000 ist in a.) ein großflächiger Ausschnitt zu sehen. Man erkennt eine sehr raue Oberfläche mit teilweise offener Porosität. Bei hoher Vergrößerung in b.) ist zu erkennen, dass die bis etwa 10 µm groß erscheinenden Partikel aus kleineren flake-artigen anisotropen Graphitpartikeln bestehen. Die HL-Anode zeigt deutliche Unterschiede in ihrer Elektroden- und Partikelstruktur im Vergleich zur HE-Anode. Die rekonstruierten Elektrodenstrukturen sind in Abbildung 4.41 gezeigt. Für die Kathode mit einem Volumen von 13,2 µm x 13,2 µm x 22,5 µm konnte ein Anteil der Aktivmasse  $\epsilon_{AM}$  von 60 %, des Leitrußes  $\epsilon_{Leitruß}$

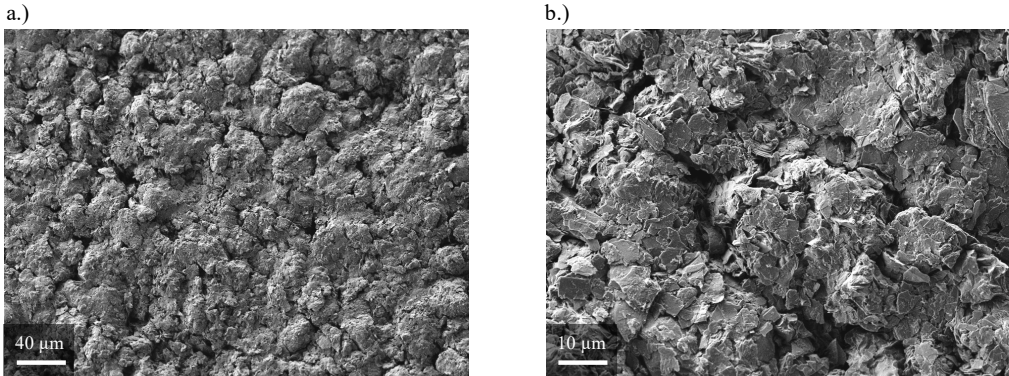


**Abbildung 4.39:** Links: REM-Aufnahme der Blend-Kathode NCA-LCO aus HL-Zelle bei 20.000-facher Vergrößerung. Rechts: Die Blendkomponenten NCA (grün) und LCO (gelb) und der Leitruß (blau) sind in dem eingefärbten Bild deutlich unterscheidbar.

von 17 % und der Pore  $\varepsilon_{Pore}$  von 23 % bestimmt werden. Diese Werte sind mit den Parametern der HE-Kathode vergleichbar. Die geringen Unterschiede lassen sich durch Ungenauigkeiten in der Bestimmung und dem begrenzten Volumen erklären. Aufgrund der gleichen Phasenanteile ergibt sich die Porosität  $\tau_{Pore}$  mit 4,00 zu einem vergleichbaren Wert, ebenso ist die aktive Oberfläche  $a_{AM}$  mit  $0,77 \mu\text{m}^{-1}$  annähernd gleich groß. Es liegt somit in beiden Zellen die gleiche Kathode im Hinblick auf Struktur und Aktivmaterialien vor. Einzig die Schichtdicke unterscheidet sich: diese ist bei der HL-Kathode  $30 \mu\text{m}$  dick. Die Anodenrekonstruktion umfasste ein Volumen von  $238 \mu\text{m} \times 242 \mu\text{m} \times 27,5 \mu\text{m}$ . Die bei der Oberflächenbetrachtung festgestellten Unterschiede zur HE-Anode konnten durch die Strukturanalyse bestätigt werden. Der Anteil an Aktivmasse liegt bei  $\varepsilon_{AM}$  66 %, der der Pore  $\varepsilon_{Pore}$  bei 34 %. Die HL-Anode ist somit poröser, wodurch sich auch eine geringere Tortuosität  $\tau_{Pore}$  von 2,54 ergibt. Die – unter Beachtung der Ungenauigkeit – bestimmte aktive Oberfläche  $a_{AM}$  liegt bei  $0,35 \mu\text{m}^{-1}$ . Die Anodenschicht selbst hat eine Dicke von  $55 \mu\text{m}$ . In der HL-Zelle kommt also eine Anode mit unterschiedlicher Elektrodenstruktur als bei der HE-Zelle zum Einsatz. Die Parameter der HL-Elektroden sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

#### 4.1.3.4. Elektronische Schichtleitfähigkeit

Für die HL-Kathode liegt der Mittelwert der effektiven Schichtleitfähigkeit bei  $256 \text{ S/m}$ . Wie man Abbildung 4.42 entnehmen kann, streuen die Messwerte deutlich. Die Leitfähigkeit ist hier logarithmisch auf der Ordinatenachse aufgetragen. So liegt das Maximum bei  $1767 \text{ S/m}$ , das Minimum bei  $16 \text{ S/m}$ . Diese große Varianz kann sich durch die geringe Schichtdicke ergeben. Je nach Leitrußverteilung kann es Elektrodenbereiche geben, die eine sehr niederohmige Verbindung zum Ableiter haben. Die effektive Leitfähigkeit wird hier sehr hoch. Hingegen

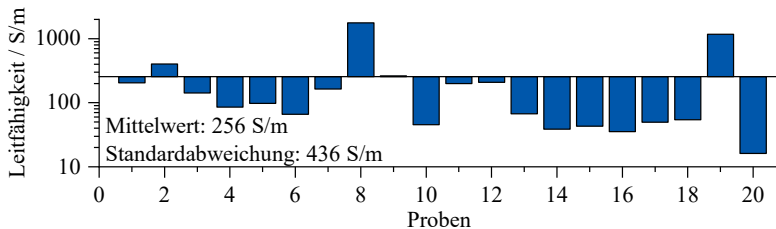


**Abbildung 4.40:** Links: REM-Aufnahme der Graphit-Anode aus HL-Zelle bei 2000-fache Vergrößerung in, rechts: bei 10.000-fache Vergrößerung.

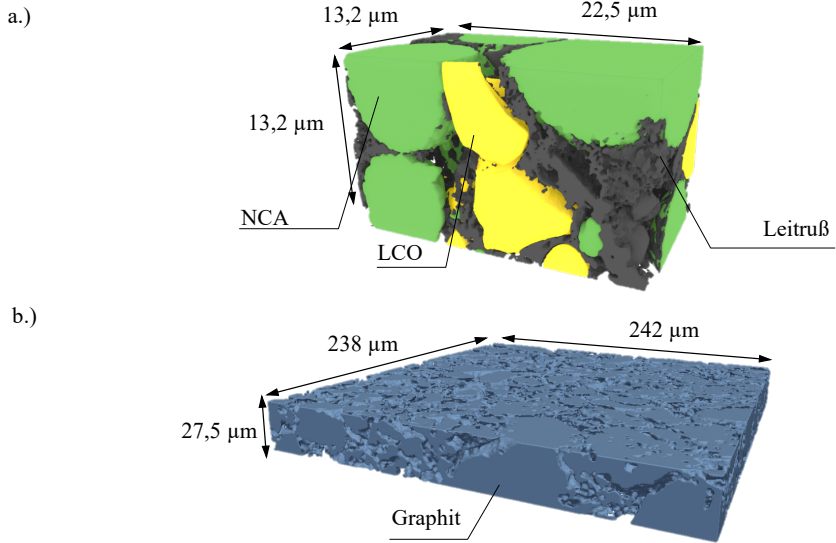
Kathode	Parameter	Anode
30 µm	Schichtdicke	55 µm
0,60	$\epsilon_{AM}$	0,66
0,23	$\epsilon_{Pore}$	0,34
0,17	$\epsilon_{Leitruß}$	-
4,00	$\tau_{Pore}$	2,54
$0,77 \mu\text{m}^{-1}$	$a_{AM}$	$(0,35 \mu\text{m}^{-1})$

**Tabelle 4.13:** Mikrostrukturparameter der Elektroden aus HL-Zelle.

kann es auch Bereiche geben, in denen der Aktivmaterialanteil höher ist und der Leitungspfad nur über vernetzte Aktivmaterialpartikel stattfindet. Hierdurch verlängert sich der Pfad und die Leitfähigkeit sinkt.



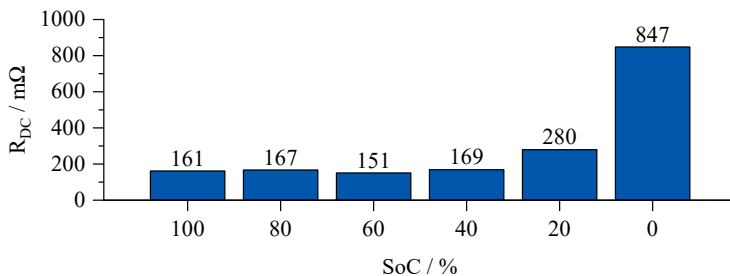
**Abbildung 4.42:** Effektive elektrische Schichtleitfähigkeit der HL-Kathode.



**Abbildung 4.41:** Mikrostrukturrekonstruktion der Elektroden aus HL-Zelle. a.) Rekonstruiertes Kathodenvolumen der Dimension 13,2  $\mu\text{m}$  x 13,2  $\mu\text{m}$  x 22,5  $\mu\text{m}$ . Die beiden Blendkomponenten NCA (grün) und LCO (gelb) sowie der Leitruß (schwarz) sind farblich kodiert dargestellt. In b.) ist das rekonstruierte Anodenvolumen der Dimension 238  $\mu\text{m}$  x 242  $\mu\text{m}$  x 27,5  $\mu\text{m}$  zu sehen. Hier liegt Graphit als einziges Aktivmaterial vor.

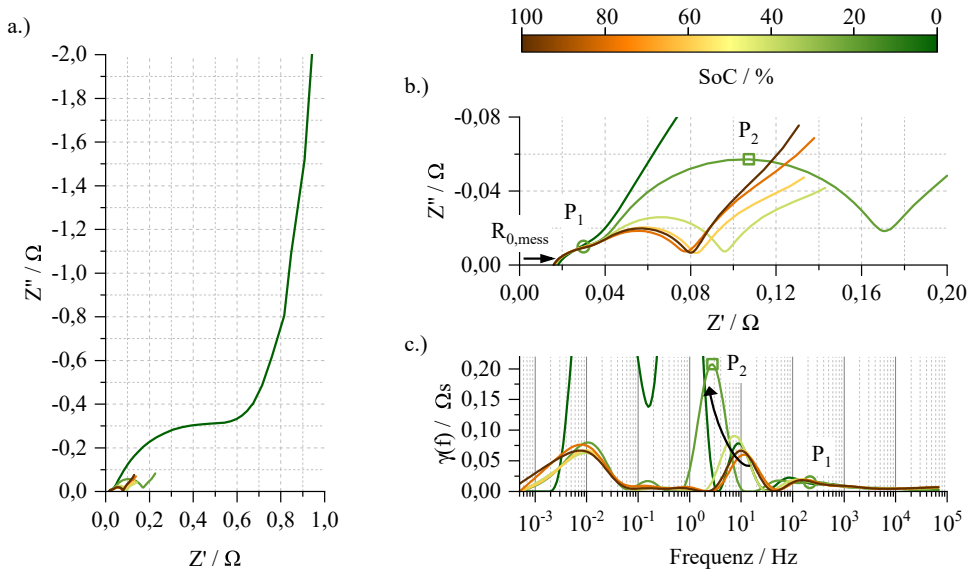
### 4.1.3.5. Innenwiderstand

**DC-Widerstand** Der DC-Widerstand der HL-Zelle bei 25 °C ist in Abbildung 4.43 für die SoCs 100 % bis 0 % in 20 %-Schritten zu sehen. Das Minimum liegt bei SoC 60 % mit 151 m $\Omega$  und steigt für niedrige SoCs auf 847 m $\Omega$  für SoC 0 % an.



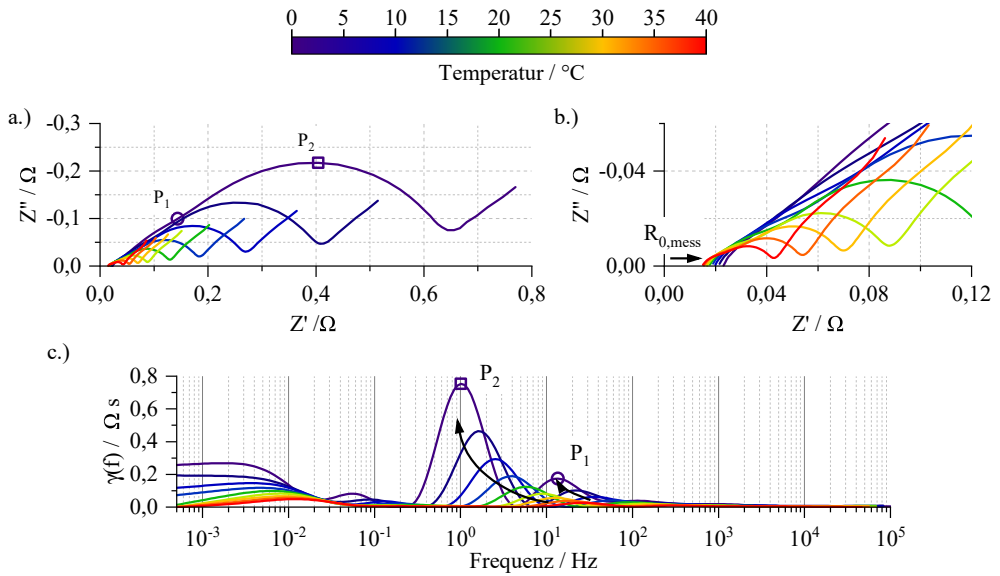
**Abbildung 4.43:** DC-Widerstand der HL-Zelle in den untersuchten Arbeitspunkten bei 25 °C.





**Abbildung 4.44:** Impedanzdaten der HL-Zelle für variierende SoCs bei 25 °C. In a.) und b.) im Nyquist-Diagramm, c.) zeigt die DRT.

**Impedanz** In Abbildung 4.44 a.) sind die Impedanzspektren der HL-Zelle bei 25 °C und variierenden SoCs zu sehen. Analog zum Verhalten des DC-Widerstands steigt auch die bis 5 mHz gemessene Zellimpedanz für niedrige Ladezustände durch eine Zunahme des Polarisationswiderstands deutlich an. Ein Anstieg des  $R_{0,mess}$  ist nur für den SoC 0 % ersichtlich, allerdings nicht in selbigem Maße wie bei der HE-Zelle. Dies lässt sich mit der geringeren Schichtdicke und somit geringerer Ausdehnung der HL-Anode erklären. Der Polarisationswiderstand wird von zwei Verlustprozessen dominiert. Zum einen von einem weitgehend SoC-unabhängigen Prozess  $P_1$  im Bereich 80 bis 300 Hz, zum anderen vom stark SoC-abhängigen Prozess  $P_2$  im Bereich 1 bis 20 Hz. Die Temperaturabhängigkeit der Zellimpedanz ist in Abbildung 4.45 für den SoC 80 % zu sehen. Die ohm'schen Anteile  $R_{0,mess}$  steigen für niedrige Temperaturen deutlich an, ebenso zeigen der  $P_1$  und der  $P_2$  eine deutliche Abhängigkeit. Beide Prozesse weisen für niedrige Temperaturen eine Widerstandszunahme vor und verschieben sich hin zu niedrigeren Frequenzen. Eine Übersicht über die Abhängigkeiten der drei Beiträge  $R_{0,mess}$ ,  $P_1$  und  $P_2$  sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst. Die Zuordnung der beiden identifizierten Polarisationsprozesse erfolgt wiederum mittels Experimentalzellmessungen. In Abbildung 4.46 ist die SoC-Variation der HL-Zelle und beider Elektroden im Bereich 80 bis 0 % bei 25 °C zu sehen. Der SoC-unabhängige Prozess  $P_1$  um 200 Hz kann der Anode zugeordnet werden. Die Kathode weist in diesem Frequenzbereich keine signifikante Polarisation auf. Hingegen kann der stark ladezustandsabhängige Prozess  $P_2$  der Kathode zugeschrieben werden. Hin zu niedrigen SoCs zeigt diese ebenso ein deutliches Anwachsen der Polarisation im Bereich 5 bis 10 Hz. Im Vergleich zur HE-Zelle ist bei den HL-Elektroden im hochfrequenten Bereich nur eine sehr geringe Polarisation zu erkennen, die

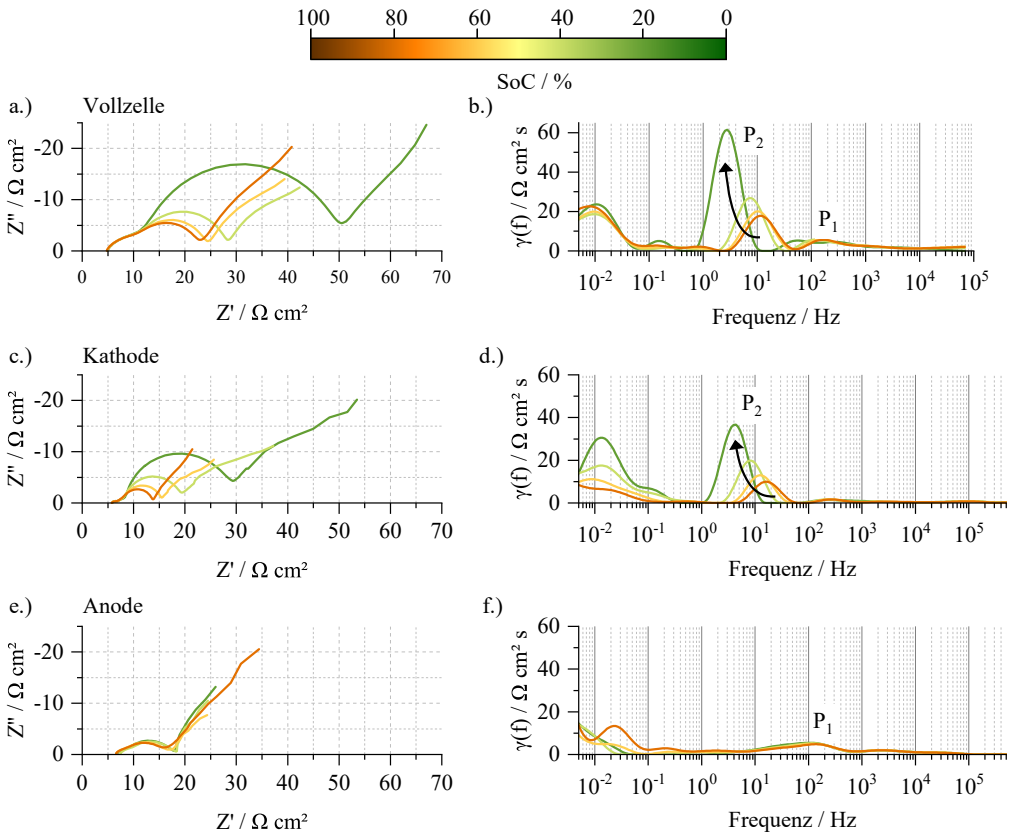


**Abbildung 4.45:** Impedanzdaten der HL-Zelle bei variierender Temperatur bei SoC 80 %. In a.) und b.) im Nyquist-Diagramm, c.) zeigt die DRT.

dem typischen Kontaktwiderstand zugeordnet werden kann. Durch die geringe Schichtdicke, der hohen elektrischen Leitfähigkeit oder auch produktionsbedingten Unterschieden fällt die Anbindung der Aktivmaterialpartikel an die Ableiter deutlich niederohmiger aus. Neben dem Prozess  $P_1$  kann in der Anode im Frequenzbereich um 20 Hz ein weiterer geringerer Polarisationsanteil ausgemacht werden. Gegenüber der Kathodenpolarisation von Prozess  $P_2$  fällt diese zwar deutlich geringer aus, muss bei der Quantifizierung im nächsten Abschnitt allerdings berücksichtigt werden. Für die HL-Zelle lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass  $P_1$  der Anode und  $P_2$  zu großen Teilen der Kathode zugeordnet werden kann.

	$R_{0,mess}$	$P_1$	$P_2$
SoC-Abhängigkeit	nur bei SoC 0 %: ↑	keine	stark SoC ↓: ↑
Temperatur-Abhängigkeit	stark T ↓: ↑	stark T ↓: ↑	stark T ↓: ↑

**Tabelle 4.14:** Abhängigkeiten der Verlustanteile der HL-Zelle von SoC und Temperatur.



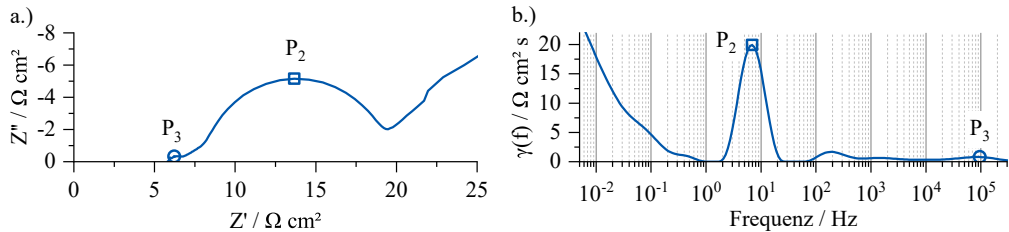
**Abbildung 4.46:** Impedanzen und DRT der SoC-Variation (80-20 %) der HL-Zelle in a.) und b.) sowie der Kathode in c.) und d.) und der Anode in e.) und f.) bei 25 °C. Zur Vergleichbarkeit sind die Impedanzen auf die Zellfläche normiert und in  $\Omega \text{ cm}^2$  dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der SoC 0 % nicht zu sehen.

#### 4.1.3.6. Verlustprozesse und Quantifizierung

Das Vorgehen zur Quantifizierung der HL-Zellverluste findet analog zu Abschnitt 4.1.2.6 statt. Aus den beiden entwickelten Elektrodenmodellen soll anschließend ein Vollzellmodell entstehen. Hiermit sollen die SoC- und Temperaturabhängigkeit untersucht und die auftretenden Verlustprozesse quantifiziert werden.

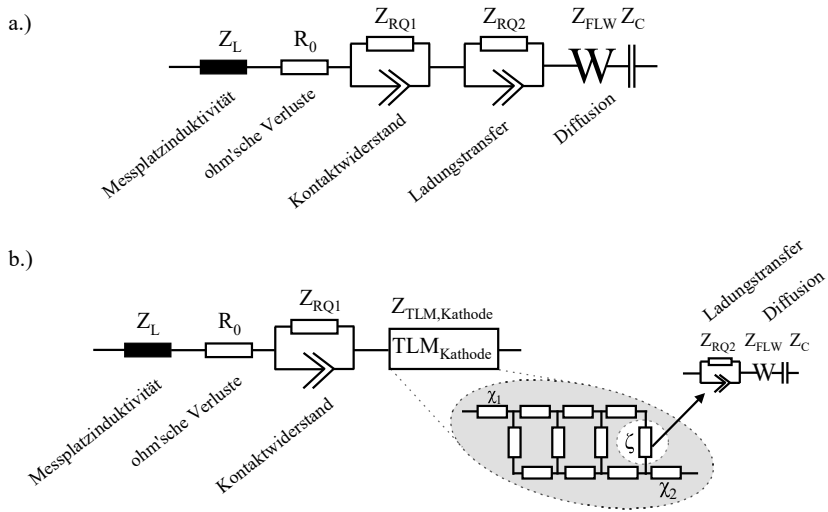
**Kathodenmodell** In Abbildung 4.47 ist die Impedanz und DRT der HL-Kathode bei SoC 40 % und 25 °C zu sehen. Wie bei der HE-Kathode sind auch hier zwei dominierende Verlustprozesse sichtbar. Zum einen der Prozess  $P_2$  um 8 Hz, der auch schon in der Vollzelle zu sehen war, zum

anderen der Prozess  $P_3$  bei rund 100 kHz. Aufgrund der Frequenzbereiche, SoC-Abhängigkeit und Analogie zur HE-Kathode kann in Anbetracht des selben Aktivmaterials der Prozess  $P_2$  dem Ladungstransfer zugeordnet werden. Der Prozess  $P_3$  beschreibt den Kontaktwiderstand der Kathode. Zudem sind in der DRT im Frequenzbereich von 100 Hz bis 10 kHz Nebenpeaks aufgrund der porösen Elektrodenstruktur zu erkennen. Diese fallen allerdings deutlich geringer als bei der HE-Kathode aus.



**Abbildung 4.47:** Impedanz der HL-Kathode bei SoC 40 % und 25 °C. In a.) Nyquist-Diagramm, in b.) DRT. Eingezeichnet sind die dominierenden Verlustprozesse  $P_2$  bei 8 Hz und  $P_3$  bei rund 100 kHz.

Dennoch soll im Folgenden auch für diese Elektrode ein Vergleich zwischen einfachem seriellen Ersatzschaltbildmodell und der Verwendung eines Kettenleitermodells vorgenommen werden. Die beiden Modellstrukturen sind in Abbildung 4.48 dargestellt. Beide Modelle besitzen eine Induktivität für die parasitären Effekte des Messplatzes sowie einen Widerstand für die ohm'schen Verluste, zudem ein RQ-Element zur Beschreibung des Kontaktwiderstands  $P_3$ . Beim seriellen Modell in a.) wird der Ladungstransfer mit einem weiteren RQ-Element modelliert, gefolgt von einem Finite-Length-Warburg-Element und einer Kapazität für die Festkörperdiffusion. In b.) befinden sich diese Elemente auf der Sprosse des Kettenleitermodells. Die notwendigen Mikrostrukturparameter und Leitfähigkeiten können Abschnitt 4.1.3.3 bzw. 4.1.3.4 entnommen werden. Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyts wird nach Datenblatt zu 1 S/m bei 25 °C angenommen. In Abbildung 4.49 sind die Fitergebnisse beider Modelle gegenübergestellt. Man kann schon im Nyquist-Plot in a.) erkennen, dass das 2-RQ-Modell die Polarisation bis zum Beginn des kapazitiven Astes nicht korrekt beschreiben kann. In der DRT in b.) sieht man deutlich den fehlenden Polarisationsanteil im Bereich 100 Hz bis 10 kHz. Die Modellresiduen sind in diesem Bereich auch sehr hoch. Im Vergleich hierzu gelingt die Beschreibung mittels Kettenleitermodell und unter Verwendung der realen Mikrostrukturdaten sehr gut. Sowohl im Nyquist-Diagramm in d.) als auch in der DRT in e.) ist eine sehr gute Übereinstimmung im relevanten Bereich zu erkennen. Die quantifizierten Parameter beider Modelle sind in Tabelle 4.15 aufgelistet. Wie schon bei der HE-Zelle ergeben sich auch hier beim einfachen seriellen RQ-Modell höhere Widerstandswerte, da der Einfluss der Mikrostruktur über die Elemente der einzelnen Verlustprozesse abgebildet wird. So kommt es beim Kontaktwiderstand  $P_3$  zu einer Überhöhung von 35,80 %, beim Ladungstransfer von immer noch 5,64 %. Die Beschreibung der HL-Kathode erfolgt im Weiteren also auch mittels Kettenleitermodell.

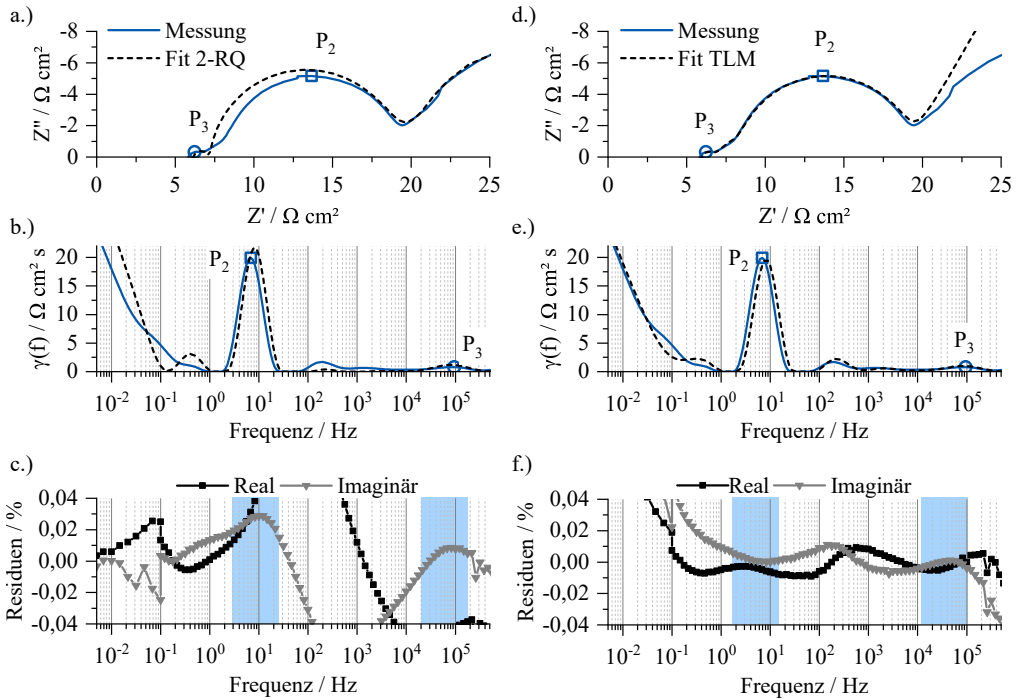


**Abbildung 4.48:** Schematische Darstellung der verwendeten Ersatzschaltbildmodelle der HL-Kathode. Beide Modelle besitzen zur Beschreibung der induktiven Einflüsse des Messplatzes eine Induktivität, einen ohm’schen Widerstand für Verluste durch begrenzte Leitfähigkeit und ein RQ-Element für den Kontaktwiderstand. Im Modell in a.) wird der Ladungstransfer und die Festkörperdiffusion im Aktivmaterial mit einem weiteren RQ-Element, einer Finite-Length-Warburg Impedanz und einer seriellen Kapazität beschrieben. In b.) wird zusätzlich der Einfluss der porösen Mikrostruktur durch die Verwendung eines Kettenleitermodells (TLM) berücksichtigt. Hier besteht das Sprossenelement  $\zeta$  aus dem Ladungstransfer und der Festkörperdiffusion. Verwendet werden hier die gleichen Elemente wie in a.).

Modell	Verlustprozess	R / $\Omega \text{ cm}^2$	n	$\Delta R$
2-RQ-Modell	Kontaktwiderstand $P_3$	1,10	0,82	+35,80 %
	Ladungstransfer $P_2$	11,24	0,95	+5,64 %
Kettenleitermodell	Kontaktwiderstand $P_3$	0,81	0,84	
	Ladungstransfer $P_2$	10,64	0,88	

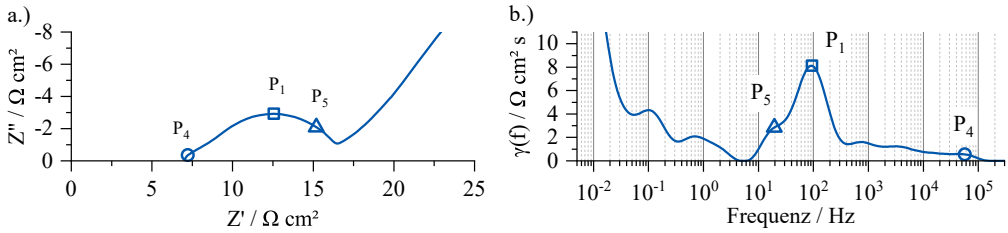
**Tabelle 4.15:** Modellparameter der HL-Kathode mit seriellem RQ-Modell bzw. mit Kettenleitermodell.

**Anodenmodell** Die Impedanz der HL-Anode ist in Abbildung 4.50 zu sehen. Hier können neben dem schon identifizierten Prozess  $P_1$  bei 100 Hz die zusätzlichen Prozesse  $P_4$  bei 80 kHz und  $P_5$  bei rund 20 kHz ausgemacht werden. Analog zur HE-Anode können diese Prozesse aufgrund ihrer Frequenz, SoC-Abhängigkeit und der Literatur physikalischen Prozessen in der Elektrode zugeordnet werden.  $P_1$  beschreibt den Beitrag der SEI,  $P_4$  den Kontaktwiderstand, der bei der Anode sehr niederohmig ausfällt, und  $P_5$  den Ladungstransfer der Anode. Auch hier soll ein Vergleich zwischen einem konventionellem RQ-Modell und einem Kettenleitermodell erfolgen. Neben den Beiträgen durch die Messplatzinduktivität und die ohm’schen Verluste besteht das Modell in Abbildung 4.51 a.) aus drei RQ-Elementen zur Beschreibung des Kontaktwiderstands, des



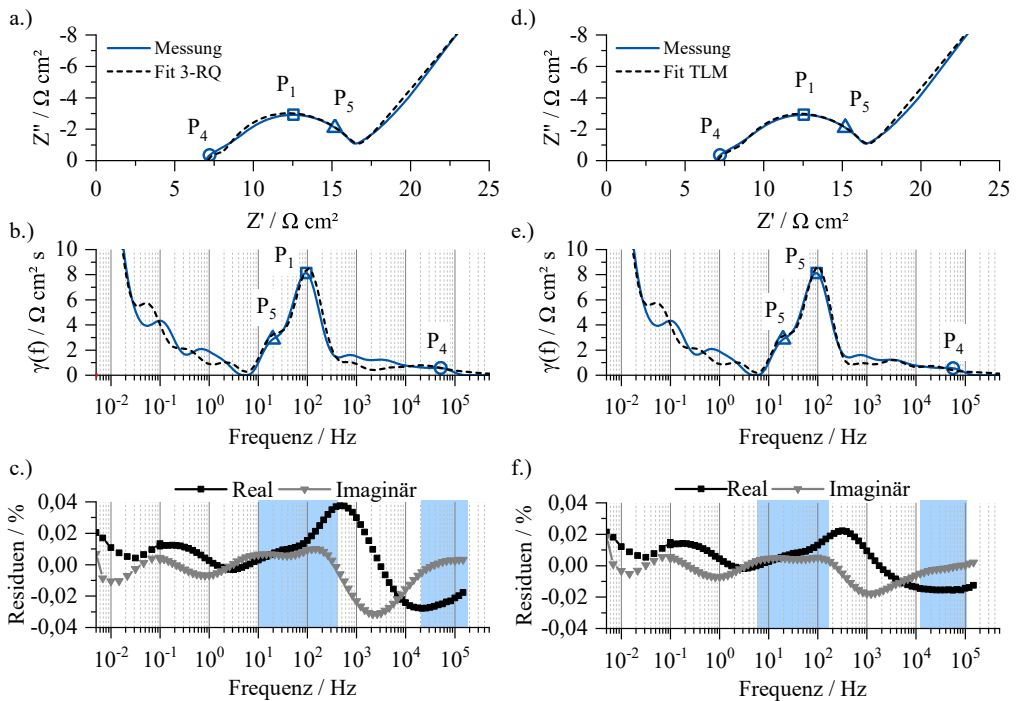
**Abbildung 4.49:** Fitergebnisse und Residuen der beiden Modelle aus Abbildung 4.26 an die Messdaten der HL-Kathode bei SoC 40 % und 25 °C.

SEI-Widerstands sowie des Ladungstransfer. Hinzu kommt ein Finite-Length-Warburg-Element und eine Kapazität zur Abbildung der Diffusionsvorgänge. Demgegenüber steht in b.) das Modell mit Kettenleiterelement. Hier besteht die Sprossenimpedanz aus zwei RQ-Elementen für die SEI und den Ladungstransfer und einem Finite-Length-Warburg-Element und Kapazität für die Diffusion. Die restlichen Elemente sind gleich. Die notwendigen Mikrostrukturparameter sind in Abschnitt 4.1.3.3 aufgeführt. Die elektrische Leitfähigkeit wird bei der Graphit-Anode als ausreichend hoch im Vergleich zur ionischen Leitfähigkeit angenommen, so dass der elektrische Pfad als Kurzschluss im Modell realisiert wird. Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten wird wieder zu 1 S/m angenommen. Die Ergebnisse der beiden Modelle sind in Tabelle 4.16 dargestellt. Die Unterschiede im Fitergebnis beider Modelle sind im Falle der HL-Anode sehr gering. Betrachtet man die Spektren in a.) und d.) bzw. die DRT in b.) und e.) zeigt sich ein signifikanter Unterschied nur im Bereich um 1000 Hz. Hier wird die Polarisation durch die begrenzten ionischen Leitungspfade im 3-RQ-Modell nicht ausreichend genau nachgebildet. Dies ist auch in den Residuen zu erkennen. Betrachtet man die quantifizierten Werte in Tabelle 4.16, so zeigt sich beim Kontaktwiderstand  $P_4$  ein immenser Unterschied von 258 %, hingegen gibt es beim SEI-Widerstand und beim Ladungstransfer nur eine geringe Differenz von circa 6 %. Dies lässt sich über die sehr geringe Tortuosität und hohe Porosität der Anode erklären. Hierdurch

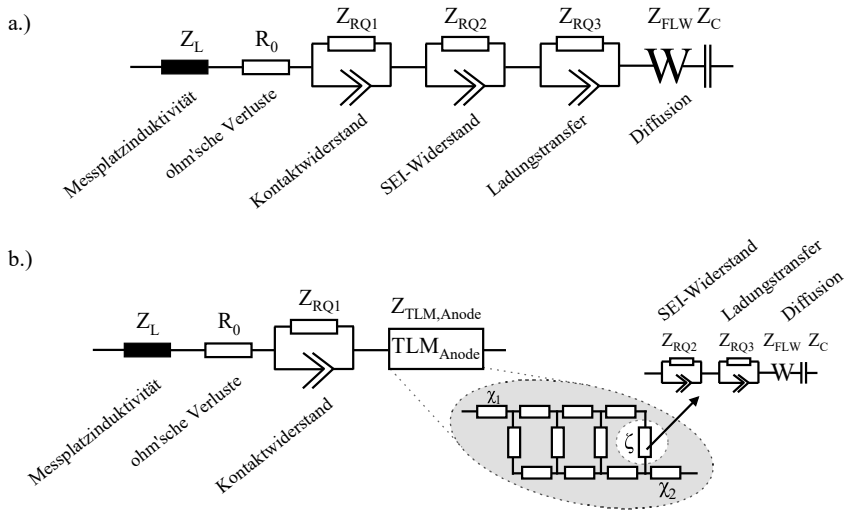


**Abbildung 4.50:** Impedanz der HL-Anode bei SoC 40 % und 25 °C. In a.) Nyquist-Diagramm, in b.) DRT. Eingezeichnet sind die dominierenden Verlustprozesse  $P_1$  bei 100 Hz,  $P_4$  bei 80 kHz und  $P_5$  bei rund 20 kHz.

ist der Einfluss der Mikrostruktur im Vergleich zu den anderen Elektroden deutlich geringer. Der geringe Unterschied wird im 3-RQ-Modell über einen erhöhten Beitrag des Kontaktwiderstands kompensiert. Die Modellierung der HL-Anode mittels Kettenleiter ist dennoch dem 3-RQ-Modell vorzuziehen.



**Abbildung 4.52:** Fitergebnisse und Residuen der beiden Modelle aus Abbildung 4.29 an die Messdaten der HL-Anode bei SoC 40 % und 25 °C.



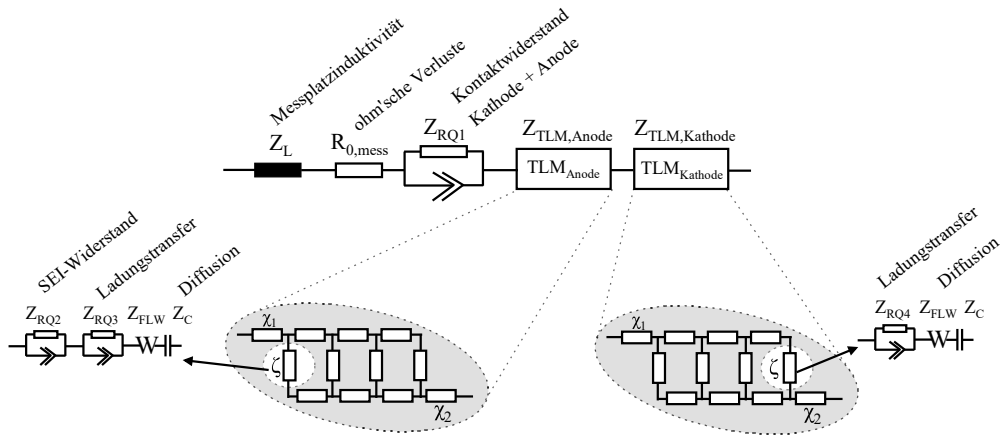
**Abbildung 4.51:** Schematische Darstellung der verwendeten Ersatzschaltbildmodelle der HL-Anode. Beide Modelle besitzen zur Beschreibung der induktiven Einflüsse des Messplatzes eine Induktivität, einen ohm'schen Widerstand für Verluste durch begrenzte Leitfähigkeit und ein RQ-Element für den Kontaktwiderstand. Im Modell in a.) wird der SEI-Widerstand, der Ladungstransfer und die Festkörperdiffusion im Aktivmaterial mit einem weiteren RQ-Elementen, einer Finite-Length-Warburg Impedanz und einer seriellen Kapazität beschrieben. In b.) wird zusätzlich der Einfluss der porösen Mikrostruktur durch die Verwendung eines Kettenleitermodells (TLM) berücksichtigt. Hier besteht das Sprossenelement  $\zeta$  aus dem SEI-Widerstand, dem Ladungstransfer und der Festkörperdiffusion. Verwendet werden hier die gleichen Elemente wie in a.).

Modell	Verlustprozess	$R / \Omega \text{ cm}^2$	n	$\Delta R$
3-RQ-Modell	Kontaktwiderstand $P_4$	1,29	0,64	+258,33 %
	SEI-Widerstand $P_1$	7,28	0,82	+6,12 %
	Ladungstransfer $P_5$	0,75	1,00	+6,25 %
Kettenleitermodell	Kontaktwiderstand $P_4$	0,36	0,75	
	SEI-Widerstand $P_1$	6,86	0,85	
	Ladungstransfer $P_5$	0,80	0,99	

**Tabelle 4.16:** Modellparameter der HL-Anode mit seriellem RQ-Modell bzw. mit Kettenleitermodell.

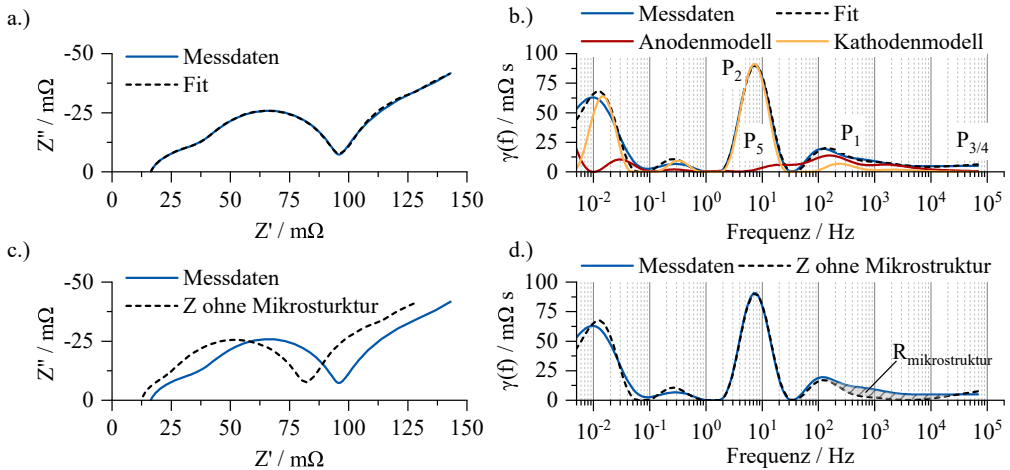
**HL-Zellmodell** Basierend auf den Elektrodenmodellen besteht das HL-Zellmodell in Abbildung 4.53 aus je einem Kettenleiter für Anode und Kathode, einem RQ-Element zur gemeinsamen Beschreibung der Kontaktwiderstände  $P_3$  und  $P_4$  sowie einem ohm'schen Widerstand und einer Induktivität. Da der Ladungstransferprozess der Anode und Kathode wieder im selben Frequenzbereich auftreten und sich somit im Spektrum der HL-Zelle nicht trennen lassen, wird der Ladungstransferwiderstand der Anode aufgrund seiner geringen und SoC-unabhängigen





**Abbildung 4.53:** Verwendetes Ersatzschaltbildmodell zur Beschreibung der HL-Vollzellimpedanz. Die Messplatzinduktivität sowie die ohm'schen Verluste werden wiederum mit einer Induktivität und einem seriellen Widerstand beschrieben. Die in beiden Elektroden auftretenden Kontaktwiderstände können in der Vollzelle nicht separiert werden und werden durch ein gemeinsames RQ-Element beschrieben. Die Elektrochemie in den Elektroden wird unter Berücksichtigung der porösen Mikrostruktur jeweils mit einem Kettenleitermodell beschrieben. Verwendet werden hierzu die in Abschnitt 4.1.2.6 und Abschnitt 4.1.2.6 vorgestellten Ansätze.

Polarisation bei der SoC-Variation als fester Wert im Modell angenommen. Aus dem Fit der Anodenimpedanz in Tabelle 4.16 berechnet sich der Widerstand für die HL-Zelle zu 2,7 m $\Omega$ . Mit diesem Modell wurde die in Abbildung 4.44 gezeigte SoC-Variation angefitet und die jeweiligen Verlustprozesse quantifiziert. In Tabelle 4.17 sind die Ergebnisse zu sehen. Bei der Quantifizierung der ohm'schen Anteile  $R_{0,mess}$  sowie der Kontaktwiderstände  $P_{3/4}$  kommt es zu gegenseitigen Überträgen. Eine SoC-Abhängigkeit ist bei diesen Prozessen nicht zu erwarten, die quantifizierten Werte weisen auch keine sinnvolle Abhängigkeit auf. Durch die nur teilweise erfassten und sehr niederohmigen Kontaktwiderstände kommt es im Modell zu Fehlzuordnungen. Betrachtet man die Summe beider Widerstände, so ist diese für den gesamten SoC-Bereich im Rahmen der Fitgenauigkeit konstant. Die beiden Widerstandswerte sind aufgrund dieser Tatsache in der Tabelle mit Klammern gekennzeichnet. Ebenso zeigt weder der SEI-Widerstand eine signifikante Abhängigkeit, noch der im Modell fest definierte Ladungstransferwiderstand der Anode. Hingegen zeigt der Ladungstransferwiderstand der Kathode ab SoC 40 % eine deutliche Zunahme und dominiert die Zellimpedanz in allen SoCs. Aus dem Widerstand  $R_{knick}$  und der Summe der quantifizierten Prozesse lässt sich der Beitrag durch die Mikrostruktur  $R_{mikrostruktur}$  berechnen. Dieser ist – wie zu erwarten – über den gesamten SoC-Bereich mit 16 m $\Omega$  konstant und nimmt nur eine untergeordnete Rolle in der Gesamtpolarisation ein. Dies lässt sich durch die geringen Schichtdicken und die hohe Porosität bzw. geringe Tortuosität der Anode erklären. Deutlich sieht man dies am Beispiel des Fits an die Messdaten von Soc 40 % bei 25 °C in Abbildung 4.54. In a.) ist der Fit an die Messdaten dargestellt in b.) zusätzlich zur Fit-DRT die Anteile des Anoden- und Kathodenmodells mit den zugehörigen Verlustprozessen. In c.) ist das Spektrum des Modells mit idealen Leitfähigkeiten in den Transportpfaden und den quantifizierten

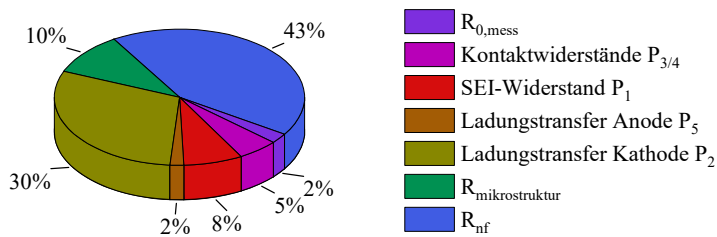


**Abbildung 4.54:** In a.) und b.) Fitgergebnis des Modells aus Abbildung 4.53 an die Messdaten der HL-Zelle bei SoC 40 % und 25 °C. Zusätzlich sind in der DRT die Anteile des Anoden- und Kathodenmodells und die jeweiligen Einzelverlustprozesse dargestellt. In c.) und d.) ist gezeigt, welchen Einfluss die poröse Mikrostruktur auf das Impedanzverhalten hat. Die aus dem Fit in a.) ermittelten Parameter wurden hierzu ohne Einfluss der Mikrostruktur wiedergegeben.

Werten aus a.) dargestellt. Der Einfluss der porösen Mikrostruktur ist im Modell unterdrückt, wodurch sich der sichtbare Unterschied in der Gesamtpolarisation ergibt. Neben geringeren ohm'schen Verlusten zeigt sich in der DRT in d.) auch eine geringere Polarisation im typischen Frequenzbereich von 1 kHz bis 10 kHz. Aus diesen Widerstandswerten und den aufgenommenen DC-Widerständen lässt sich dann im letzten Schritt noch der Anteil der im 18 s-Puls aufgeklungenen niederfrequenten Verlustprozess  $R_{nf}$  berechnen. Dieser ist im Rahmen der Mess- und Fitgenauigkeit für den SoC-Bereich 100-40 % annähernd konstant und steigt hin zu SoC 0 % deutlich an. Eine prozentuale Aufteilung der Verluste ist für den SoC 40 % in Abbildung 4.55 zu sehen. Dominierende Prozesse sind hier die niederfrequenten Anteile  $R_{nf}$  mit 43 % sowie der Ladungstransfer der Kathode  $P_2$  mit 30 %. Verluste durch die poröse Mikrostruktur haben nur einen Anteil von 10 % und fallen bei der HL-Zelle deutlich geringer als bei der HE-Zelle aus. Alle anderen Verlustprozesse sind kleiner 10 %. Zusätzlich zur SoC-Variation wurde auch die Temperaturvariation untersucht. In Tabelle 4.18 sind die Ergebnisse für den SoC 80 % gezeigt. Auch bei der HL-Zelle mussten die beiden Ladungstransferprozesse aufgrund ihrer gleichen Frequenz zusammengefasst werden und sind als  $P_{2+5}$  aufgeführt. Zudem zeigten sich – wie auch schon bei der SoC-Variation diskutiert – Schwierigkeiten, die Prozesse  $R_{0,mess}$  und  $P_{3/4}$  ordentlich zu trennen und zu quantifizieren. Die über das Modell erhaltenen Widerstandswerte und die hieraus berechneten Aktivierungsenergien können als nicht belastbar angesehen werden. Für den ohm'schen Widerstand  $R_{0,mess}$  war es aufgrund der großen Streuung über drei Dekaden sogar unmöglich, eine sinnvolle Abhängigkeit berechnen zu können. Alternativ hierzu wurde der ohm'sche Widerstand aus dem Nyquist-Diagramm abgelesen. Dies ist physikalisch zwar nicht korrekt, vermittelt aber zumindest einen Eindruck der Temperaturabhängigkeit. Dieser Parameter ist als  $R_{0,mess,Nyquist}$  in der Tabelle aufgeführt und zeigt eine Aktivierungsenergie von 0,08 eV.

Verlustprozess	SoC 100 %	SoC 80 %	SoC 60 %	SoC 40 %	SoC 20 %	SoC 0 %
	R / mΩ	R / mΩ	R / mΩ	R / mΩ	R / mΩ	R / mΩ
$R_{0,mess}$	(8)	(2)	(3)	(4)	(8)	(5)
$P_{3/4}$	(5)	(10)	(11)	(9)	(5)	(9)
$R_{0,mess}+P_{3/4}$	13	12	14	13	13	14
$P_1$	11	12	13	13	14	14
$P_5$	3	3	3	3	3	3
$P_2$	38	34	38	51	122	576
$R_{0,mess}+P_{1-5}$	64	61	66	79	151	607
$R_{knick}$	80	78	82	96	171	623
$R_{mikrostruktur}$	16	17	16	17	20	16
DC-Widerstand	161	167	151	169	280	847
$R_{nf}$	81	89	69	73	109	224

**Tabelle 4.17:** Modellparameter der HL-Zelle bei SoC 40 % und 25 °C.

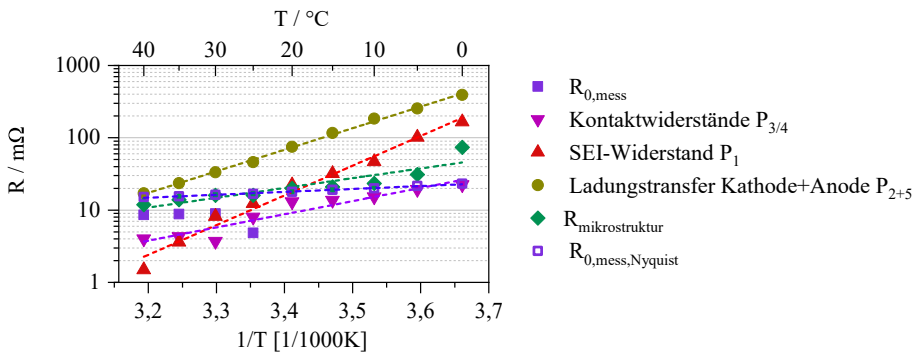


**Abbildung 4.55:** Prozentuale Aufteilung der quantifizierten Verlustprozesse der HL-Zelle bei SoC 40 % und 25 °C auf Basis des in Abbildung 4.53 vorgestellten Modells.

Der SEI-Widerstand weist auch bei der HL-Zelle mit 0,82 eV die größte Temperaturabhängigkeit der beobachteten Prozesse auf. Weniger stark abhängig sind die Ladungstransferprozesse  $P_{2+5}$  mit 0,59 eV sowie der  $R_{mikrostruktur}$  mit einer Aktivierungsenergie von 0,27 eV. Da die DC-Widerstände nur bei 25 °C aufgenommen wurden, kann keine Abhängigkeit des  $R_{nf}$  angegeben werden. Die Auftragung der Widerstände über der Temperatur sowie die Arrhenius-Fits sind in Abbildung 4.56 gezeigt.

Parameter	Temp.-Variation SoC 80 % 0 - 40 °C / mΩ	E <sub>act</sub> eV
$R_{0,mess}$	0,002 - 8	-
$R_{0,mess,Nyquist}$	15 - 23	0,08
Kontaktwiderstände $P_{3/4}$	3 - 22	(0,36)
SEI-Widerstand $P_1$	1 - 166	0,82
Ladungstransfer Kathode+Anode $P_{2+5}$	17 - 393	0,59
$R_{mikrostruktur}$	12 - 74	0,27

**Tabelle 4.18:** Modellparameter der HL-Zelle bei Temperaturvariation.



**Abbildung 4.56:** Temperaturabhängigkeit der quantifizierten Verlustprozesse der HL-Zelle bei SoC 80 %. Zusätzlich ist der durchgeführte Arrhenius-Fit eingezeichnet.

### 4.1.4. Vergleich Hochenergie- und Hochleistungszelle

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der vorangegangenen Grundcharakterisierung beider Zellen verglichen werden. In Tabelle 4.19 sind die typischen Zellparameter beider Zellen und die elektrodenspezifischen Werte zusammengestellt. Da die gleichen Aktivmaterialien in HE- und HL-Zelle enthalten sind, erklärt sich die unterschiedliche Kapazität durch die unterschiedliche Elektrodendicke und -fläche. Für die HE-Zelle ergibt sich somit eine flächenspezifische Kapazität von 2,65 mAh/cm<sup>2</sup>, die HL-Zelle weist hingegen nur 1,21 mAh/cm<sup>2</sup> auf. Die Leerlaufkennlinien beider Zellen in Abbildung 4.57 a.) liegen übereinander, was nicht nur ein Hinweis auf gleiche Aktivmaterialien, sondern auch auf gleiches Balancing der Elektroden ist. In Abbildung 4.57 b.) zeigen sich in der DVA alle Merkmale der Aktivmaterialien über den SoC, wobei die Graphit-Stages in der HL-Zelle vermutlich aufgrund der kleineren Graphit-Partikel und der höheren Porosität ausgeprägter sind. Dagegen kommt es bei der HE-Zelle aufgrund der höheren Elektrodendicke und der höheren Partikelgröße bereits bei niedrigen C-Raten zu minimalen Inhomogenitäten in der Lithium-Konzentration. Gezeigt wurde dies anhand umfangreicher FEM-

Simulationen in [End14b]. Aufgrund der Unterschiede in der porösen Mikrostruktur stellt sich auch eine unterschiedliche effektive ionische Leitfähigkeit von

$$\sigma_{ion,eff} = \sigma_{ion} \cdot \frac{\tau}{\varepsilon} \quad (4.15)$$

ein. So ergibt sich aufgrund der gleichen Mikrostrukturparameter Tortuosität  $\tau$  und Porosität  $\varepsilon$  bei den Kathoden - für eine ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten von 1 S/m - dieselbe effektive ionische Leitfähigkeit von 0,06 S/m. Hingegen unterscheidet sich die HE-Anode mit 0,05 S/m und die HL-Anode mit 0,17 S/m um den Faktor 3. Die niedrige effektive Ionenleitfähigkeit der HE-Anode führt zu einem Gradienten in der Leitsalzkonzentration im Porenraum der Anode, womit sich in den entsprechenden Bereichen erhöhte Ladungstransferüberspannungen bzw. -widerstände ergeben. Dieses Elektrolytverhalten wurde in [Sch17b] im Detail mittels der Analyse der niederfrequenten Verlustanteile explizit experimentell nachgewiesen und mit einem Modell simuliert. Aufgrund der in Abschnitt 4.1.1.7 vorgestellten Schwierigkeiten war es nicht möglich analoge Untersuchungen an den hier verwendeten Zellen durchzuführen. Es bleibt aber festzuhalten, dass geringere effektive ionische Leitfähigkeiten sowie dickere Elektrodenschichten den Verarmungseffekt verstärken und so die Performance der Elektrode und folglich auch der Zelle beeinflussen. Daher ergibt sich zwar für beide Zellen im Leerlauf ein identisches Verhalten, aber unter Belastung sieht man starke Unterschiede im C-Ratentest (siehe Abschnitt 4.1.2.2 bzw. 4.1.3.2). Deutlich werden die Unterschiede hinsichtlich Leistungsfähigkeit und entnehmbare Energie im Ragone-Diagramm in Abbildung 4.58. In a.) sind die Energie und die Leistung beider Zellen absolut aufgetragen. Bei niedrigen C-Raten bleibt die entnehmbare Energie konstant, die Leistung nimmt entsprechend zu. Ab circa 2C kommt es bei der HE-Zelle zu einem deutlichen Einbruch der entnehmbaren Ladung und somit zu einer Abnahme der Energie. Die HL-Zelle hingegen zeigt bis 10C keine signifikante Abnahme der Energie. Vergleicht man in b.) die beiden C-Raten in Absolutströmen, ergibt dies für die HE-Zelle einen Strom von 1120 mA, bei der HL-Zelle von 3500 mA. Die HL-Zelle zeigt trotz absolut 3-fach höherem Strom kein Einbrechen in der Performance.

Noch deutlicher wird dieser Sachverhalt, wenn man die Stromdichte bezogen auf die aktive Oberfläche in Kathode und Anode beider Zellen in Tabelle 4.20 gegenüberstellt. Hier liegen die Stromdichten der HL-Zelle bei 10 C deutlich über denen der HE-Zelle bei 2 C, dennoch zeigt die HL-Zelle bis keinen Einbruch ihrer Leistungsfähigkeit. Die Limitierung der HE-Zelle erfolgt ausschließlich aufgrund der entstehenden Leitsalzverarmung in den dicken Elektroden. Unterstützt wird diese Aussage auch durch die Ergebnisse der Widerstandsmessungen. In Abbildung 4.59 sind die Impedanz, der DC-Widerstand sowie die quantifizierten Anteile beider Zellen im SoC 40 % bei 25 °C. Betrachtet man die Impedanzdaten in a.), so ist zwischen beiden Zellen kein großer Unterschied feststellbar. Die HL-Zelle weist zwar einen geringeren ohm'schen Anteil im Spektrum auf, besitzt aber eine leicht größere Polarisierung. In Summe gibt es für den betrachteten Frequenzbereich bis 5 MHz keine starke Abweichung im Realteil. Auch der DC-Widerstand in c.) zeigt keine riesigen Unterschiede, hier besitzt sogar die HL-Zelle mit 169 mΩ einen um 22 mΩ größeren Widerstand. Aber die Form der Impedanz unterscheidet sich drastisch. Hier zeigt die HL-Zelle ausgeprägte Halbkreise, während die HE-Zelle einen eher abgeflachten Verlauf

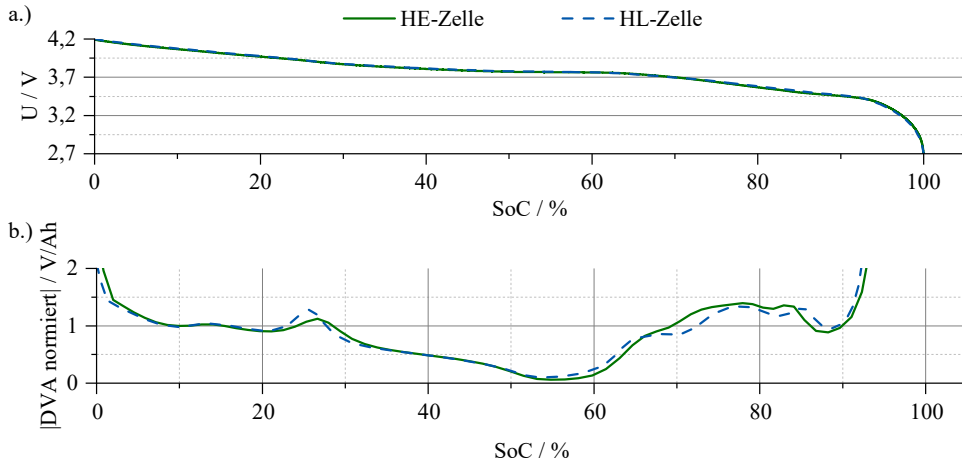
	HE-Zelle	HL-Zelle
Kapazität / mAh	560	350
Aktivmaterial Kathode	NCA-LCO Blend	NCA-LCO Blend
Aktivmaterial Anode	Graphit	Graphit
Elektrodenfläche / cm <sup>2</sup>	211,20	290,40
Flächenspezifische Kapazität mAh/cm <sup>2</sup>	2,65	1,21
Energie / Wh	2,22	1,30
Leistung / W	9,62	15,84
<i>Kathode</i>		
Schichtdicke / μm	75	30
$\sigma_{ion,eff}$ / S/m	$0,06 \cdot \sigma_{ion}$	$0,06 \cdot \sigma_{ion}$
aktive Oberfläche μm <sup>-1</sup>	0,73	0,77
aktive Oberfläche in Zelle cm <sup>2</sup>	11552	6837
<i>j</i> bei 1C auf aktive Oberfläche / mAh/cm <sup>2</sup>	0,048	0,051
<i>Anode</i>		
Schichtdicke / μm	90	55
$\sigma_{ion,eff}$ S/m	$0,05 \cdot \sigma_{ion}$	$0,17 \cdot \sigma_{ion}$
aktive Oberfläche μm <sup>-1</sup>	0,31	0,35
aktive Oberfläche in Zelle cm <sup>2</sup>	5886	5698
<i>j</i> bei 1C auf aktive Oberfläche / mAh/cm <sup>2</sup>	0,095	0,061

**Tabelle 4.19:** Vergleich der typischen Zellparameter beider Zellen und Angabe elektrodenspezifischer Werte, wie der effektiven ionischen Leitfähigkeit  $\sigma_{ion,eff}$  sowie der Stromdichte, bezogen auf die aktive Oberfläche der Elektrode.

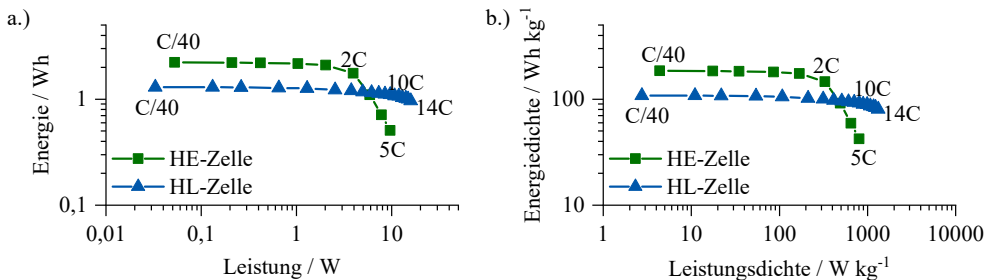
besitzt. Besser ist dies in der DRT in b.) zu erkennen. Die Peaks der HL-Zelle bei 10 Hz und 100 Hz sind deutlich ausgeprägt, die HE-Zelle hat über einen weiten Frequenzbereich Polarisationsanteile. Wie zuvor schon diskutiert, ergibt sich diese Impedanzform durch die Beiträge der porösen Mikrostruktur, die bei der HE-Zelle aufgrund der etwa doppelt so großen Dicke der Kathoden- und Anodensheets und insbesondere der für den Ladungstransfer zur Verfügung stehenden aktiven Oberfläche, sowie der effektiven ionischen Leitfähigkeit die Impedanz stark beeinflussen. Diese Unterschiede zeigen sich in den quantifizierten Anteilen in Abbildung 4.59 d.). Bei der HE-Zelle nimmt der Anteil  $R_{mikrostruktur}$  der Leitungspfade durch die Mikrostruktur 26 %, absolut 38 mΩ am DC-Widerstand ein. Bei der HL-Zelle ist  $R_{mikrostruktur}$  nur 10 % bzw. 17 mΩ. Unter Last verursacht  $R_{mikrostruktur}$  aufgrund der sich einstellenden Leitsalzverarmung im Elektrolyt das starke Einbrechen der Zellperformance. Kathoden- und Anodenpartikel, die am weitesten vom Separator entfernt sind, nehmen nicht mehr oder nicht vollständig am Lade- bzw. Entladevorgang teil. Folglich erhöht sich die Stromdichte an den separatonahen Partikeln, was zu einer stärkeren Belastung der Partikeln im zyklischen Betrieb führt. Diese Tatsache muss vor allem im Hinblick auf die spätere Analyse der gealterten Zellen berücksichtigt werden. Bei der Quantifizierung der Verluste zeigt sich, dass eine korrekte Beschreibung in beiden Fällen

Strom / Rate	$j_{Kathode,HE}$ $\mu A/cm^2$	$j_{Kathode,HL}$ $\mu A/cm^2$	$j_{Anode,HE}$ $\mu A/cm^2$	$j_{Anode,HL}$ $\mu A/cm^2$
2 C	96	-	190	-
10 C	-	511	-	614

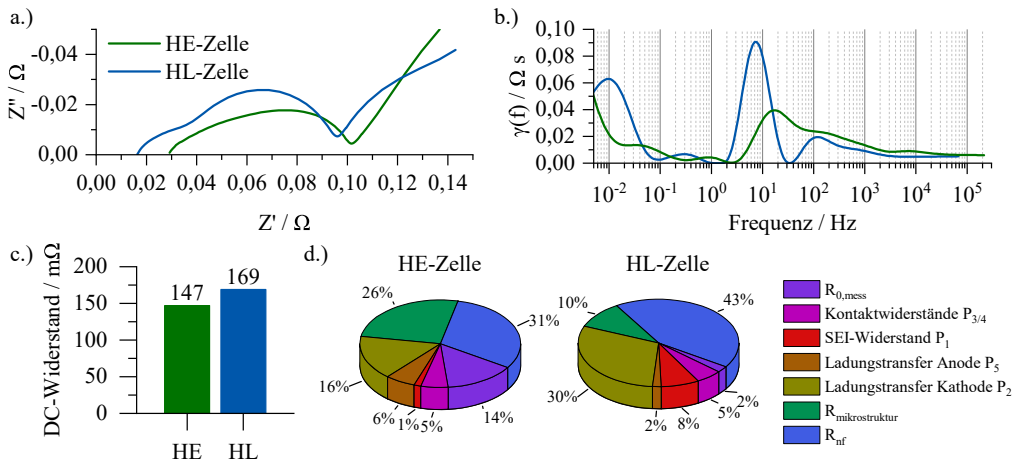
**Tabelle 4.20:** Vergleich der Stromdichten bezogen auf die aktive Oberfläche unter Verwendung der aus der Mikrostruktur-rekonstruktion ermittelten Parameter. Die HE-Zelle zeigt ab 2C einen deutlichen Einbruch der entnehmbaren Energie, die HL-Zelle zeigt erst ab 10C eine signifikante Minderung. Die absoluten Stromdichten liegen bei der HL-Zelle allerdings hier schon um Faktor 3-5 über denen der HE-Zelle.



**Abbildung 4.57:** In a.) Leerlaufkennlinien der HE und HL-Zelle bei 25 °C über den SoC aufgetragen. In b.) die berechnete DVA beider Kennlinien. Aufgrund der gleichen Zellchemie und des gleichen Elektrodenbalancings sind keine Unterschiede in der Leerlaufkennlinie und DVA beider Zellen feststellbar.



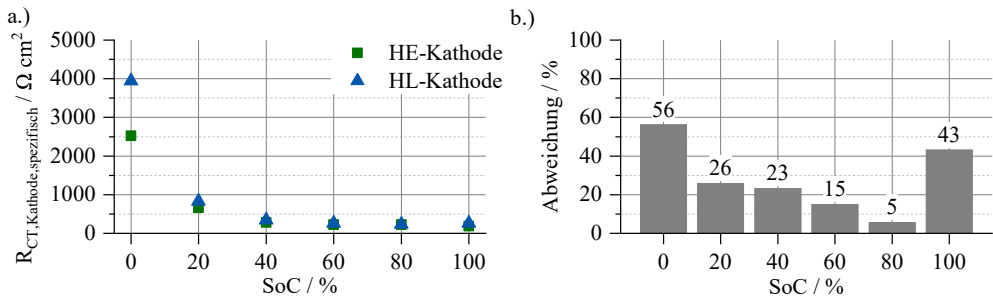
**Abbildung 4.58:** Ragone-Diagramm beider Zellen mit den Ergebnissen aus dem C-Ratentest in Abschnitt 4.1.2.2 bzw. 4.1.3.2. Die HE-Zelle wurde von C/40 bis 5C gemessen, die HL-Zelle von C/40 bis 14C. In a.) sind die Energie und Leistungen beider Zellen absolut aufgetragen. In b.) die zugehörigen gravimetrischen Dichten. Die HE-Zelle zeigt einen deutlichen Einbruch der Energie ab 2C. Die HL-Zelle weist hingegen nur eine geringfügige Verringerung bis 14C auf.



**Abbildung 4.59:** Vergleich der Zellwiderstände und der quantifizierten Anteile beider Zellen bei Soc 40% und 25 °C. In a.) sind die Impedanzspektren im Nyquist-Plot zu sehen, in b.) die zugehörigen DRTs. Der Vergleich beider DC-Widerstände ist in c.) dargestellt. Hieraus und aus den quantifizierten Anteilen aus den Impedanzspektren wurden alle im DC-Widerstand vorhandenen Anteile berechnet und in einer prozentualen Darstellung in d.) aufgeführt. Deutliche Unterschiede gibt es hier vor allem im Anteil  $R_{mikrostruktur}$ , bedingt durch die dünneren Elektroden der HL-Zelle und der abweichenden Mikrostruktur der HL-Anode. So nimmt dieser Widerstand bei der HE-Zelle 26% ein, bei der HL-Zelle hingegen nur 10%.

nur mittels Kettenleitermodellen gegeben ist. Eine Beschreibung der Zellimpedanz mit einer klassischen Serienschaltung unterschiedlicher einzelner Ersatzschaltbildelemente, wie zahlreich in der Literatur zu finden, weist bei ausschließlicher Betrachtung der Spektren im Nyquist-Plot und der Modellresiduen ausreichend gute Ergebnisse auf. Durch die Verwendung der DRT zeigen sich hier aber klare Schwächen und eine Fehlbeschreibung der ablaufenden Prozesse. Die Ermittlung der Mikrostrukturparameter und deren Verwendung in Modellen, welche die poröse Struktur und deren Einfluss auf die internen Verlustprozesse berücksichtigen, ist somit eine notwendige Bedingung für eine korrekte, physikalisch motivierte Beschreibung des Zellwiderstands. Aus den ermittelten Ladungstransferwiderständen lässt sich durch die Normierung auf die aktive Oberfläche der spezifische Ladungstransferwiderstand der Aktivmaterialien bestimmen. Da beide Zellen offensichtlich das gleiche Blend in der Kathode besitzen, müssten sich hier auch die selben Werte und Abhängigkeiten ergeben. In Abbildung 4.60 a.) ist der berechnete spezifische Ladungstransferwert beider Kathoden angegeben. Wie zu erkennen ist, unterscheiden sich die Werte über einen weiten SoC-Bereich nur geringfügig. Einzig hin zu SoC 0% und 100% nimmt die Abweichung deutlicher zu. In b.) ist der relative Unterschied für alle gemessenen SoCs zu sehen. Für den mittleren SoC-Bereich liegt dieser um 25%, teilweise sogar darunter. In Anbetracht der zur Berechnung notwendigen hohen Anzahl von Messschritten, wie Impedanzmessung, Mikrostrukturrekonstruktion, Schichtdickenmessung sowie Modellierung und den damit verbundenen Messfehlern, kann eine Abweichung in dieser Größenordnung für die Parameterbestimmung an zwei unterschiedlichen Zelltypen als sehr gut betrachtet werden.





**Abbildung 4.60:** Vergleich des berechneten spezifischen Ladungstransferwiderstands der Kathoden aus der HE und HL-Zelle. In a.) sind die Absolutwerte bei 25 °C über den gemessenen SoC-Bereich von 0 % bis 100 % zu sehen. In b.) die prozentuale Abweichung zwischen den Werten beider Zellen. Die SoC-Abhängigkeit und Größenordnung der berechneten Werte ist, wie zu erwarten aufgrund der gleichen Kathodenchemie, identisch. Die Abweichungen sind in Anbetracht der zur Berechnung notwendigen Prozesskette und den damit verbundenen einzelnen Mess- und Auswertungsauflösungen als ausreichend gut zu betrachten.

Durch nicht exakt identische Arbeitspunkte bei der Impedanzmessung bei SoC 0 % und 100 % und der sehr starken SoC-Abhängigkeit des Ladungstransfers in diesen Bereichen sind die hier größeren Abweichungen erklärbar. Auch die Aktivierungsenergie der Prozesskombination  $P_{2+5}$ , welche in diesem Frequenzbereich liegt, weist mit 0,52 eV bei der HE-Zelle und 0,59 eV bei der HL-Zelle einen ähnlichen Wert auf. Die Verlustanteile der Anode in Form des SEI-Widerstands bzw. des Ladungstransfers lassen sich auch vergleichen, weisen aber für beide Zellen einen großen Unterschied auf. So liegt der spezifische Ladungstransfer der HE-Zelle bei 52  $\Omega$ , der der HL-Zelle bei nur 17  $\Omega$ . Umgekehrte Verhältnisse sind beim SEI-Widerstand festzustellen. Hier besitzt die HE-Zelle einen spezifischen Wert von 12  $\Omega$ , die HL-Zelle einen von 74  $\Omega$ . Da es sich in beiden Zellen wohl nicht um die gleiche Art von Graphit handelt und sich eventuell auch der Elektrolyt, welcher die SEI-Zusammensetzung bestimmt, unterscheidet, können solche Unterschiede erklärbar sein. Eine belastbare Aussage über die spezifischen Werte der Graphit-Anoden kann somit nur für das betrachtete System gemacht werden.

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass beide Zellen die gleiche Zellchemie besitzen und unbelastet gleiche Kennlinieneigenschaften aufweisen. Durch die dickeren Elektroden der HE-Zelle und der unterschiedlichen Mikrostruktur auf der Anodenseite kommt es durch die Verluste im ionischen Leitungspfad unter Last zu einer starken Konzentrationsänderung des Leitsalzes im Elektrolyten und somit zu einer Limitierung des Lade- bzw. Entladevorgangs in beiden Elektroden. Die HL-Zelle weist diesen Effekt nur in geringem Maße auf, wodurch eine wesentlich höhere Leistungsfähigkeit gegeben ist. Verwendet man zur Modellierung der internen Verlustprozesse physikalisch motivierte Kettenleitermodelle, lassen sich beide Zellen sehr genau beschreiben. Kathodenseitig ergeben sich bei gleichem Aktivmaterial identische spezifische Ladungstransferwiderstände sowie eine sehr ähnliche Aktivierungsenergie, was die Korrektheit der verwendeten Modelle stützt. Da sich die Graphitanoden in ihrer Partikelgröße und -form unterscheiden, kann dies ein Hinweis auf eine anderen Graphitsorte sein. Ein analoger Vergleich der spezifischen Anodenwiderstände ist somit nicht möglich.

## 4.2. Alterungsstudie

In diesem Kapitel wird die Alterungsstudie an den beiden Zelltypen HE und HL vorgestellt. Nach einer Analyse der Serienstreuung der Zellen in Hinblick auf Kapazität und Innenwiderstand wird auf die Versuchspläne der kalendarischen und zyklischen Alterung eingegangen. Anschließend folgt eine Übersicht über die während den Alterungsversuchen verwendeten Charakterisierungsmethoden und im Abschluss die hieraus resultierenden Ergebnisse.

### 4.2.1. Serienstreuung

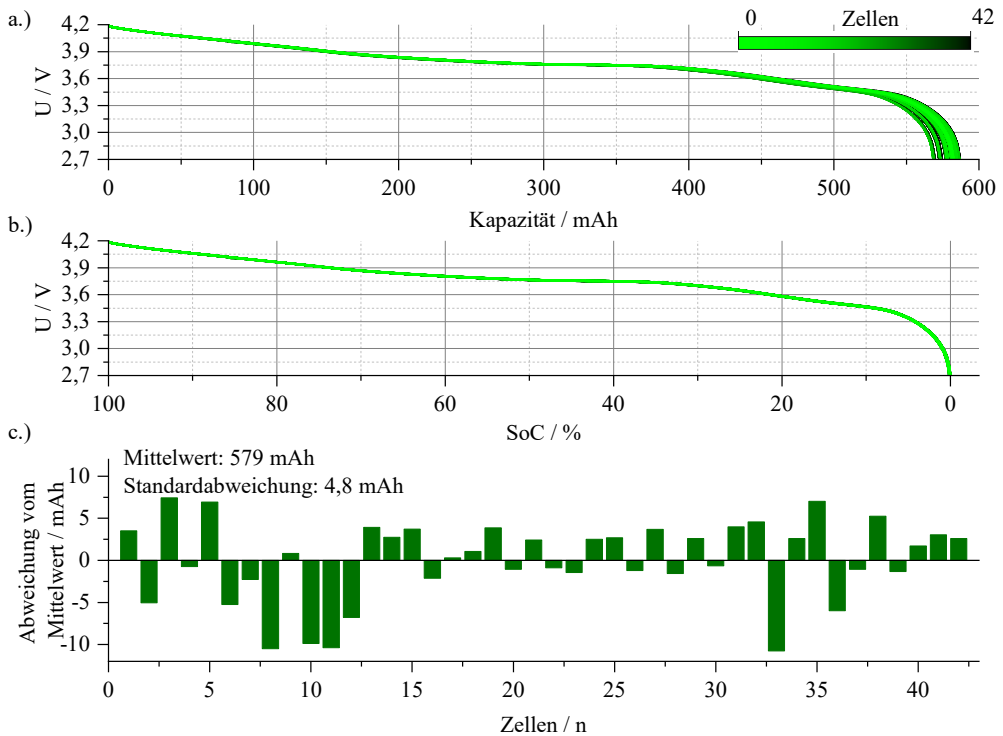
Die Serienstreuung der jeweils 42 Zellen eines Typs wird durch einen Vergleich der Kapazitäten, DC-Widerstände und Impedanzen analysiert, um eventuelle schadhafte Zellen zu identifizieren und diese aus der Alterungsstudie zu entfernen.

#### 4.2.1.1. Kapazität

Um die Streuung in der Zellkapazität zu überprüfen wurde an allen nachformierten Zellen eine C/40-Entladekennlinie bei 25 °C aufgenommen. Hiermit kann sowohl die Kapazität als auch die Kennlinienform beurteilt werden.

**HE-Zelle** Die Ergebnisse der HE-Zelle sind in Abbildung 4.61 zu sehen. In a.) ist die Zellspannung über der entnehmbaren Kapazität aufgetragen. Hier zeigt sich bei den 42 untersuchten Zellen eine leichte Streuung. Die zugehörige Statistik ist in c.) dargestellt. So liegt der Mittelwert aller Zellen bei 579 mAh mit einer Standardabweichung von 4,8 mAh, was 0,82 % des Mittelwerts entspricht und somit als gering beurteilt werden kann. In b.) sind zudem die aufgenommenen Kennlinien über den SoC und somit skaliert aufgetragen. Hier sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen, so dass der Unterschied in der Zellkapazität nicht durch ein sich unterscheidendes Zellbalancing oder eine unterschiedliche Zellchemie entsteht, sondern höchstwahrscheinlich auf Fertigungsschwankungen in der Beschichtung oder auch unterschiedlichem Lithiumverlust während der Formierung beim Hersteller zurückzuführen ist. Trotz der geringen Serienstreuung gibt es dennoch Zellen, die mitunter bis zu 10 mAh und somit fast 2 % vom Mittelwert abweichen. Aufgrund dieser Tatsache werden in der späteren Alterungsanalyse alle Kapazitätsverluste immer auf die BoL-Kapazität der jeweiligen Zelle und nicht auf den Mittelwert bezogen.

**HL-Zelle** Für die HL-Zellen wurde selbiger Vorgang ebenso durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 4.62 gezeigt. Die entnehmbare Kapazität bei einer C/40 Entladung liegt für alle 42 betrachteten Zellen eng beieinander. Die Statistik in c.) zeigt einen Mittelwert von

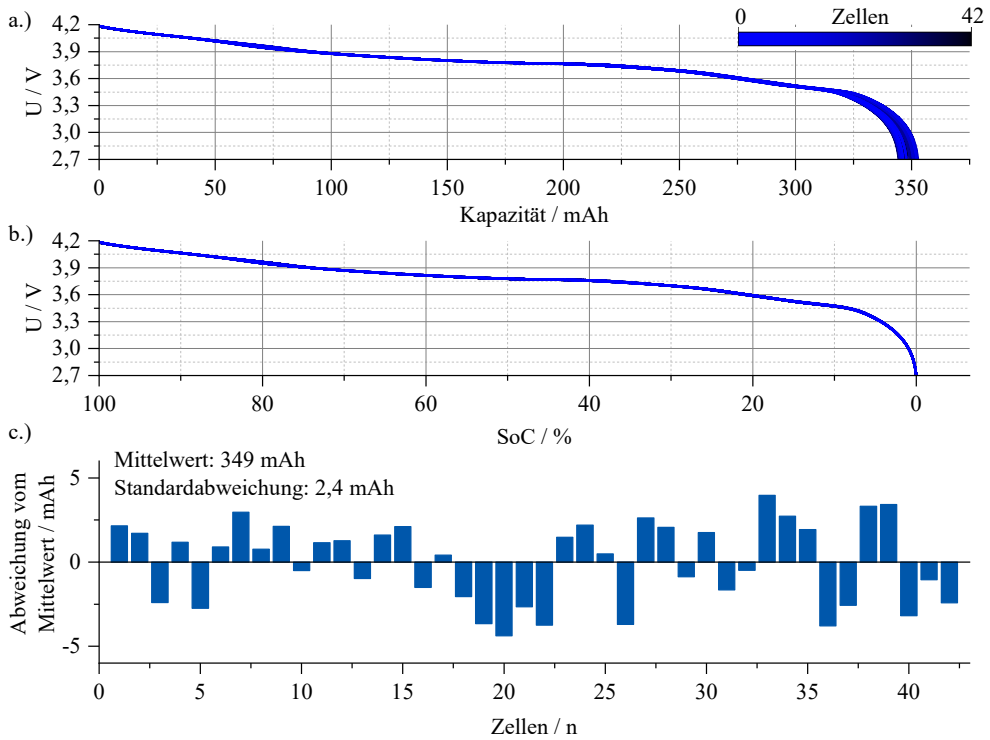


**Abbildung 4.61:** Serienstreuung der entnehmbaren Kapazität der 42 HE-Versuchszellen vor Alterungsbeginn. In a.) Zellspannung über Kapazität bei einer C/40-Entladung, in b.) Zellspannung über SoC zum Vergleich der Kennlinienform, in c.) Statistik über Zellkapazität mit Mittelwert von 579 mAh und einer Standardabweichung von 4,8 mAh der untersuchten Zellen.

349 mAh bei einer Standardabweichung von 2,4 mAh, was 0,68 % bezogen auf den Mittelwert bedeutet. Bei den HL-Zellen streut die Kapazität der 42 Zellen also auch in einem schmalen Bereich, die maximale Abweichung vom Mittelwert liegt bei 5 %. Auch bei der HL-Zelle werden die späteren Kapazitätsverluste immer auf die jeweilige Zelle und nicht auf den Mittelwert bezogen. Die skalierten Kennlinien in b.) zeigen zudem auch keine Abweichungen im Balancing der Zellen oder der Zellchemie untereinander. Die Form ist bei allen Zellen identisch.

#### 4.2.1.2. DC-Widerstand

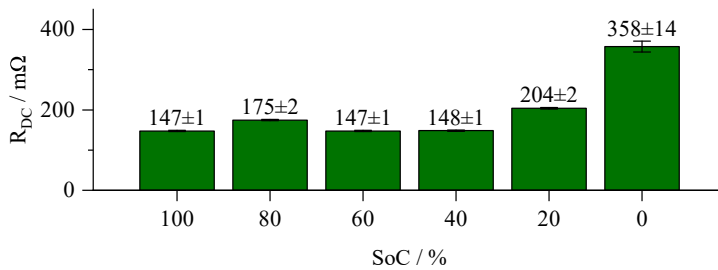
Zur Überprüfung des Innenwiderstands wurde bei allen Zellen der DC-Widerstand nach Abschnitt 4.1.1.5 für die SoCs 100, 80, 60, 40, 20 und 0 % bei 25 °C verglichen.



**Abbildung 4.62:** Serienstreuung der entnehmbaren Kapazität der 42 HL-Versuchszellen vor Alterungsbeginn. In a.) Zellspannung über Kapazität bei einer C/40-Entladung, in b.) Zellspannung über SoC zum Vergleich der Kennlinienform, in c.) Statistik über Zellkapazität mit Mittelwert von 349 mAh und einer Standardabweichung von 2,4 mAh der untersuchten Zellen.

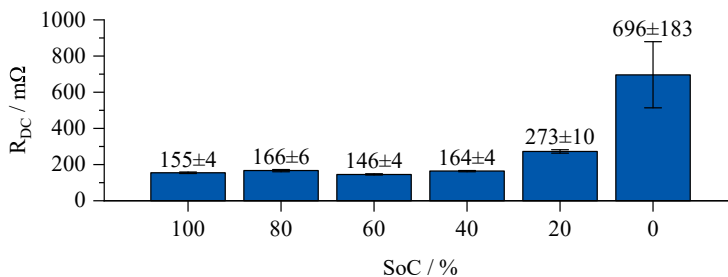
**HE-Zelle** Die Ergebnisse der HE-Zellen sind in Abbildung 4.63 zu sehen. Die Angabe über dem Balken sind die jeweiligen Mittelwerte mit zugehöriger Standardabweichung. Diese ist mit 1 bis 2 mΩ sehr klein, bis auf SoC 0 % mit 14 mΩ liegt somit eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Zellen vor. Die Abweichung bei niedrigen Ladezuständen kann sich durch gering unterschiedliche Arbeitspunkte der jeweiligen Zelle, beispielsweise durch leicht unterschiedliche Zellkapazitäten ergeben. Aufgrund der starken Ladezustandsabhängigkeit und der dominierenden Rolle des Ladungstransferprozesses der Kathode am Gesamtwiderstand, wirken sich solche Abweichungen vor allem im niedrigen Ladezustandsbereich deutlich aus. Eine Vorschädigung einer Zelle ist nicht zu erkennen, die Serienstreuung des DC-Widerstands der HE-Zelle ist sehr gering.

**HL-Zelle** In Abbildung 4.64 sind selbige Werte der HL-Zellen dargestellt. Auch hier liegt die Standardabweichung für hohe und mittlere SoCs bei rund 5 mΩ. Erst für die niedrige SoCs ist eine deutliche Abweichung bei den Zellen untereinander feststellbar. Auch können leichte Unterschiede in den Arbeitspunkten deutliche Widerstandsdifferenzen ergeben. Auf-



**Abbildung 4.63:** Serienstreuung des DC-Widerstands der 42 HE-Versuchszellen vor Alterungsbeginn in den SoCs 100, 80, 60, 40, 20 und 0% bei 25 °C. Die Werte über den Balken geben den Mittelwert und die Standardabweichung an.

grund der geringeren Zellkapazität und somit geringeren Strömen, wirken sich Ungenauigkeiten im Lade-/Entladestrom deutlich stärker auf die eingestellte Ladungsmenge aus. Dennoch kann auch bei der HL-Zelle eine ausreichend gute Reproduzierbarkeit aller Versuchszellen festgestellt werden.

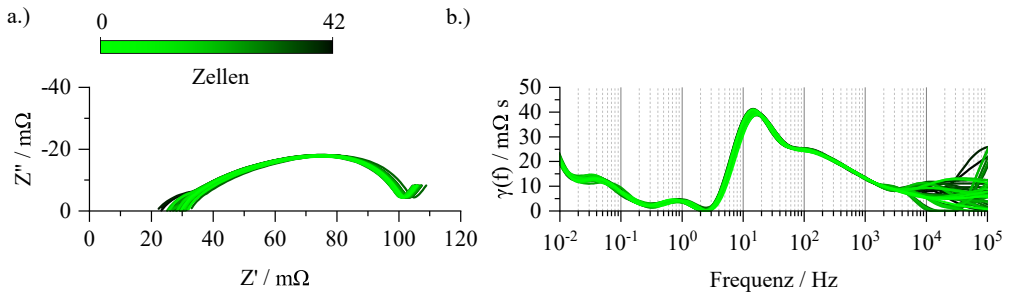


**Abbildung 4.64:** Serienstreuung des DC-Widerstands der 42 HL-Versuchszellen vor Alterungsbeginn in den SoCs 100, 80, 60, 40, 20 und 0% bei 25 °C. Die Werte über den Balken geben den Mittelwert und die Standardabweichung an.

### 4.2.1.3. Impedanz

Zusätzlich zum DC-Widerstand wurde bei allen Zellen eine EIS-Messung im SoC 40% bei 25 °C durchgeführt. Da im Impedanzspektrum über die niederfrequenten Verlustanteile, wie in Abschnitt 4.1.1.7 diskutiert, keine belastbare Aussage getroffen werden kann, wurden die EIS-Messungen nur bis 100 mHz durchgeführt.

**HE-Zelle** Die Impedanzdaten der 42 Zellen sind in Abbildung 4.65 zu sehen. In a.) im Nyquist-Diagramm, in b.) die zugehörigen DRTs. Über einen großen Frequenzbereich sind nur marginale Unterschiede sichtbar, allerdings kommt es im Bereich hoher Frequenzen, größer 10 kHz, zu

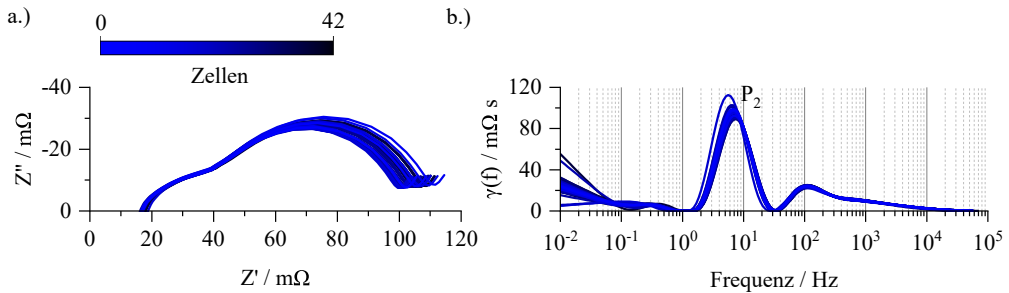


**Abbildung 4.65:** Serienstreuung der Zellimpedanz der 42 HE-Versuchszellen vor Alterungsbeginn im SoC 40 % bei 25 °C. In a.) sind die Daten im Nyquist-Diagramm gezeigt, in b.) die zugehörigen DRTs. Aufgrund unterschiedlicher Zellkontaktierung kam es im Frequenzbereich > 10 kHz zu starken Abweichungen.

deutlichen Abweichungen. Ursache hierfür war die Kontaktierung eines Teils der Zellen mit *alten* Zellhaltern mit Kupferblöcken. Zum Zeitpunkt der Vorversuche waren noch nicht alle unter Unterabschnitt 3.4.2 vorgestellten neuen Kontaktierungseinheiten gebrauchsfertig. Bei Impedanzmessungen mit Kupferblockkontaktierung kam es aufgrund der bekannten Nachteile zu Artefakten und sehr ungleichen induktiven Einflüssen. Für alle weiteren Versuche wurden anschließend die neuen Kontaktiereinheiten mit Kelvinstift verwendet. Unabhängig von diesem Unterschied ist die Reproduzierbarkeit der Zellimpedanz gegeben.

**HL-Zelle** Analog hierzu sind die Ergebnisse der HL-Zelle in Abbildung 4.66 gezeigt. Bei dieser Testreihe konnten ausschließlich die Kontaktiereinheiten mit Kelvinstift verwendet werden, so dass bei diesen Zellen keine Artefakte im hochfrequenten Bereich der Messungen sichtbar sind und hier sogar eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Zellen festgestellt werden kann. Abweichungen sind bei den HL-Zellen einzig im Frequenzbereich des Ladungstransfers der Kathode  $P_2$  zu erkennen, was sich mit den Ergebnissen des DC-Widerstands und der These der leicht unterschiedlichen Arbeitspunkte der Zellen deckt. Die Serienstreuung der HL-Zelle ist dennoch als sehr gering anzusehen.

Zusammengefasst lässt sich sowohl für die HE- als auch für die HL-Zelle für die Kapazität, den DC-Widerstand und die Impedanz eine hohe Reproduzierbarkeit und somit eine geringe Serienstreuung feststellen. Alle 42 Zellen eines Typs weisen keine Vorschädigung auf und sind im Neuzustand miteinander vergleichbar. Aufgrund der geringen Unterschiede im einstelligen Prozentbereich werden bei den folgenden Alterungsversuchen dennoch alle gealterten Werte auf den Wert der jeweiligen Zelle im Neuzustand bezogen. Die gezeigten Mittelwerte werden hierzu nicht verwendet.



**Abbildung 4.66:** Serienstreuung der Zellimpedanz der 42 HL-Versuchszellen vor Alterungsbeginn im SoC 40 % bei 25 °C. In a.) sind die Daten im Nyquist-Diagramm gezeigt, in b.) die zugehörigen DRTs.

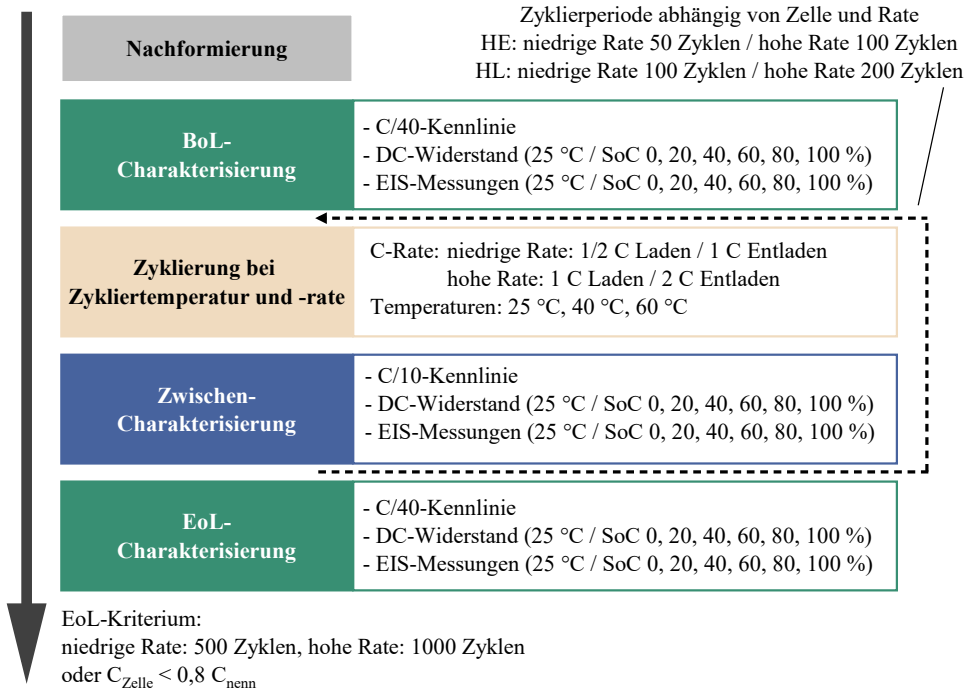
## 4.2.2. Messpläne und Charakterisierungsmethoden

Der Fokus der durchgeführten Alterungstests lag in dieser Arbeit absichtlich nicht den klassischen kalendarischen bzw. zyklischen Versuchsreihen, wie in [Kas12], [Zha07], [Wan11], [Kum06], [Nin03], [Blo01]. Viel aussagekräftiger ist die Untersuchung, wie unterschiedlich sich eine zyklischen Belastung mit *gleichen Stromraten* bei beiden Zelltypen auf die Lebensdauer auswirkt. Durchgeführt wurden diese Experimente zudem in drei unterschiedlichen Temperaturniveaus. Wie in [Eck14] diskutiert, muss bei der Betrachtung der rein zyklischen Effekten unbedingt der kalendarische Anteil berücksichtigt werden, da bereits die Lagerung von Zellen ohne Belastung zur Alterung führt. Hierzu wurden parallel zu den Zyklentests Zellen in denselben Temperaturniveaus für die gleiche Messzeit eingelagert und danach auf ihre Alterung untersucht. Die Zeitdauer der kalendarischen Versuchsreihe entspricht also nicht den typischen Zeiträumen von mehreren Monaten oder Jahren, wie oftmals in der Literatur zu finden, sondern wurde bewusst an die zyklischen Versuche angepasst.

### 4.2.2.1. Zyklische Alterung

Die zyklische Belastung erfolgte für beide Zelltypen mit zwei unterschiedlichen Belastungsprofilen. Zum einen mit dem Profil "*niedrige Rate*" mit 1/2 C Laden, 1 C Entladen, zum anderen mit dem Profil "*hohe Rate*" mit der doppelten Belastung also 1 C Laden, 2 C Entladen. Die Zellen wurden über den kompletten SoC-Bereich also von  $U_{\min}$  2,7 V bis  $U_{\max}$  4,2 V zyklisiert. Der Ladeschritt enthält keine CV-Phase. Durchgeführt wurden die Messungen bei den Temperaturen 25 °C, 40 °C und 60 °C. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit erfolgte jedes Experiment mit zwei Zellen. Von jedem Zelltyp wurden also 12 Zellen zyklisch gealtert. Die Zellen mit niedriger Rate durchliefen 500 Zyklen, bei der hohen Rate waren es im gleichen Versuchszeitraum 1000 Zyklen. Unabhängig von der Zyklenanzahl kann zudem ein Versuchsabbruch eintreten, wenn die aktuelle Zellkapazität unter 80 % der BoL-Kapazität absinkt.

Die Charakterisierung der Zellen erfolgte zu Beginn der Versuchsreihe (BoL) und am Ende (EoL),



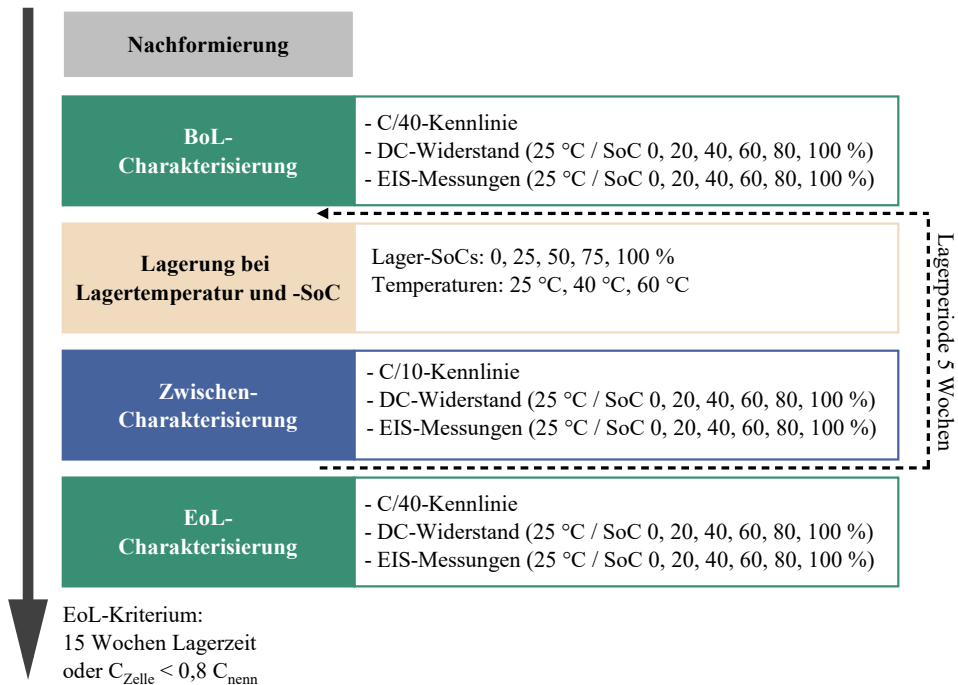
**Abbildung 4.67:** Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs der zyklischen Versuchsreihe. Nach der Nachformierung vor Versuchsbeginn folgte die Charakterisierung im BoL-Zustand. Hiernach folgt die Belastungsphase mit regelmäßigen Zwischencharakterisierungen, wobei die Charakterisierungsperiode vom Zelltyp und dem Belastungsprofil abhängig ist. Am Ende der Versuchsreihe folgt die EoL-Charakterisierung.

zudem wurden in regelmäßigen Abständen Zwischencharakterisierungen bei 25 °C durchgeführt. Auf die bei den Charakterisierungen aufgenommen Messdaten und Parametern wird in Abschnitt 4.2.2.3 genauer eingegangen. Da sich – wie erwähnt – die Alterungsraten beider Zelltypen unterscheidet und mit der hohen Rate in gleicher Zeit mehr Zyklen als mit der niedrigen Rate durchlaufen werden, wurden die Zwischencharakterisierungsperioden unterschiedlich gewählt. Bei den HE-Zellen erfolgt die Zwischencharakterisierung für die niedrige Rate alle 50 Zyklen, für die hohe Rate alle 100 Zyklen. Bei den HL-Zellen sind die Abstände doppelt so groß, für die niedrige Rate also alle 100 Zyklen und für die hohe Rate alle 200 Zyklen. Eine Übersicht über den kompletten Ablauf und den Charakterisierungsmethoden der zyklischen Alterungsreihe ist in Abbildung 4.67 dargestellt.

#### 4.2.2.2. Kalendarische Alterung

Die kalendarische Alterung erfolgte bei den gleichen Temperaturniveaus wie die zyklische Messreihe, also bei 25 °C, 40 °C und 60 °C. Hier wurden Zellen bei SoC 0, 25, 50, 75 und





**Abbildung 4.68:** Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs der kalendarischen Versuchsreihe. Nach der Nachformierung vor Versuchsbeginn folgte die Charakterisierung im BoL-Zustand. Hiernach folgt die Lagerphase mit Zwischencharakterisierungen im Abstand von 5 Wochen. Am Ende der Versuchsreihe folgte die EoL-Charakterisierung.

100 % für 15 Wochen eingelagert, was der Messdauer der zyklischen Versuche entspricht. Die kalendarische Versuchsreihe umfasst somit 15 Einzelversuche, wobei auch hier zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit je zwei Zellen pro Versuch gealtert wurden, was in Summe 30 Zellen je Typ ergibt. Während der Lagerung wurden die Zellen nicht auf ihrem Potential gehalten, sondern im Leerlauf eingelagert. Wie auch bei den zyklischen Versuchen erfolgte zu Beginn und am Ende eine Charakterisierung der Zellen. Zudem wurden die Zellen nach jeweils fünf Wochen zwischencharakterisiert. Der Ablauf der kalendarischen Alterungsstudie und der Charakterisierungsmethoden ist in Abbildung 4.68 schematisch dargestellt.

#### 4.2.2.3. Charakterisierungsmethoden

Im Rahmen der Alterungsmessreihen wurden alle Zellen im Zustand BoL und EoL bei 25 °C charakterisiert. Zur Bestimmung der Kapazität und Kennlinienform wurde am Anfang und Ende der Messreihe eine C/40-Kennlinie aufgenommen. Dies ermöglicht das Zellbalancing auch mittels Kennlinienfit zu untersuchen und so den aufgetretenen Kapazitätsverlust einem Aktivmassen- oder Lithiumverlust zuordnen zu können. Zudem wurden zur Innenwiderstands-

analyse EIS-Messungen und DC-Widerstandsmessungen in den SoCs 100, 80, 60, 40, 20 und 0 % durchgeführt. Die jeweiligen SoCs werden, nachdem die Zelle geladen ist, über Ladungsmenge mit einem Strom von  $C/2$  angefahren. Da es im Verlauf der Zellalterung zu einem Kapazitätsverlust kommen kann, wurde vor den Impedanzmessungen eine  $C/2$ -Entladung zur Kapazitätsbestimmung eingefügt. Der Kapazitätswert dieser Entladung dient als Referenz für die Ladungsmengen zum Anfahren der SoCs.

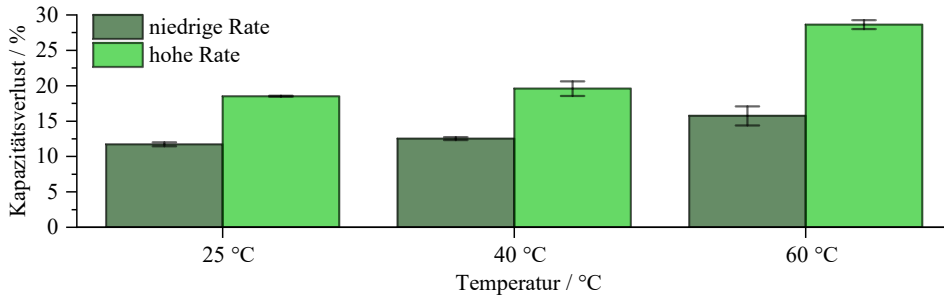
Die Zwischencharakterisierung unterscheidet sich von der BoL- und EoL-Charakterisierung nur durch die Entladerate der Kennlinie zur Kapazitätsbestimmung. Ein  $C/40$ -Kennlinie hätte hier zu viel Zeit in Anspruch genommen, so wurde eine  $C/10$ -Entladung verwendet. Zu beachten ist hierbei, dass durch den größeren Entladestrom natürlich auch die Überspannungen zunehmen und die entnehmbare Kapazität sinken lassen. Im BoL-Zustand macht das, wie in Abschnitt 4.1.2.2 bzw. 4.1.3.2 gezeigt, für die HE-Zelle 0,43 % und für die HL-Zelle sogar nur 0,04 % aus. Zusätzlich kann es im Zuge der Alterung zu einer Innenwiderstandszunahme kommen, was diesen Effekt verstärkt. Der höhere Innenwiderstand wirkt ähnlich einer höheren Entladerate. Bei einer vergleichbaren Testalterung in einem Vorversuch konnte für eine bei 60 °C zyklisch gealterten HE-Zelle nach 500 Zyklen eine Differenz von 4,15 % zwischen der  $C/10$  und  $C/40$  Entladekapazität festgestellt werden. Eine so hohe Abweichung lässt keine belastbare Kapazitätsbestimmung mittels der  $C/10$ -Kennlinie zu. Die in den Zwischencharakterisierungen aufgenommenen Kennlinien können zur Analyse der Kennlinienform und zu einer qualitativen Abschätzung der Kapazitätsentnahme verwendet werden, eine belastbare quantitative Aussage kann allerdings nur mit den  $C/40$ -Kennlinie aus der BoL- und EoL-Charakterisierung getroffen werden. Alle Charakterisierungsmethoden sind in Abbildung 4.67 bzw. 4.68 bereits eingetragen. Alle im Rahmen der Alterungsstudie gemessenen Zellen sind im Anhang zusammengestellt.

## 4.3. End of Life-Charakterisierung Hochenergiezelle

In Folgenden sollen im ersten Schritt die Alterungsergebnisse der HE- und HL-Zelle getrennt voneinander betrachtet werden. So soll in Abhängigkeit der Belastung der Kapazitätsverlust sowie die Innenwiderstandsveränderung analysiert werden. Auf Basis der in Abschnitt 4.1 vorgestellten Modellansätze sollen die einzelnen Verlustanteile des Innenwiderstands im Zustand EoL quantifiziert und mit ihren jeweiligen BoL-Werten verglichen werden. So soll eine Aussage getroffen werden, welche Betriebsbedingungen welchen Verlustanteil am stärksten beeinflussen und welcher Prozess das Zellverhalten dominiert. Im Anschluss werden die Ergebnisse der HE- und HL-Zelle miteinander korreliert, um Gemeinsamkeiten, welche aufgrund der gleichen Zellchemie erwartet werden, aber auch Unterschiede, aufgrund der unterschiedlichen Mikrostruktur und Elektrodendicke zu erkennen.

## 4.3.1. Kapazitätsverlust

### 4.3.1.1. Zyklische Alterung



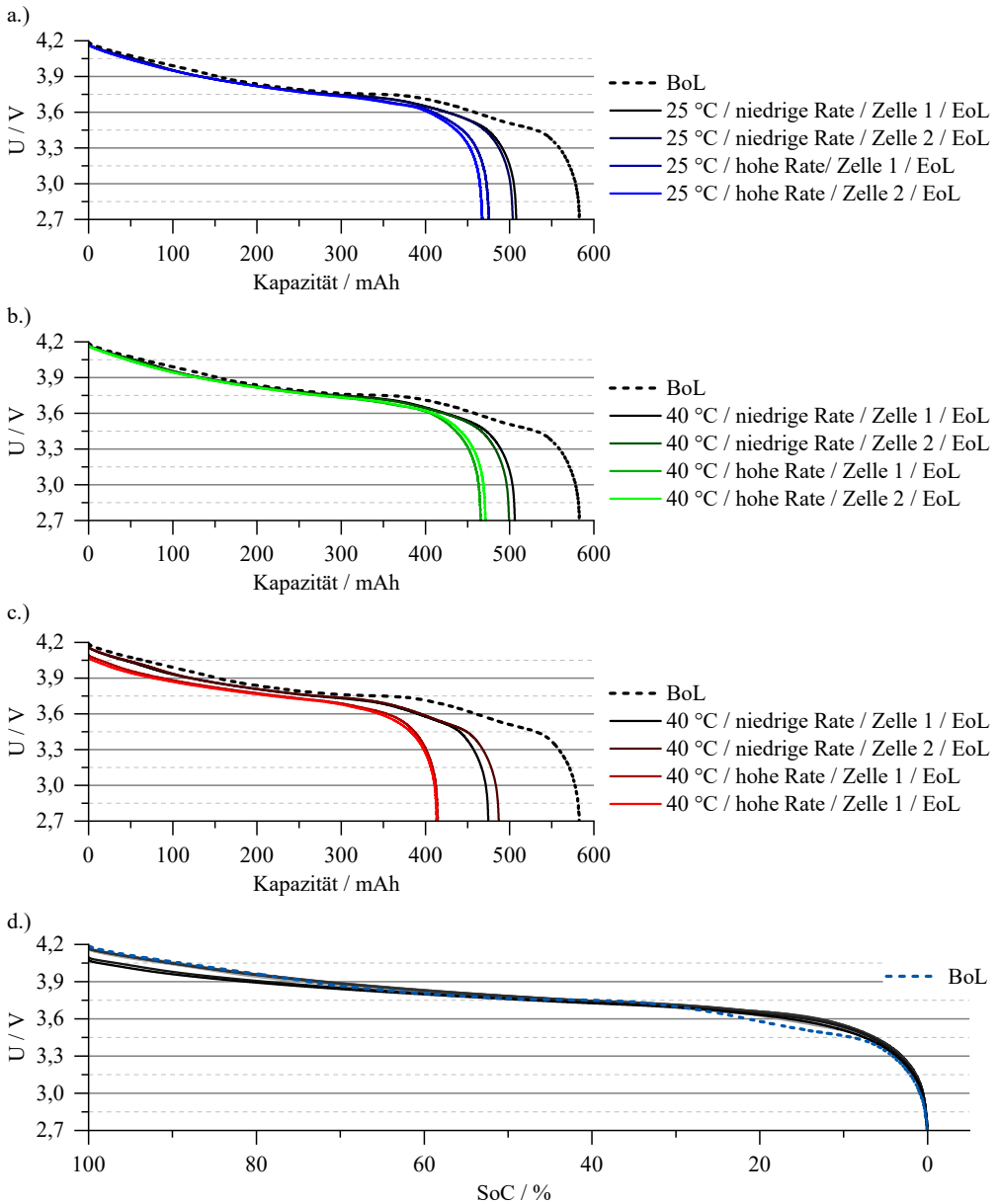
**Abbildung 4.69:** Kapazitätsverlust der zyklisch gealterten HE-Zellen nach 500 Zyklen in Abhängigkeit der Zyklierrate und Temperatur. Angegeben ist der Mittelwert beider Versuchszellen mit Streuung.

In Abbildung 4.69 ist der Mittelwert des Kapazitätsverlustes samt Streuung der Zellen im EoL-Zustand zu sehen. Die Zellen, welche mit der hohen Rate belastet wurden, erreichten schon nach 500 Zyklen einen Kapazitätsverlust von knapp 20 % bei 25 °C, bzw. weit über 20 % für die erhöhten Temperaturen. Diese Versuchsreihe wurde daher für die HE-Zellen schon vorzeitig nach 500 Zyklen beendet. Die niedrige Rate durchlief wie geplant die 500 Zyklen. Wie man erkennen kann, ist zum einen eine deutliche Abhängigkeit von der Belastungsstärke zu verzeichnen. Die Alterung bei hoher Rate fällt bei allen Temperaturen deutlich stärker aus. Darüber hinaus nimmt der Kapazitätsverlust bei erhöhten Temperaturen, vor allem bei 60 °C, signifikant zu. Für die hohe Rate ergibt sich bei 60 °C ein maximaler Verlust von 29 %, also gut 1/3 der BoL-Kapazität. Die Reproduzierbarkeit der Versuche ist trotz teilweise starker Kapazitätsverluste dennoch gegeben. Die Abweichungen der beiden Zellen eines Versuchs sind sehr gering und nur bei den erhöhten Temperaturen feststellbar. Eine Übersicht über die ermittelten Kapazitätsverluste ist in Tabelle 4.21 dargestellt. Eine Übersicht über die C/40-Kennlinien am Versuchsende im Vergleich zum BoL-Zustand ist in Abbildung 4.70 gezeigt. Die Kennlinien sind in a.) bis c.) nach der Temperatur sortiert. Die Zellen der gleichen Versuchsreihe zeigen auch bei den Kennlinien vergleichbares Verhalten. Auffällig ist vor allem bei den bei 60 °C gealterten Zellen eine sichtbare niedrigere Zellspannung. So muss es trotz der geringen Rate von C/40 bei diesen Zellen durch einen deutlich erhöhten Innenwiderstand zu hohen Überspannungen kommen, welche die Zellspannung erniedrigen. Normiert man alle Kennlinien der Versuche auf ihre jeweilige entnehmbare Kapazität und stellt die Zellspannung wie in d.) gezeigt über dem SoC dar, ist im Vergleich zur BoL-Kennlinie auch eine Änderung der Kennlinienform zu erkennen. Die in der BoL-Kennlinie deutlich sichtbaren Stufen sind in den EoL-Kennlinien weit weniger ausgeprägt. Vor allem im Bereich der Graphitstufen, wie bspw. bei SoC 20 % ist keine typische Stufenform mehr erkennbar. Durch die Alterung muss es zu einer Verstärkung der Inhomogenitäten in der Zelle und hier vor allem in der Anode gekommen

Temperatur / °C	Rate	Verlust / %		Mittelwert / %	Abweichung / %
		Zelle 1	Zelle 2		
25	niedrige Rate	11,99	11,44	11,72	0,27
25	hohe Rate	18,43	18,60	18,52	0,09
40	niedrige Rate	12,75	12,32	12,54	0,21
40	hohe Rate	20,62	18,54	19,59	1,03
60	niedrige Rate	17,09	14,39	15,74	1,35
60	hohe Rate	29,27	27,98	28,63	0,64

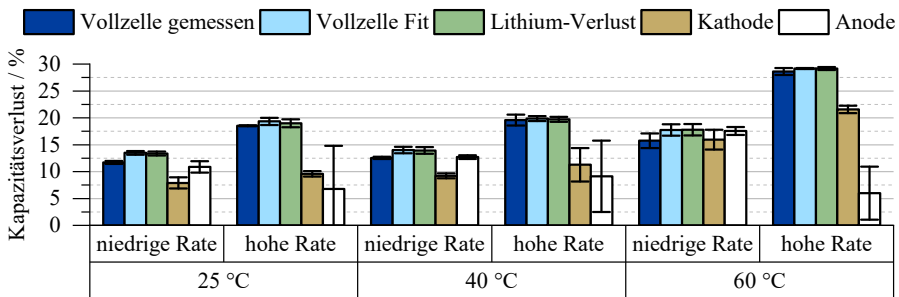
**Tabelle 4.21:** Übersicht über den Kapazitätsverlust der zyklisch gealterten HE-Zellen.

sein, so dass die Ein- und Auslagerung von Lithium in bzw. aus den Partikeln nicht mehr gleichzeitig abläuft und es so zu einer *Verwaschung* der charakteristischen Kennlinienmerkmale kommt. Hierbei spielt das Belastungsprofil keine entscheidende Rolle. Zur weiteren Analyse des Kapazitätsverlustes kann das Kennlinienfitverfahren verwendet werden, wie für den BoL-Zustand in Abschnitt 4.1.2.1 gezeigt. Für den EoL-Zustand kann dieses Verfahren unter Verwendung der BoL-Elektrodenkennlinien mit gewissen Annahmen ebenso eingesetzt werden. Kommt es im Zuge der Alterung zu keiner drastischen Änderung der Kennlinienform, ist es durch Stauchung und Verschiebung der BoL-Elektrodenkennlinien möglich auch die EoL-Kennlinie der gealterten Zelle nachzubilden. [Hon11][Kei17] Die Stauchung stellt dann einen Aktivmassenverlust der jeweiligen Elektrode dar, die Verschiebung der beiden Elektroden gegeneinander den Verlust von aktivem Lithium in der Zelle. Zwar kann der Aktivmassenverlust auch über die Öffnung der gealterten Zelle und eine Kapazitätsbestimmung der Elektroden in Halbzellen erfolgen, allerdings ist diese Variante zum einen deutlich zeitaufwendiger, zum anderen hat sich gezeigt, dass sich bei der Öffnung stark gealterter Zellen das Aktivmaterial während der Öffnungsprozedur von den Ableitern löst. Die Verwendung dieser Elektroden ist in Halbzellen nicht mehr möglich. Die Ergebnisse dieses Verfahrens sind für die zyklisch gealterten Zellen in Abbildung 4.71 zu sehen. Für jede Versuchsreihe ist hier einmal der Mittelwert des Kapazitätsverlustes aus der Messung sowie aus dem Fit gezeigt. Die Abweichungen zwischen Messung und Fit fallen bei allen Versuchen sehr gering aus, der Fit liefert somit zuverlässige Werte. Zusätzlich zum Gesamtverlust sind der Lithiumverlust und die beiden Aktivmassenverluste der Kathode und Anode dargestellt. Bei der Interpretation der Ergebnisse gilt es zu beachten, dass die dargestellten Verluste nicht additiv zum Kapazitätsverlust der Vollzelle beitragen. Wie beim BoL-Zustand festzustellen war, werden die Kathode und Anode im Spannungsbereich der Vollzelle nicht vollständig ausgenutzt. Sie sind also bezogen auf die Vollzellkapazität *überdimensioniert*. So verlieren Kathode und Anode zwar bei allen Versuchen an Kapazität, dennoch ist die jeweilige Elektrodenkapazität noch größer als die gemessene Vollzellkapazität und somit nicht limitierend und für den gemessenen Kapazitätsverlust verantwortlich. Anders sieht es mit dem Verlust von aktivem Lithium aus. Dieser entspricht in allen Messungen ziemlich genau dem Kapazitätsverlust der Vollzelle und wirkt sich auch direkt auf die Zellkapazität aus.



**Abbildung 4.70:** Vergleich der C/40-Kennlinien BoL-EoL der zyklisch gealterten HE-Zellen. Die Kennlinien sind nach Temperatur a.) 25 °C, b.) 40 °C und c.) 60 °C gruppiert. In d.) sind alle Kennlinien normiert auf den SoC dargestellt, hier sind Formänderungen der Kennlinien besser sichtbar.

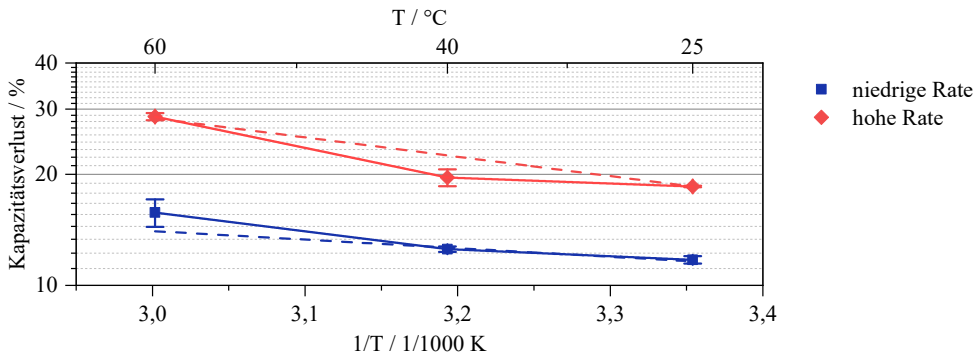
Ist keine Elektrode limitierend, bestimmt der Lithiumverlust die Zellkapazität, d.h. bei allen Versuchsreihen kam es aufgrund von Lithiumverlust zur dargestellten Degradation der Zellen. Wie man erkennen kann, ist der Lithiumverlust stark ratenabhängig und nimmt für 60 °C deutlich zu. In Anbetracht dieser Abhängigkeiten wird der Lithiumverlust in der HE-Zelle durch stetige Neubildung der SEI beim Zyklieren verursacht. Die starke Volumenausdehnung des Graphits beim Ladevorgang führt zu einem Aufreißen der SEI und unmittelbar zu einem Verbrauch von aktivem Lithium in der neu entstehenden SEI. Da es durch einen höheren Strom lokal zu einer stärkeren Ausdehnung kommt, können so größere und mehr Risse entstehen, wodurch bei der Zyklierung mit hoher Rate mehr Lithium in SEI-Bildung verloren geht. Zudem kann es ab 60 °C zu starken Nebenreaktionen des Elektrolyten kommen, wobei Lithium zusätzlich verbraucht wird. [Han14] Weiter ist aus der Literatur bekannt, dass sich die SEI-Zusammensetzung bei höheren Temperaturen ändert und es so zu einem zusätzlichen Verbrauch von Lithium kommt. [Shi02][Aur03][And99] Betrachtet man die Aktivmassenverluste, so ist festzustellen, dass der Kapazitätsverlust der Kathode ebenso ratenabhängig ist und für steigende Temperaturen zunimmt. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen in [Dar16][Kle17]. Der Aktivmasenverlust der Anode unterliegt starken Schwankungen ohne erkennbare Systematik. Wie bei den normiert dargestellten Kennlinien in Abbildung 4.70 ersichtlich, sind die bei BoL vorhandenen Graphitstufen im gealterten Zustand verschwunden. Die Anpassung der Anodenstauchung bzw. -streckung im Kennlinienfit kann nicht zuverlässig durchgeführt werden, der Anodenparameter ist somit nicht eindeutig gegeben.



**Abbildung 4.71:** Ergebnisse des Kennlinienfits der zyklisch gealterten HE-Zellen. Zu sehen ist der Mittelwert beider Versuchszellen mit zugehöriger Streuung. Bei allen Versuchen dominiert der Lithiumverlust den Vollzellkapazitätsverlust. Trotz deutlichem Aktivmassenverlust begrenzen die Elektrodenkapazitäten nicht die Vollzellkapazität und haben somit noch keinen Einfluss.

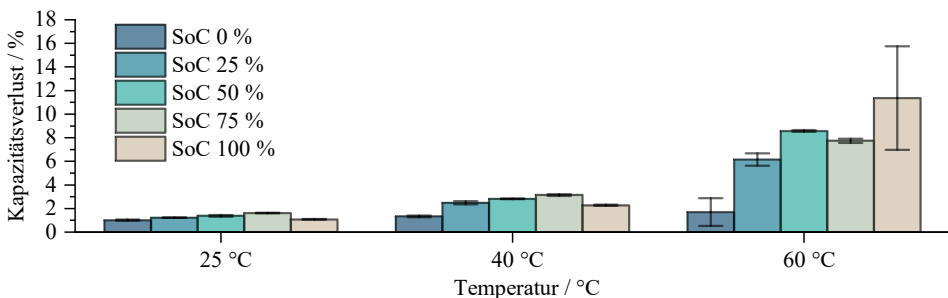
Eine weitere, in der Literatur oft verwendete Analyse des Kapazitätsverlustes ist die Auftragung über der Betriebstemperatur, welche oftmals mit einem Arrhenius-Verhalten beschrieben wird [Käb13][Wan11][Wal14][Sch18]. Abbildung 4.72 zeigt den Kapazitätsverlust der beiden Versuchsreihen über der Temperatur aufgetragen. Die sich hieraus ergebende Aktivierungsenergie liegt für die niedrige Rate bei -0,05 eV, für die hohe Rate bei -0,11 eV, wobei deutliche Abweichungen vom Fit (gestrichelte Linie) und den Messwerten zu erkennen sind. Betrachtet man die Steigungen zwischen den Temperaturstützstellen getrennt (durchgezogenen Linien),

so zeigt sich, dass für die Alterung bei 60 °C ein deutlich höhere Zunahme und somit eine größere Steigung zu erkennen ist. Dies deckt sich mit den Ergebnissen des Lithiumverlustes, welcher den Kapazitätsverlust der Vollzelle dominiert. Von 25 °C auf 40 °C ist unabhängig von der Rate eine geringe Zunahme zu erkennen, für 60 °C nimmt diese aufgrund zusätzlicher Alterungseffekte stark zu. Eine Beschreibung dieses Verhaltens ist für die betrachtete Zelle bzw. die Versuchsreihen mit einem einfachen Arrheniusansatz nicht möglich. Für eine detaillierte Untersuchung wären mehr als drei Temperaturniveaus nötig, so dass in dieser Arbeit hierauf nicht näher eingegangen werden kann.



**Abbildung 4.72:** Kapazitätsverlust der zyklisch gealterten HE-Zellen über der Versuchstemperatur aufgetragen. Die gestrichelte Linie zeigt einen Arrhenius-Fit an die Messdaten von 25 °C bis 60 °C. Die durchgezogenen Linien zeigen die abschnittsweise Betrachtung.

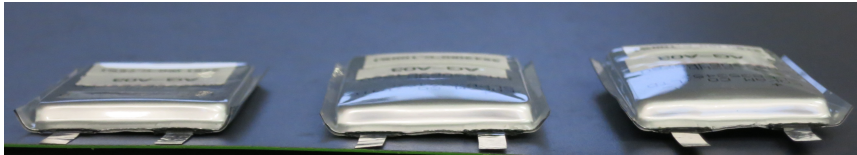
#### 4.3.1.2. Kalendarische Alterung



**Abbildung 4.73:** Kapazitätsverlust der kalendarisch gealterten HE-Zellen nach 15 Wochen in Abhängigkeit des Lager-SoCs und der Temperatur. Angegeben ist der Mittelwert beider Versuchszellen mit Streuung.

Der Kapazitätsverlust der über 15 Wochen kalendarisch gealterten Zellen ist in Abbildung 4.73 zu sehen. Wie zu erkennen ist, liegt sowohl eine deutliche SoC- als auch Temperaturabhängigkeit

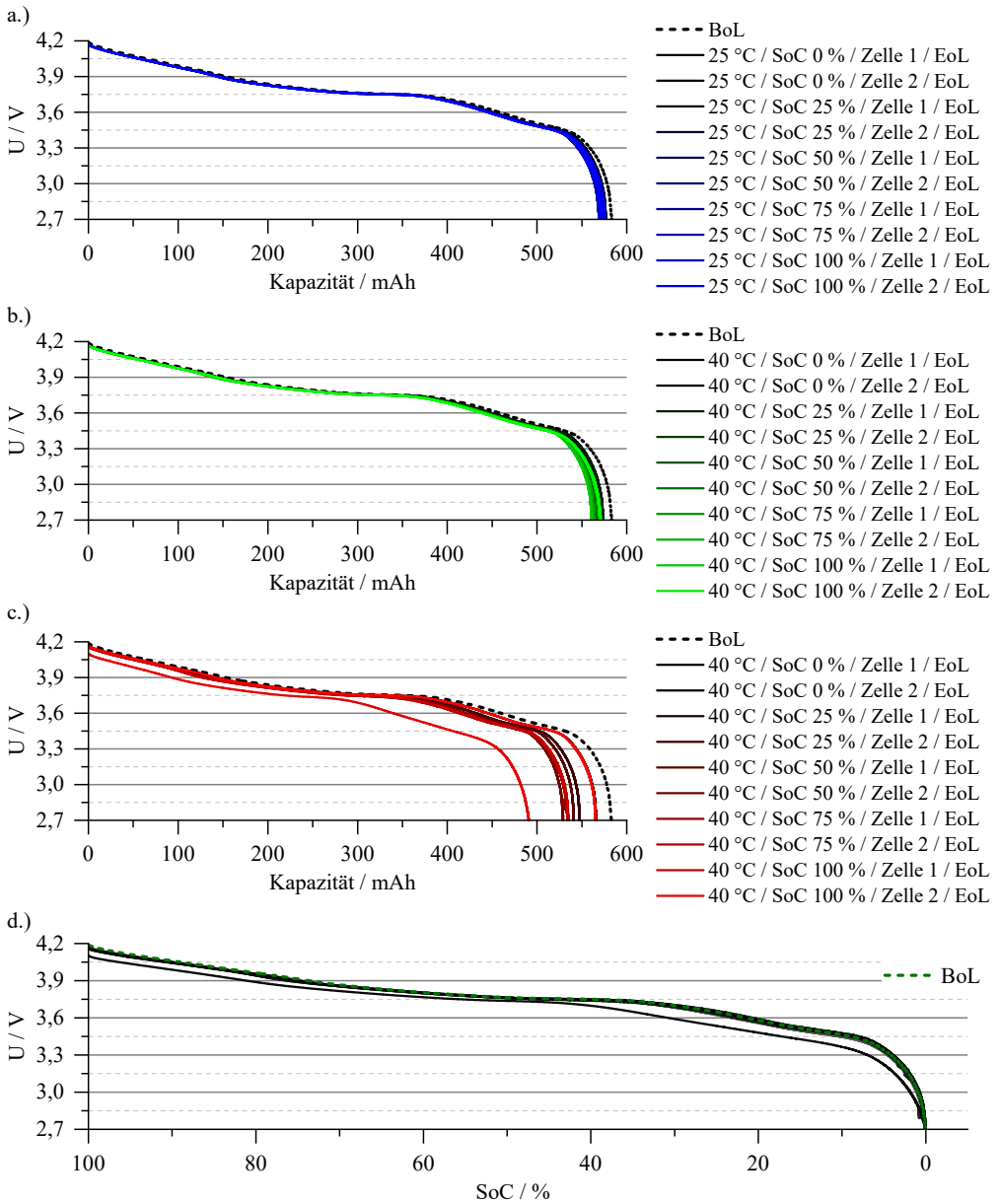
60 °C / SoC 75 % / Zelle 1    60 °C / SoC 100 % / Zelle 1    60 °C / SoC 100 % / Zelle 2



**Abbildung 4.74:** Foto der Zelle im EoL-Zustand, links: 60 °C, SoC 75 %, keine Gasbildung, Mitte: 60 °C, SoC 100 %, Zelle 1, leichte Gasbildung, rechts: 60 °C, SoC 100 %, Zelle 2, starke Gasbildung.

vor. Die Übersicht über die zugehörigen Werte ist in Tabelle 4.22 zu finden. Bei 25 °C kommt es in den 15 Wochen Lagerung zu keinem signifikanten Kapazitätsverlust. Das Maximum liegt hier bei 1,6 % im SoC 75 %. Den niedrigsten Verlust weisen die bei SoC 0 % gelagerten Zellen auf. Die Streuung unter den beiden Zellen einer Versuchsbedingung ist äußerst gering. Für die Zellen bei 40 °C ist ein ähnliches Verhalten feststellbar, wobei hier das Maximum bei SoC 75 % bei 3,1 % im Mittel liegt. Bei den bei 60 °C im gleichen Zeitraum gelagerten Zellen fällt der Kapazitätsverlust deutlich stärker aus. Zwar ergibt sich für den SoC 0 % nur ein Verlust von 1,7 %, allerdings liegt nun das Maximum bei SoC 100 % mit über 11 % im Mittel. Zudem ist bei diesem SoC eine starke Streuung zu erkennen. Bei diesen beiden Zellen war nach Versuchsende auch eine starke Wölbung des Zellgehäuses zu beobachten, wobei diese bei Zelle 2 noch ausgeprägter war. Fotos der beiden Zellen im Vergleich zu einer Zelle vom Lager-SoC 75 % bei gleicher Temperatur sind in Abbildung 4.74 zu sehen. Bei diesen beiden Zellen muss es durch den hohen Lager-SoC und die erhöhten Temperaturen zu einer verstärkten Gasbildung durch Elektrolytzerersetzung gekommen sein. Es kann zu unterschiedlich starker Inaktivierung von Zell- bzw. Elektrodenbereichen gekommen sein, was die starke Streuung in der entnehmbaren Kapazität erklären könnte. Generell lässt sich feststellen, dass der Kapazitätsverlust mit steigendem SoC und steigender Temperatur zunimmt, wobei die Maxima bei SoC 75 % bzw. SoC 100 % lagen. Höhere Zellspannungen verstärken also die Alterungseffekte unter Lagerung. Betrachtet man die Kennlinien der gealterten Zellen im Vergleich zum Neuzustand in Abbildung 4.75, so ist vor allem bei der normierten Darstellung in d.) zu erkennen, dass es keinerlei Formänderung der Kennlinien gibt. Einzig die stark aufgeblähte Zelle des Versuchs bei 60 °C und SoC 100 % zeigt eine deutlich niedrigere Zellspannung, bedingt durch einen erhöhten Innenwiderstand und somit größeren Überspannungen. Die Gasbildung hat also nicht nur Einfluss auf die Kapazität, sondern muss auch den Innenwiderstand stark anwachsen lassen. Betrachtet man die Ergebnisse des Kennlinienfits in Abbildung 4.76, ist zu erkennen, dass der Fit den Kapazitätsverlust der Vollzelle weitgehend korrekt abbildet, einzig in einigen wenigen Versuchspunkten kommt es zu sichtbaren Abweichungen. Wie auch bei den zyklisch gealterten Zellen entspricht bei allen Versuchen der Kapazitätsverlust der Vollzelle dem Verlust von aktivem Lithium. Es sind zwar abhängig von Temperatur und Ladezustand unterschiedlich starke Aktivmassenverluste zu erkennen, dennoch sind alle Elektrodenkapazitäten immer größer als die Vollzellkapazität und beeinflussen diese nicht. Der Lithiumverlust ist also auch bei den kalendarischen Zellen der





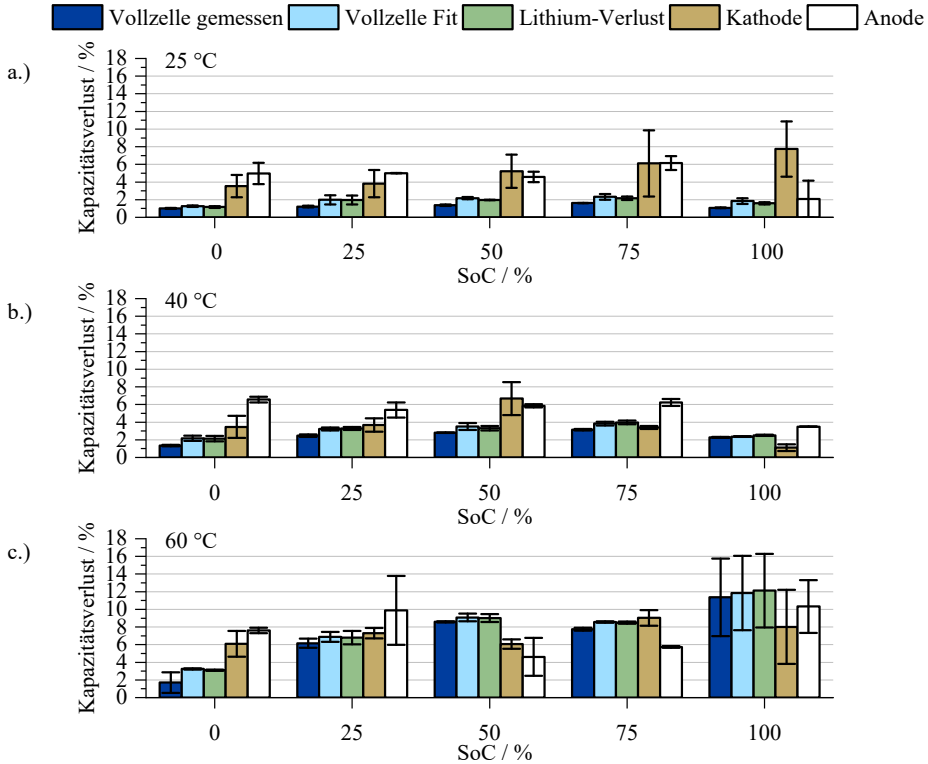
**Abbildung 4.75:** Vergleich der C/40-Kennlinien BoL-EoL der kalendarisch gealterten HE-Zellen. Die Kennlinien sind nach Temperatur a.) 25 °C, b.) 40 °C und c.) 60 °C gruppiert. In d.) sind alle Kennlinien normiert auf den SoC dargestellt, hier sind Formänderungen der Kennlinien besser sichtbar.

Temperatur / °C	SoC / %	Verlust / %		Mittelwert / %	Abweichung / %
		Zelle 1	Zelle 2		
25	0	1,08	0,96	1,02	0,06
25	25	1,21	1,24	1,22	0,01
25	50	1,46	1,30	1,38	0,08
25	75	1,64	1,60	1,62	0,02
25	100	1,05	1,11	1,08	0,03
40	0	1,41	1,26	1,34	0,08
40	25	2,34	2,62	2,48	0,14
40	50	2,80	2,85	2,82	0,03
40	75	3,07	3,22	3,14	0,08
40	100	2,22	2,33	2,28	0,06
60	0	0,50	2,87	1,70	1,17
60	25	6,67	5,64	6,16	0,52
60	50	8,50	8,65	8,58	0,08
60	75	7,57	7,91	7,74	0,17
60	100	15,74	6,96	11,36	4,40

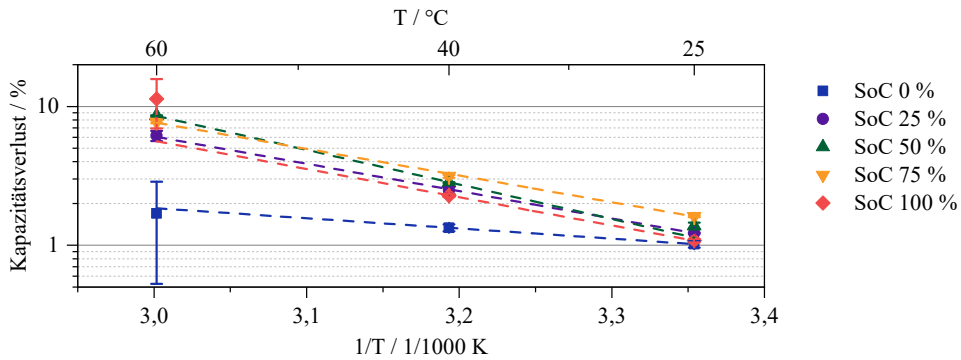
**Tabelle 4.22:** Übersicht über den Kapazitätsverlust der kalendarisch gealterten HE-Zellen.

dominierende Verlustmechanismus. Bei den Aktivmasseverlusten der Elektroden ist festzustellen, dass vor allem bei den Versuchen mit geringem Vollzellkapazitätsverlust die Streuung der Aktivmasseverluste deutlich sichtbar ausfällt. Dies ist auf die Fitgenauigkeit zurückzuführen. Bei sehr geringen Änderungen gegenüber dem BoL-Zustand ist der Fit nicht immer eindeutig, wodurch sich größere Streuungen ergeben. Eine Interpretation der Einzelverluste in Abhängigkeit des SoCs bzw. der Temperatur ist somit nur bedingt möglich. Für die Kathode fällt bei niedrigen SoCs der Verlust meist geringer aus und nimmt mit steigendem Ladezustand und somit Kathodenpotential zu. Höhere Temperaturen verstärken diesen Effekt. Bei der Anode ist keine deutliche SoC-Abhängigkeit sichtbar, einzig bei hohem SoC, also niedrigen Anodenpotential, fällt der Verlust geringer aus. Ausgenommen ist hier der Versuch bei 60 °C. Aufgrund der starken Gasbildung kommt es hier zu nicht vergleichbaren Ergebnissen. Trägt man die Kapazitätsverluste der kalendarisch gealterten Zellen über der Lagertemperatur auf so lässt sich dieses Verhalten sehr gut mit einem Arrhenius-Ansatz beschreiben. Zu sehen ist dies in Abbildung 4.77. Nur für den SoC 100 % kommt es zu größeren Abweichungen, alle anderen SoCs lassen sich mit diesem Ansatz gut beschreiben. Dies lässt die Vermutung zu, dass bei diesen SoCs die gleiche physikalische Ursache, der Lithiumverlust, für den Kapazitätsverlust verantwortlich ist. Bei SoC 100 % ist dieser Effekt durch die Auswirkungen der starken Gasbildung überlagert. Vergleicht man die Aktivierungsenergien in Tabelle 4.23, so liegt diese für die mittleren SoCs um die -0,4 eV, der SoC 100 % ist nicht interpretierbar, der SoC 0 % zeigt einen deutlich geringeren Wert. Nimmt man an, dass Lithium während der Lagerung durch Reaktionen an der SEI verloren geht, so lässt sich der geringe Verlust bei SoC 0 % damit erklären. Bei SoC 0 % liegt die Anode maximal

delithiiert in der Zelle vor, ihre Ausdehnung ist in diesem Zustand am geringsten und somit ist auch die aktive Oberfläche des Graphits bzw. der SEI am geringsten, welche die Reaktionsfläche darstellt. Zudem können die ablaufenden Reaktionen ebenso vom Graphitpotential abhängig sein und bei höherem Graphitpotential geringer oder gar nicht ablaufen.



**Abbildung 4.76:** Ergebnisse des Kennlinienfits der kalendarisch gealterten HE-Zellen. Zu sehen ist der Mittelwert beider Versuchszellen mit zugehöriger Streuung. In a.) für die Versuche bei 25 °C, in b.) für 40 °C, in c.) für 60 °C. Bei allen Versuchen dominiert der Lithiumverlust den Vollzellkapazitätsverlust. Trotz deutlichem Aktivmasseverlust begrenzen die Elektrodenkapazitäten nicht die Vollzellkapazität und haben somit noch keinen Einfluss.



**Abbildung 4.77:** Kapazitätsverlust der kalendarisch gealterten HE-Zellen in Abhängigkeit des Lager-SoCs über der Versuchstemperatur aufgetragen. Die gestrichelte Linie zeigt einen Arrhenius-Fit an die Messdaten von 25 °C bis 60 °C.

SoC / %	Aktivierungsenergie $E_A$ / eV
0	-0,15
25	-0,39
50	-0,49
75	-0,38
100	(-0,40)

**Tabelle 4.23:** Aus Fit bestimmte Aktivierungsenergien für den Kapazitätsverlust der kalendarisch gealterten HE-Zellen in Abhängigkeit des Lager-SoCs. Der SoC 100 % lässt keine Arrhenius-Beschreibung zu, die berechnete Aktivierungsenergie ist nicht belastbar.

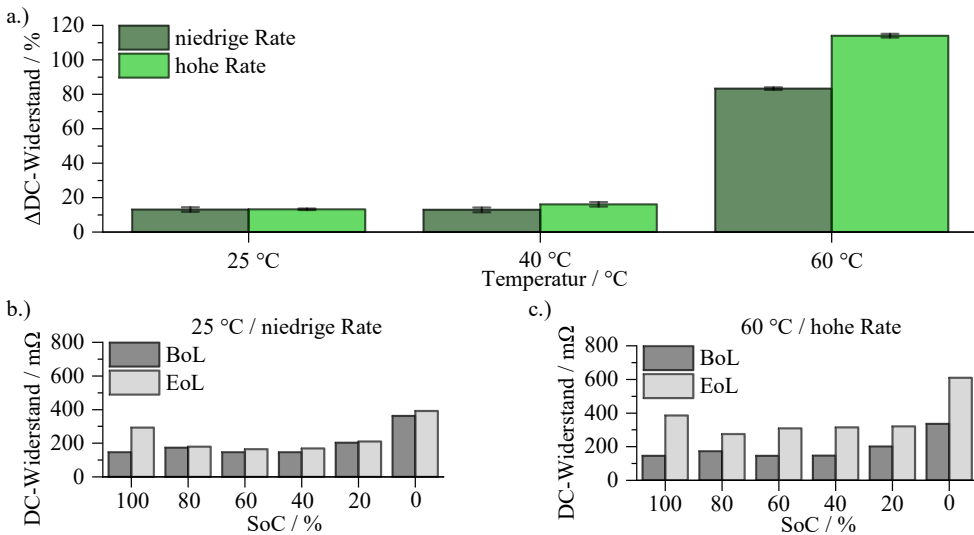
### 4.3.1.3. Zusammenfassung Kapazitätsverlust

Zusammengefasst lässt sich für den Kapazitätsverlust der HE-Zellen feststellen, dass bei zyklischer Belastung weitaus größere Verluste als bei reiner Lagerung auftreten. Die Unterschiede zwischen den Versuchen bei 25 °C und 40 °C fallen verhältnismäßig gering aus, hingegen sind sowohl bei zyklischer Belastung als auch bei kalendarischer Alterung bei 60 °C enorme Verluste zu erkennen. Eine höhere Strombelastung verstärkt den Effekt bei der zyklischen Alterung, höhere SoCs sind bei der kalendarischen Alterung schädlicher. Betrachtet man die Kapazitätsverluste über die Temperatur aufgetragen, scheint es bei der zyklischen Alterung eine Überlagerung mehrerer Kapazitätsverlustmechanismen mit unterschiedlicher Stärke in Abhängigkeit der Temperatur zu geben. Eine generelle Beschreibung, bspw. mittels Arrhenius-Ansatz, gelingt hier nicht. Bei der kalendarischen Alterung ist dies hingegen für die mittleren SoCs sehr gut möglich. Hier ergibt sich eine durchschnittliche Aktivierungsenergie von -0,4 eV. Es scheint also einen dominierenden Alterungsmechanismus zu geben, der mit steigender Temperatur höhere Kapazitätsverluste verursacht. Mittels Kennlinienfit konnte der Lithiumverlust als dominierender

Mechanismus identifiziert werden. In Abhängigkeit der Belastung kommt es zusätzlich zu unterschiedlich starken Aktivmasseverlusten der Elektroden, diese fallen allerdings immer geringer als der Kapazitätsverlust der Vollzelle aus und sind somit nicht begrenzend.

## 4.3.2. Widerstandsveränderung

### 4.3.2.1. Zyklische Alterung



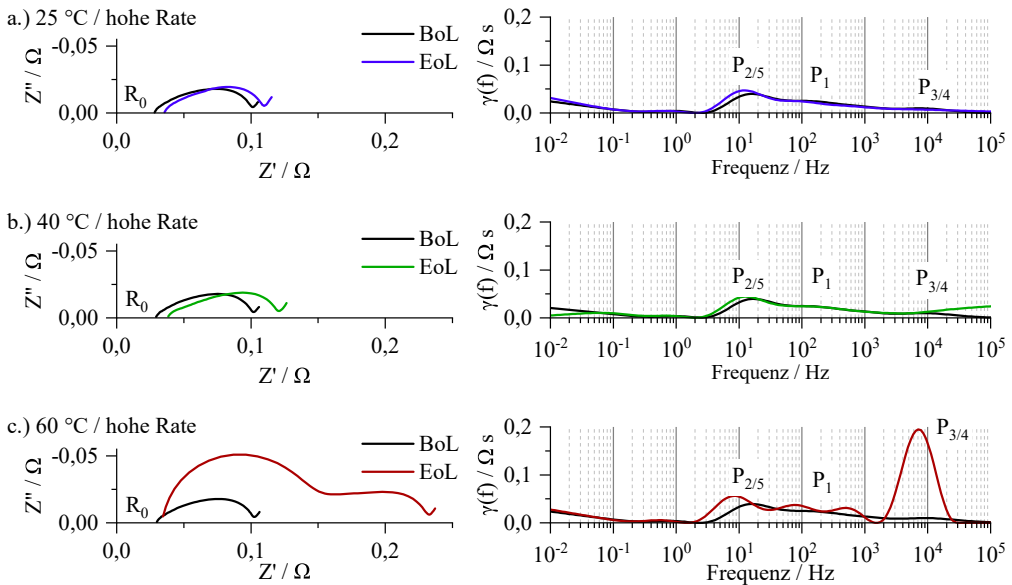
**Abbildung 4.78:** Änderung des DC-Widerstands der zyklisch gealterten HE-Zellen im EoL-Zustand. In a.) ist die Übersicht über alle Versuchsreihen für den DC-Widerstand, gemessen bei SoC 40 %, zu sehen. In b.) und c.) sind die DC-Widerstände ausgewählter Versuche für alle gemessenen SoCs gezeigt. Wie man an diesen beiden Beispielen erkennen kann, kommt es zwar für alle dargestellten SoCs zu einer Zunahme, diese scheint aber nicht in allen SoCs im selben Maße vorzuliegen. So nimmt bei der bei 25 °C mit niedriger Rate gealterten Zelle der Pulswiderstand im SoC 80 % beispielsweise um 4 %, im SoC 40 % hingegen um 14 % zu. Bei der bei 60 °C mit hoher Rate gealterten Zelle fällt dieser Unterschied noch deutlicher aus. Hier liegt eine Zunahme von 59 % im SoC 80 % sowie 115 % im SoC 40 % vor. Versucht man diese Ergebnisse zu interpretieren, bedeutet dies eine SoC-abhängige Alterung des Innenwiderstandes. Solch ein Verhalten ist aus der Literatur

Durch die Belastung der Zellen kam es nicht nur - wie zuvor vorgestellt - zu einem Kapazitätsverlust der Zellen, sondern auch zu einem Anstieg des Innenwiderstandes. Abbildung 4.78 zeigt die Widerstandsänderung der zyklisch belasteten Zellen im EoL-Zustand. In a.) ist die Übersicht über alle Versuchsreihen für den DC-Widerstand, gemessen bei SoC 40 %, zu sehen. In b.) und c.) sind die DC-Widerstände ausgewählter Versuche für alle gemessenen SoCs gezeigt. Wie man an diesen beiden Beispielen erkennen kann, kommt es zwar für alle dargestellten SoCs zu einer Zunahme, diese scheint aber nicht in allen SoCs im selben Maße vorzuliegen. So nimmt bei der bei 25 °C mit niedriger Rate gealterten Zelle der Pulswiderstand im SoC 80 % beispielsweise um 4 %, im SoC 40 % hingegen um 14 % zu. Bei der bei 60 °C mit hoher Rate gealterten Zelle fällt dieser Unterschied noch deutlicher aus. Hier liegt eine Zunahme von 59 % im SoC 80 % sowie 115 % im SoC 40 % vor. Versucht man diese Ergebnisse zu interpretieren, bedeutet dies eine SoC-abhängige Alterung des Innenwiderstandes. Solch ein Verhalten ist aus der Literatur

SoC / %	$\Delta U_{\text{Vollzelle}} / \text{mV}$	$\Delta U_{\text{Kathode}} / \text{mV}$	$\Delta U_{\text{Anode}} / \text{mV}$
100	0	-54	-0,3
80	-37	-20	-0,5
60	+19	+10	-11
40	-11	-6	+0,1
20	+77	+79	+0,4
0	0	+100	+100

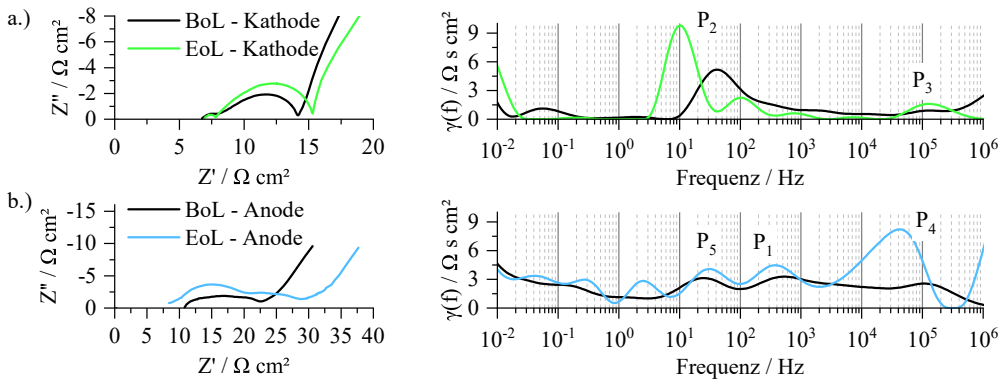
**Tabelle 4.24:** Übersicht über den Potentialunterschied in den untersuchten Arbeitspunkten von Vollzelle, Kathode und Anode von BoL zu EoL der bei 60 °C mit hoher Rate gealterten HE-Zelle.

nicht bekannt und auch nicht erklärbar. Die auftretenden Alterungsmechanismen führen in der Regel zu einer Erhöhung der Widerstände der einzelnen Verlustprozesse und so in Summe zu einer über alle SoCs gleichermaßen ausgeprägten Widerstandszunahme. Somit müssen die hier festgestellten, unterschiedlich starken Widerstandszuwächse eine andere Ursache haben. Betrachtet man den Kapazitätsverlust der Zellen, welcher sich immer durch den Verlust von aktivem Lithium ergibt, so ergibt sich hierdurch eine Verschiebung der Anodenkennlinie gegenüber der Kathodenkennlinie. Die zusätzlich auftretenden Aktivmassenverluste der Elektrode verursachen zudem eine Stauchung der Kennlinie. Diese wirkt sich zwar nicht auf die Kapazität aus, bewirkt aber zusammen mit dem Lithiumverlust eine Veränderung der Charakterisierungspunkte auf der jeweiligen Elektrodenkennlinie. Tabelle 4.24 zeigt die Unterschiede der Vollzellspannung bzw. der Elektrodenpotentiale der untersuchten SoCs im BoL- und EoL-Zustand der bei 60 °C mit hoher Rate gealterten Zelle. Wie man sieht gibt es je nach Charakterisierungs-SoC deutliche Unterschiede in den Potentialen von BoL zu EoL. So ergeben sich schon alleine durch diese Verschiebungen Widerstandsänderungen aufgrund der SoC-Abhängigkeit einzelner Prozesse, wie beispielsweise dem Ladungstransfer der Kathode. Zur Analyse der tatsächlichen Alterung muss deshalb ein Arbeitspunkt ausgewählt werden, der trotz Kapazitätsverlust und damit verbundener Kennlinienverschiebung annähernd identische Elektrodenpotentiale besitzt. Wie aus der Tabelle abzulesen ist, eignet sich hierfür der SoC 40 % am besten, da dort der Einfluss der SoC-Abhängigkeit am geringsten ausfällt. Alle Analysen des Innenwiderstands, also DC-Widerstand wie auch EIS-Messungen, werden daher im Weiteren im SoC 40 % ausgewertet. Für die in Abbildung 4.78 gezeigte Übersicht lässt sich somit festhalten, dass es für alle Versuche alterungsbedingt zu einer Zunahme des Innenwiderstands der Zellen kam. Am geringsten fällt die Zunahme mit knapp 10 % für die Zelle aus, welche mit niedriger Rate bei 25 °C gealtert wurden. Der höchste Zuwachs ist bei der Alterung mit hoher Rate bei 60 °C mit über 110 % zu beobachten. Anhand der Fehlerbalken kann man erkennen, dass die Reproduzierbarkeit aller Versuche sehr hoch war. Ein Unterschied in Abhängigkeit der Temperatur ist für den Vergleich von den Versuchen bei 25 °C und 40 °C nicht zu erkennen. Auch zeigt sich hierbei keine signifikante Abhängigkeit von der Zyklierrate. Zu beachten ist allerdings, dass die Zellen mit hoher Rate aufgrund des starken Kapazitätsverlustes nur 500 Zyklen durchliefen und somit nur rund die Hälfte der Versuchszeit dem Temperaturniveau der Alterungsreihe ausgesetzt waren. Vor allem für die erhöhten Temperaturen kann dies einen Unterschied ausmachen. Hin zu 60 °C



**Abbildung 4.79:** Vergleich der BoL- und EoL- EIS-Spektren und DRTs der zyklisch gealterten HE-Zellen der Versuchsreihen a.) 25 °C / hohe Rate, b.) 40 °C / hohe Rate, c.) 60 °C / hohe Rate jeweils im SoC 40 %.

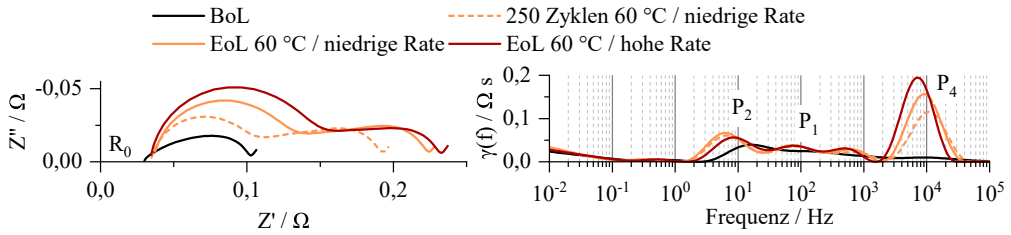
kommt es dann zu einer starken Zunahme des Innenwiderstands, wobei nun auch eine deutliche Abhängigkeit von der Belastungsstärke zu erkennen ist. Vor allem für die bei 60 °C gealterten Zellen kommt es somit neben einer deutlichen Kapazitätsabnahme auch zu einem durch den anwachsenden Innenwiderstand verursachten gravierenden Leistungsverlust. Die Ursache der DC-Widerstandsveränderung soll im Folgenden mittels EIS-Messungen untersucht werden. In Abbildung 4.79 sind die Impedanzen im SoC 40 % im BoL- und EoL-Zustand der Versuche mit hoher Rate zu sehen. In schwarz ist jeweils die BoL-Impedanz der entsprechenden Versuchszelle dargestellt. Aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit, welche schon beim DC-Widerstand zu sehen war, wurde repräsentativ für einen Versuch nur eine Zelle zur Darstellung ausgewählt. Die Skalierung aller Diagramme ist gleich gewählt, so dass ein Vergleich untereinander möglich ist. Entsprechend den Ergebnissen des DC-Widerstandes ist bei der Zyklisierung bei 60 °C die größte und folglich bei 25 °C die geringste Änderung der Impedanz zu erkennen. Bei 25 °C in a.) kommt es zu einem Anwachsen des ohmschen Widerstands  $R_0$  sowie einer leichten Vergrößerung des Polarisationswiderstands  $R_{pol}$ . Mit Blick auf die zugehörige DRT lässt sich dieser Zuwachs hauptsächlich dem Frequenzbereich um die 10 Hz zuordnen. Hier liegen basierend auf den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1.2.5 die Ladungstransferprozesse der Kathode  $P_2$  sowie der Anode  $P_5$  vor. Eine Änderung des SEI-Widerstands  $P_1$  sowie der Kontaktwiderstände  $P_3$  und  $P_4$  sind bei 25 °C nicht zu beobachten. Bei erhöhter Temperatur von 40 °C zeigen die Ergebnisse in b.) ähnliches Verhalten. Auch hier kommt es zu einem vergleichbaren Anwachsen von  $R_0$  und  $R_{pol}$ . Die Ursache hierfür ist wiederum ein Anstieg im Bereich der Ladungstransferprozesse  $P_2$  und  $P_5$ , aber auch eine sichtbare Zunahme der Kontaktwiderstände  $P_3$  und  $P_4$  mit Frequenzen



**Abbildung 4.80:** Vergleich der in Experimentalzellen gemessenen Impedanz von HE-Kathode und -Anode einer Testalterungsreihe bei 40 °C, hoher Rate und 1000 Zyklen. In a.) sind die Impedanzen der Kathoden im SoC 40 %, in b.) die Ergebnisse der Anode im SoC 40 % jeweils im Nyquist-Diagramm und die zugehörigen DRTs gezeigt.

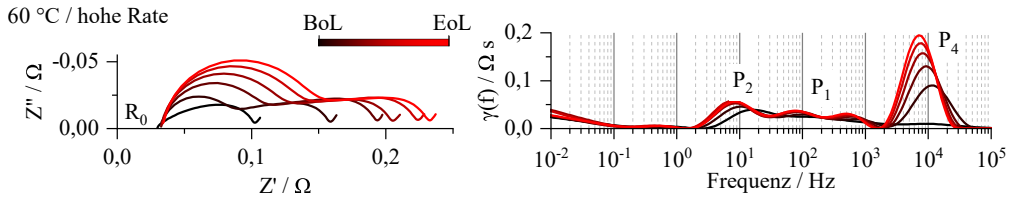
größer 10 kHz. Bei der Zyklisierung bei 60 °C kommt es zu den stärksten Änderungen. Auch hier ist eine Zunahme des  $R_0$  sichtbar. Es muss aber berücksichtigt werden, dass aufgrund der weitaus größeren Zellimpedanz ( $R_0 + R_{pol}$ ) im EoL-Zustand hierbei auch der Einfluss der Messplatzinduktivität auf die Zellimpedanz abnimmt. Der im Nyquist-Diagramm sichtbare  $R_0$ -Anstieg entspricht also einem wesentlich größeren physikalischen Zuwachs. Eine Quantifizierung kann durch reines Ablesen nicht vorgenommen werden. Der Polarisationswiderstand ist ebenso stark angewachsen und weist zudem eine stark unterschiedliche Impedanzform auf. Ist im BoL-Zustand eine abgeflachte Form eines Halbkreises zu erkennen, haben sich hin zum EoL-Zustand hieraus zwei deutlich sichtbar getrennte Halbkreise entwickelt. Die DRT liefert dabei weiteren Aufschluss. So kommt es zum einen sowohl zu einem Anwachsen des SEI-Widerstands  $P_1$  sowie der Ladungstransferwiderstände  $P_2$  und  $P_5$ , zum anderen aber zu einem drastischen Anstieg der Kontaktwiderstände  $P_3$  und  $P_4$  um 10 kHz, wodurch der hochfrequente Halbkreis im Spektrum entsteht. Für die gezeigten Ergebnisse lässt sich also festhalten, dass es durch die Zyklisierung mit hoher Rate in allen Fällen zu einem Anwachsen des  $R_0$  sowie einer oder beider Ladungstransferwiderstände  $P_2$  und  $P_5$  kommt. Der SEI-Widerstand  $P_1$  zeigt nur bei 60 °C eine Zunahme. Hingegen steigen die Kontaktwiderstände  $P_3$  und  $P_4$  mit zunehmender Temperatur an und dominieren im Fall von 60 °C die Impedanz. Anhand der Vollzellmessungen kann allerdings noch keine Aussage getroffen werden, welche Elektrode für die Zunahme der Ladungstransferprozesse  $P_2$   $P_5$  bzw. der Kontaktwiderstände  $P_3$ ,  $P_4$  in welchem Maße verantwortlich ist. Die Identifikation gelang mit Elektroden aus einem Vorversuch die in Experimentalzellen getrennt charakterisiert wurden. Die dazugehörige Zelle durchlief zuvor 1000 Zyklen bei 40 °C mit hoher Rate. Die Kathoden- und Anodenimpedanzen der Experimentalzellen sind im Vergleich zu neuen Elektroden in Abbildung 4.80 zu sehen. So ist zu erkennen, dass bei der Kathode kein Anstieg des Kontaktwiderstandes  $P_3$  zu sehen ist, wohingegen die Anode eine deutliche Zunahme von  $P_4$  aufweist. Hingegen zeigt die Anode keine signifikante Veränderung des Ladungstransferprozesses  $P_5$ . Die Änderung in diesem Frequenzbereich kann somit der Kathode zugeordnet werden,





**Abbildung 4.81:** Vergleich der BoL- und EoL- EIS-Spektren und DRTs der zyklisch gealterten HE-Zellen der Versuchsreihen 60 °C / niedrige Rate und 60 °C / hohe Rate jeweils im SoC 40 %. Beide Versuche durchliefen 500 Zyklen, wobei die Versuchsdauer der geringen Rate 15 Wochen entsprach. Die hohe Rate durchlief die 500 Zyklen entsprechend schneller.

bei der der Prozess  $P_2$  stark ansteigt. Eine getrennte Analyse der Elektroden aus Zellen, die bei 60 % gealtert wurden, gelang dagegen in Experimentalzellen nicht. Es wird im Folgenden also von den Ergebnissen der Experimentalzellen (40 °C, 1000 Zyklen) für die weiteren Analysen ausgegangen. Der Einfluss der Belastungsstärke auf die Veränderung der Zellimpedanz ist in Abbildung 4.81 aufgeführt. Hier sind die EoL-Impedanz der bei 60 °C gealterten Zellen mit niedriger und hoher Stromrate gegenüber gestellt. Beachtet werden muss dabei allerdings, dass aufgrund des starken Kapazitätsverlustes die Versuchsreihe mit hoher Rate nach 500 Zyklen abgebrochen wurde. Beide Versuchsreihen haben somit zwar die gleiche Zyklenanzahl, aufgrund der höheren Ströme waren die Zellen mit hoher Rate aber nur circa die Hälfte der Versuchszeit dem entsprechenden Temperaturniveau ausgesetzt. Sollte also auch die kalendarische Alterung, welche später untersucht wird, einen wesentlichen Einfluss auf die Veränderung der Zellimpedanz haben, käme es hier zu einer Überlagerung mehrerer Einflussfaktoren. Zum Vergleich wurde noch die Impedanz der Zelle mit niedriger Belastung nach 250 Zyklen, was circa der gleichen Versuchszeit der Zelle mit hoher Rate und 500 Zyklen entspricht, mit eingezeichnet. Bei allen Zellen scheint sich sowohl der  $R_0$  als auch der SEI-Widerstand  $P_1$  in gleichem Maße zu erhöhen. Es ist weder eine Abhängigkeit von der Stromrate, den durchlaufenen Zyklen noch der Zeit zu erkennen. Die Temperatur ist demnach der allein dominierende Faktor. Die Zunahme des Ladungstransferprozesses  $P_2$  zeigt eine geringe Stromratenabhängigkeit, wobei die Zelle mit niedriger Rate einen leicht größeren Widerstand aufweist. Verglichen mit dem Zwischenergebnis von 250 Zyklen, scheint der Widerstand  $P_2$  auch in Abhängigkeit der Zeit und/oder Zyklen anzuwachsen. Dass sich bei der höheren Stromrate ein geringerer Widerstand von  $P_2$  ergibt, ist auf den ersten Blick verwunderlich, da man in der Regel bei einer stärkeren Belastung von einer stärkeren Degradation ausgeht. Unberücksichtigt bleibt hierbei allerdings die Tatsache, dass sich die in einer Zelle auftretenden Widerstände antiproportional zur Reaktionsfläche, im Falle des Ladungstransferprozesses zur aktiven Oberfläche des Aktivmaterials, verhalten. So kann es zum einen zu einer Degradation des Ladungstrfers kommen, Ursachen hierfür können beispielsweise strukturelle Änderung des Aktivmaterials, Metallauslösung oder auch Phasenumwandlungen sein [WM04]. Zum anderen kann es durch das kontinuierliche Laden und Entladen aufgrund von Volumenänderungen zu Mikrorissen in den Aktivmaterialagglomeraten kommen [Wat14]. Hierdurch gelangt Elektrolyt an bislang nicht zugängliche Aktivmaterialbereiche und



**Abbildung 4.82:** Entwicklung der HE-Impedanz der Versuchsreihe 60 °C / hohe Rate vom BoL- zum EoL-Zustand mit Charakterisierungsschritten je 100 Zyklen im SoC 40 %. Links im Nyquist-Diagramm, rechts die zugehörigen DRTs.

vergrößert dadurch die Reaktionsfläche. Es ergibt sich ein Absinken des in der Zelle messbaren Ladungstransferwiderstandes  $P_2$ . Die Änderung des effektiven Ladungstransferwiderstandes hängt somit von diesen beiden konkurrierenden Prozessen ab. So ist es vorstellbar, dass es sowohl bei der Belastung mit der niedrigen Rate als auch mit der hohen Rate zur Degradation des Ladungstransferprozesses kommt, wodurch der spezifische Ladungstransferwiderstand ansteigt. Gleichzeitig kommt es zu einer Zunahme der aktiven Oberfläche, welche bei den Versuchen mit hoher Rate größer ausfällt. Der messbare, effektive Ladungstransferwiderstand fällt bei diesen Zellen also geringer aus als bei den Zellen mit niedriger Rate aus. Beim Kontaktwiderstand  $P_4$  scheint sowohl eine Raten- als auch Zyklen- bzw. Zeitabhängigkeit vorzuliegen, wobei die Zyklierung mit höherer Rate den Widerstand stärker ansteigen lässt. Vorstellbar wäre der Verlust des Anodenaktivmaterials vom Kupferableiter in Folge der merklichen Volumenausdehnung des Graphits. Zudem kann es hierdurch auch zu Kontaktverlust der Partikel untereinander in der Elektrode kommen. [Lin15] Eine stärkere und häufigere Ausdehnung verstärkt den Effekt. Betrachtet man die Entwicklung der Zellimpedanz im Abstand von 100 Zyklen der bei 60 °C und hoher Rate zyklisierten Zelle in Abbildung 4.82, so bestätigt dies auch die These der Kontaktwiderstandszunahme. Wie zu erkennen ist, nimmt der Kontaktwiderstand  $P_4$  kontinuierlich zu. Hingegen wächst sowohl der SEI-Widerstand  $P_1$  als auch der Ladungstransfer der Kathode  $P_2$  anfänglich deutlich an, erreicht dann aber schon nach 200 Zyklen annähernd den EoL-Wert. Die kontinuierliche Zyklierung führt zu keiner Zunahme in gleichem Maße.

Eine detaillierte Analyse aller Versuchsreihen und Zellen soll im Folgenden anhand quantifizierter Widerstandswerte auf Basis des in Abschnitt 4.1.2.6 vorgestellten Zellmodells erfolgen. Hierzu muss im ersten Schritt überprüft werden, ob die für den BoL-Zustand ermittelten Mikrostrukturparameter der Elektroden zur Verwendung im Modell noch gültig sind oder ob sich durch die Volumenänderung der Elektroden eine Veränderung ergeben hat. Analysiert wurde nach Beendigung der Messreihe die Zelle mit dem stärksten Kapazitätsverlust aus dem zyklischen Versuch 60 °C, hohe Rate. Die ermittelten Mikrostrukturparameter sind in Tabelle 4.25 mit den BoL-Werten verglichen. Wie man der Tabelle entnehmen kann, kommt es bei der Kathode zu einer Erhöhung der Porosität um 6 % und einer damit verbundenen geringeren Tortuosität. Durch die Volumenänderung des Aktivmaterials während der Zyklierung entstehen innerhalb der kugelförmigen NCA-Agglomerate Risse, die einerseits die aktive Oberfläche  $a_{am}$  erhöhen können und andererseits zu einem höheren Durchmesser (2D) bzw. Volumen (3D) führen. Durch diese neuen Leitungspfade können die Ionen im Elektrolyt den Porenraum besser durchqueren,

Parameter	Kathode		Anode	
	BoL	EoL	BoL	EoL
$\varepsilon_{AM}$	0,57	0,52	0,75	0,78
$\varepsilon_{Pore}$	0,26	0,32	0,25	0,22
$\tau_{Pore}$	4,29	2,99	4,17	3,54
$a_{AM}$	$0,73 \mu\text{m}^{-1}$	$0,88 \mu\text{m}^{-1}$	$0,31 \mu\text{m}^{-1}$	$0,30 \mu\text{m}^{-1}$
$\sigma_{ion,eff}$	$0,06 \cdot \sigma_{ion}$	$0,10 \cdot \sigma_{ion}$	$0,05 \cdot \sigma_{ion}$	$0,06 \cdot \sigma_{ion}$

**Tabelle 4.25:** Vergleich der Mikrostrukturparameter einer HE-Zelle im BoL-Zustand und im EoL-Zustand für den Versuch bei 60 °C und hoher Rate.

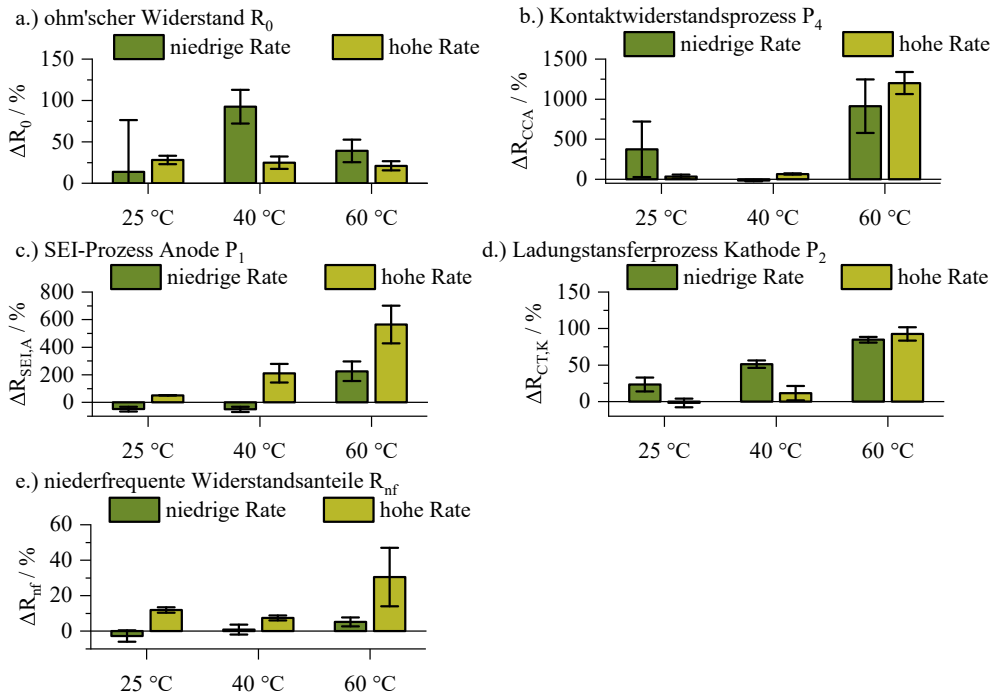
was zu einer um 30 % niedrigeren Tortuosität führt. Die effektive ionische Leitfähigkeit  $\sigma_{ion,eff}$  im Porenraum der Kathode steigt somit von  $0,06 \cdot \sigma_{ion}$  auf  $0,10 \cdot \sigma_{ion}$ . Dem gegenüber steht allerdings eine Abnahme der ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten. Durch die während der Alterung ablaufenden Nebenreaktionen kommt es zu einer kontinuierlichen Zersetzung des Elektrolyten, beispielsweise durch SEI-Bildung. Die Konzentration des Leitsalzes nimmt hierdurch ab, was die Verringerung der Leitfähigkeit zur Folge hat. Je nach stärker der Alterung kann das Leitsalz annähernd komplett aufgebraucht werden. Eine direkte Messung der Leitsalzkonzentration gealterter Zellen war im Rahmen der Arbeit nicht möglich, die Anstiege der ohm'schen Verluste gibt hierzu aber deutliche Hinweise. Nach [End14b] verringert sich die Leitfähigkeit um 20 % bei halber Leitsalzkonzentration bzw. um über 50 % bei verbleibenden 25 % Leitsalz. Die effektive ionische Leitfähigkeit nimmt somit ab. Diese beiden konkurrierenden Prozesse bestimmen also die effektive ionische Leitfähigkeit in der Kathode während der Alterung. Für die Modellierung spielen die doch beträchtlichen Änderungen der Mikrostruktur allerdings keine Rolle. Da die effektive elektronische Leitfähigkeit (Mittelwert 11,01 S/m) im besten Fall (Annahme: keine Änderung der Leitsalzkonzentration) um Faktor 100 größer ist, dominiert weiterhin der ionische Pfad das Kettenleiterverhalten. Die Änderung der effektiven ionischen Leitfähigkeit – im zuvor diskutierten Maße – hat nur eine sehr geringe Auswirkung auf die Fitergebnisse. Für die Modellierung der gealterten Kathoden wurden somit die BoL-Werte verwendet.

Ähnlich stellt sich dies bei der Anode dar. Die untersuchte, gealterte Anode weist wohl ebenso durch Volumenarbeit eine leicht erhöhte Porosität und folglich eine geringe Tortuosität auf. Die effektive ionische Leitfähigkeit  $\sigma_{ion,eff}$  ändert sich hierdurch allerdings nur von  $0,05 \cdot \sigma_{ion}$  auf  $0,06 \cdot \sigma_{ion}$ . Analog zur Kathode muss aber auch in diesem Fall eine Verringerung der ionischen Leitfähigkeit aufgrund Elektrolytzersetzung berücksichtigt werden, was der Verbesserung entgegenwirkt. Somit dominiert auch bei den gealterten Anoden der ionische Pfad weiterhin das Kettenleiterverhalten, die Modellierung der gealterten Anoden fand ebenso wie bei den Kathoden mit den BoL-Werten statt. Die Quantifizierung der Verlustanteile:

- ohm'scher Widerstand  $R_0$
- Kontaktwiderstand - Anode  $R_{CC,A}$
- SEI-Widerstand - Anode  $R_{SEI,A}$

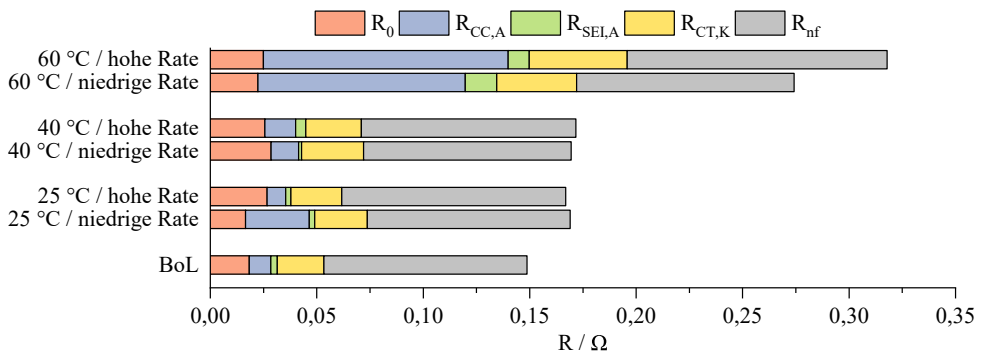
- Ladungstransferwiderstand - Kathode  $R_{CT,K}$
- niederfrequente Widerstandsanteile  $R_{nf}$

erfolgte wie in Abschnitt 4.1.2.6 vorgestellt. In Abbildung 4.83 ist die prozentuale Änderung der Widerstandsanteile jeder Versuchsreihe aufgeführt. Die Änderung wurde jeweils auf den BoL-Zustand der zugehörigen Zelle bezogen. Je Versuchsreihe ist der Mittelwert der beiden Zellen samt Abweichung dargestellt. Wie in den zuvor gezeigten Spektren schon zu sehen war, kam es vor allem für erhöhte Temperaturen zu einem Anstieg des Kontaktwiderstandes  $R_{CC,A}$ . Hierdurch änderte sich die Durchtrittsfrequenz an der Realachse hin zu höheren Frequenzen. Am Beispiel der Zelle aus dem Versuch 60 °C, hohe Rate ergab sich eine Änderung von 17,8 kHz im BoL-Zustand auf 38,6 kHz im EoL-Zustand. Hiermit ergibt sich auch ein nicht miteinander vergleichbarer ohm'scher Anteil im Spektrum. Dies ist in den Ergebnissen in a.) zu sehen. Die gezeigten Änderungen folgen keiner Systematik. Erschwerend kommt hinzu, dass gerade bei den bei 40 °C gealterten Zellen nur ein minimaler Anstieg des Kontaktwiderstandes  $R_{CC,A}$  zu erkennen war. Die Modellgenauigkeit ist in diesem Frequenzbereich aufgrund der wenigen Datenpunkte sehr beschränkt, so dass es auch zu einem gegenseitigen Übertrag der Widerstände von  $R_0$  und  $R_{CC,A}$  kommen kann. Erst bei deutlich ausgeprägten Widerstandsbeträgen, wie bei den bei 60 °C gealterten Zellen, kann der Kontaktwiderstand sicher quantifiziert werden. Eine belastbare Interpretation kann somit im Falle des  $R_0$  nicht und für den  $R_{CC,A}$  nur für die bei 60 °C gealterten Zellen erfolgen. Dabei kann abhängig der Rate eine Zunahme von über 900 % für die niedrige Rate und 1200 % für die hohe Rate festgestellt werden. Verantwortlich kann hierfür zum einen die Degradation des Binders in den Elektroden sein, die somit für Kontaktverlust der Partikel untereinander sorgt, zum anderen ein Verlust des Kontaktes der Elektrode durch die Volumenänderung der Graphit-Anode, welche bei höheren Belastungen stärker ausfällt. Die Zunahme des SEI-Widerstandes in c.) zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Rate und der Temperatur, wobei ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Degradationsmechanismen vorliegen muss. Betrachtet man die Ergebnisse der hohen Rate, so ist deutlich zu sehen, dass der SEI-Widerstand mit steigender Alterungstemperatur zunimmt. Zugleich zeigt sich aber bei der niedrigen Rate für 25 °C und 40 °C sogar eine geringfügige Abnahme. Hier entsteht durch die Volumenarbeit neue Oberfläche, welche durch Erhöhung der aktiven Oberfläche der Widerstandszunahme der SEI durch kontinuierliche Veränderung entgegenwirkt. Die Degradation des Ladungstransfers der Kathode in d.) zeigt ebenso ein Alterungsverhalten, was durch die Überlagerung mehrerer Effekte entstehen muss. So zeigt die hohe Rate für 25 °C und 40 °C die sogar geringere Zunahmen als die Alterung mit niedriger Rate. Auch hier kann die Schaffung von zusätzlicher Oberfläche durch Volumenausdehnung die Alterung des Ladungstransfers, aufgrund von Phasenumwandlung überlagern. Je nach Abhängigkeit von der Temperatur dominiert ein Effekt. In e.) ist abschließend die Veränderung der niederfrequenten Widerstandsanteile zu sehen. Diese fällt für alle Versuchsreihen sehr gering aus. Der Versuch bei 60 °C mit hoher Rate weist zwar eine deutliche Zunahme auf, allerdings mit einer großen Streuung. Generell scheinen die langsamen Verlustprozesse, wie die Festkörperdiffusion, nur einer geringen Alterung zu unterliegen. Die Zyklisierung mit hoher Rate scheint allerdings stärkeren Einfluss zu haben, ebenso ist eine leichte Zunahme bei höheren Temperaturen zu erkennen. Betrachtet man die Absolutwerte der ermittelten Widerstandsanteile,



**Abbildung 4.83:** Übersicht über die Veränderung der Widerstandsanteile der zyklisch gealterten HE-Zellen. Angegeben ist der Mittelwert der beiden Versuchszellen samt zugehöriger Abweichung. Zur Quantifizierung wurde das in Abschnitt 4.1.2.6 vorgestellte HE-Zellmodell im Charakterisierungs-SoC 40 % verwendet.

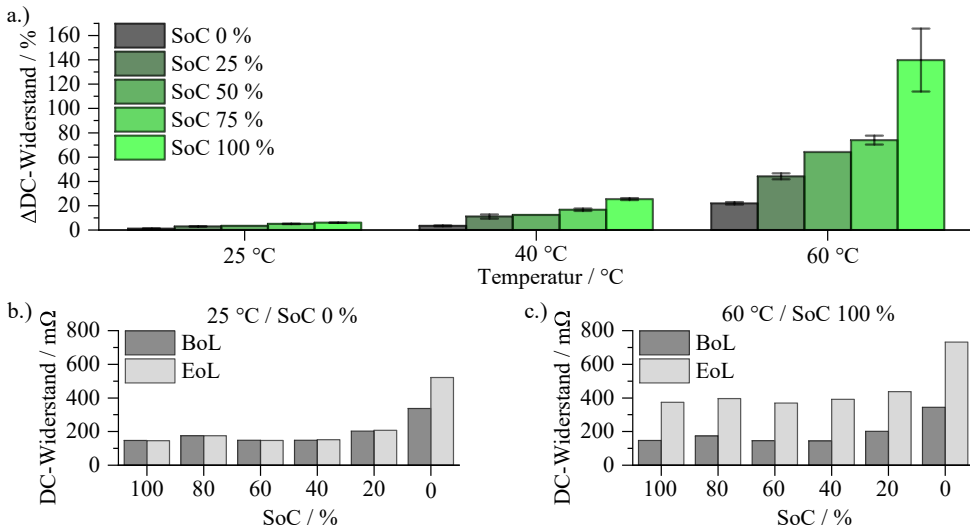
so ergibt sich das in Abbildung 4.84 zu sehende Ergebnis. Es ist jeweils der Mittelwert der beiden Zellen eines Versuchs zu sehen. Zum Vergleich ist der Mittelwert aller BoL-Zustände mit aufgeführt. Wie schon bei der Grundcharakterisierung der Zelle zu erkennen war, nehmen die niederfrequenten Widerstandsanteile  $R_{nf}$  eine dominierende Rolle beim Gesamtwiderstand ein. In Abhängigkeit von Temperatur und Zyklierrate kommt es aber zu Verschiebungen der Polarisationsanteile und einer Erhöhung des Gesamtwiderstands. Bei 25 °C hat die Zyklierung einen geringen Einfluss, bei 40 °C ebenso. Einzig der ohm'sche Widerstand  $R_0$  zeigt eine steigende Tendenz. Dem gegenüber zeigen die Versuche bei 60 °C in etwa eine Verdopplung des Gesamtwiderstands, der alleine auf die Zunahme der Polarisationsanteile zurückzuführen ist. So nimmt der Kontaktwiderstand mit einem Anteil von 7 % am BoL-DC-Widerstand auf 36 % für den EoL-Zustand zu. Hingegen nimmt der Anteil der niederfrequenten Verluste von 64 % auf 38 % ab. Dies hat natürlich direkt Einfluss auf das Spannungsverhalten bei Strombelastung. Durch den höheren Anteil schnell aufklingender Widerstandsanteile am Gesamtwiderstand, fällt bei den gealterten Zellen die Spannung im Entladefall zu Beginn wesentlich steiler ab. Die Betrachtung des reinen DC-Widerstands lässt diese Aussage nicht zu.



**Abbildung 4.84:** Übersicht über die Aufteilung des DC-Widerstands nach den einzelnen Verlustprozessen für den BoL-Zustand und für die EoL-Zustände aller zyklischer HE-Versuchsreihen. Gezeigt ist jeweils der Mittelwert beider Zellen eines Versuchs.

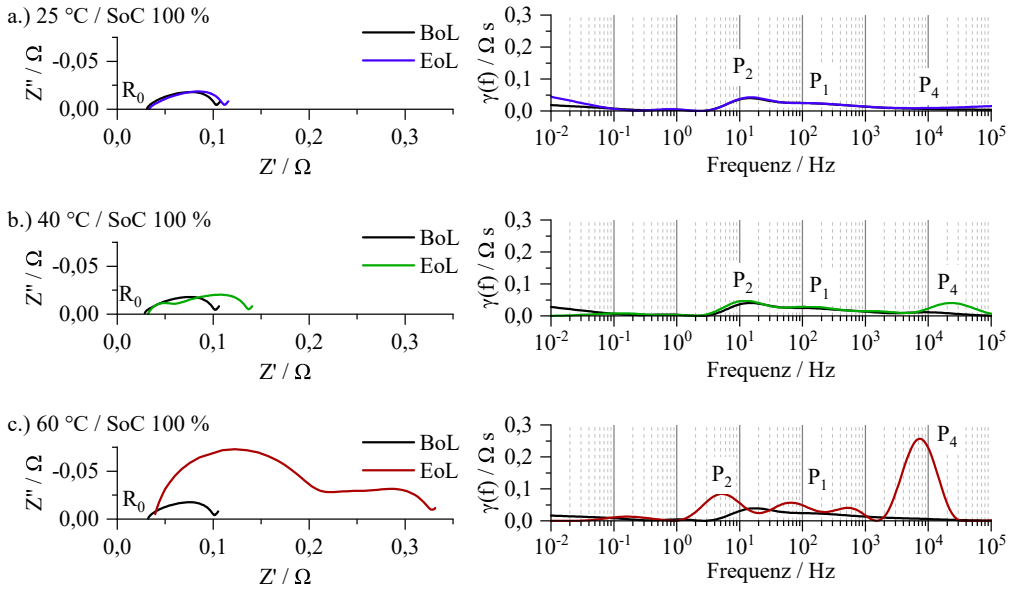
### 4.3.2.2. kalendarische Alterung

Abbildung 4.85 zeigt die Veränderung des DC-Widerstands der kalendarisch gealterten Zellen für den EoL-Zustand nach 15 Wochen. Basierend auf der Erkenntnis der Arbeitspunktverschiebung durch Lithium- und Aktivmasseverlust wurde auch hier der SoC 40 % für die Analyse verwendet. In a.) ist der Vergleich aller Versuchsreihen für diesen Arbeitspunkt gezeigt. Die Alterung des DC-Widerstands zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom SoC sowie von der Temperatur. Die geringste Zunahme ist für den SoC 0 % bei 25 °C mit etwas mehr als 1 % zu verzeichnen. Die stärkste Zunahme zeigt der Versuch bei 60 °C im Lager-SoC 100 % mit über 139 %. Abgesehen von diesem Versuch ist auch bei den kalendarischen Versuchsreihen eine hohe Reproduzierbarkeit der jeweiligen Einzelversuche gegeben. Die schon bei der Betrachtung des Kapazitätsverlustes festgestellte Gasbildung der Zellen bei 60 °C und SoC 100 % könnte auch hier die Ursache für die größere Streuung sein. Generell verstärkt ein höherer Lager-SoC sowie eine höhere Lagertemperatur die Widerstandszunahme. Die beiden detaillierten Beispiele in b.) und c.) zeigen zudem, dass es je nach Kapazitätsverlust und damit verbundener Kennlinienverschiebung sowie der Widerstandszunahme durch Alterungsmechanismen zu einer individuellen Widerstandsänderung über den SoC-Bereich kommt. Für die Zelle bei 25 °C und SoC 0 % ist nur im niedrigen Ladezustand eine deutliche Zunahme zu erkennen. Hingegen weist die 60 °C, SoC 100 % Zelle abhängig vom SoC eine unterschiedlich stark ausgeprägte Zunahme auf, welche von einer Verdopplung im SoC 0 % bis zu einer Zunahme von über 170 % im 40 % reicht. Für eine weitere Analyse der Innenwiderstandsveränderung sollen die aufgezeichneten Impedanzen untersucht werden. In Abbildung 4.86 ist der Vergleich der bei SoC 100 % gelagerten Zellen in den drei Temperaturniveaus zu sehen. Dargestellt ist in schwarz immer der BoL-Zustand und entsprechend der Temperatur farblich kodiert der zugehörige EoL-Zustand, was einer Lagerung von 15 Wochen entspricht. Für die Lagerung bei 25 °C ist nur eine sehr geringe Zunahme der Impedanz festzustellen, wobei hierfür nur der Polarisationswiderstand verantwortlich ist. Die zugehörige DRT lässt dies dem Kontaktwiderstand  $P_4$  zuordnen. Die Zelle, welche bei 40 °C

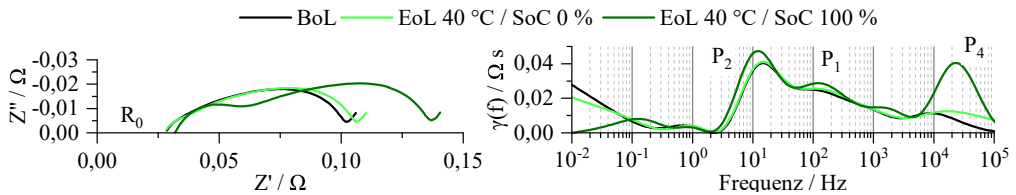


**Abbildung 4.85:** Änderung des DC-Widerstands der kalendarisch gealterten HE-Zellen im EoL-Zustand. In a.) ist die Übersicht über alle Versuchsreihen für den SoC 40% gezeigt, in b.) alle DC-Widerstände einer bei 25 °C im SoC 0% gealterten Zelle, in c.) alle DC-Widerstände einer bei 60 °C im SoC 100% gealterten Zelle.

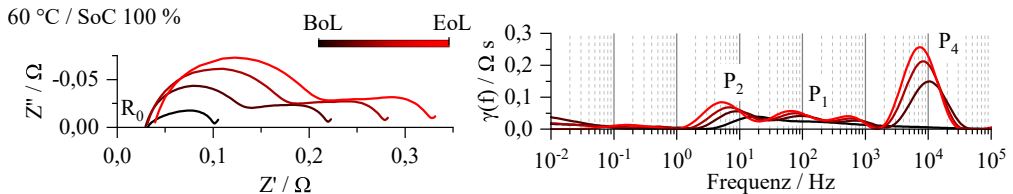
gelagert wurde, zeigt hingegen schon eine deutlichere Änderung ihrer Impedanz gegenüber dem BoL-Zustand. Zum einen ist eine geringe Erhöhung des ohm'schen Widerstands  $R_0$  zu erkennen, zum anderen kommt es auch zu einer nun stärker sichtbaren Zunahme des Kontaktwiderstands  $P_4$ . Zusätzlich ist eine geringe Degradation des Ladungstransferprozesses der Kathode  $P_2$  sichtbar. Bei 60 °C verstärken sich die zuvor erwähnten Widerstände weiterhin, wobei nun der Kontaktwiderstand die Zellimpedanz dominiert. Auch ist ein Anwachsen des SEI-Widerstandes  $P_1$  zu erkennen. Bei der kalendarischen Alterung im SoC 100% ist eine deutliche Degradation aller Prozesse in Abhängigkeit der Temperatur zu erkennen. Vergleicht man die Alterung bei 40 °C im SoC 100%, wie eben diskutiert, mit der Lagerung bei SoC 0%, so erkennt man die in Abbildung 4.87 gezeigten Unterschiede. Nach 15 Wochen in SoC 0% ist kaum eine Veränderung gegenüber BoL festzustellen. Einzig eine leichte Erhöhung des Kontaktwiderstandes  $P_4$  ist sichtbar. So ist neben der Temperaturabhängigkeit der Degradation der Einzelprozesse auch eine SoC-Abhängigkeit zu erkennen. Vor allem der Kontaktwiderstand zeigt für den Lager-SoC 100% eine gravierende Zunahme gegenüber dem Lager-SoC 0%. Betrachtet man die Entwicklung der Zellimpedanz über die Lagerung von 15 Wochen für den Versuch bei 60 °C und Lager-SoC 100% in Abbildung 4.88, so lässt sich erkennen, dass der SEI-Widerstand  $P_1$  und der Ladungstransfer der Kathode  $P_2$  ein kontinuierliches Anwachsen aufweist. Hingegen kommt es beim Kontaktwiderstand  $P_4$  in den ersten 5 Wochen zu einer sehr starken Zunahme, wonach der Widerstand zwar weiter anwächst, aber nicht mehr in diesem starken Maße. Über die zeitliche Veränderung des  $R_0$  kann aufgrund der veränderlichen Einflüsse der Induktivität alleine aus den Nyquist-Diagramm keine Aussage getroffen werden. Auch hier soll basierend auf dem HE-Zellmodell im Folgenden eine Quantifizierung der Verlustanteile aller Versuchsreihen vorgenommen werden. Wie bei den



**Abbildung 4.86:** Vergleich der BoL- und EoL- EIS-Spektren und DRTs der kalendarisch gealterten HE-Zellen der Versuchsreihen: a.) 25 °C / Lager-SoC 100 %, b.) 40 °C / Lager-SoC 100 %, c.) 60 °C / Lager-SoC 100 % jeweils im SoC 40 %.



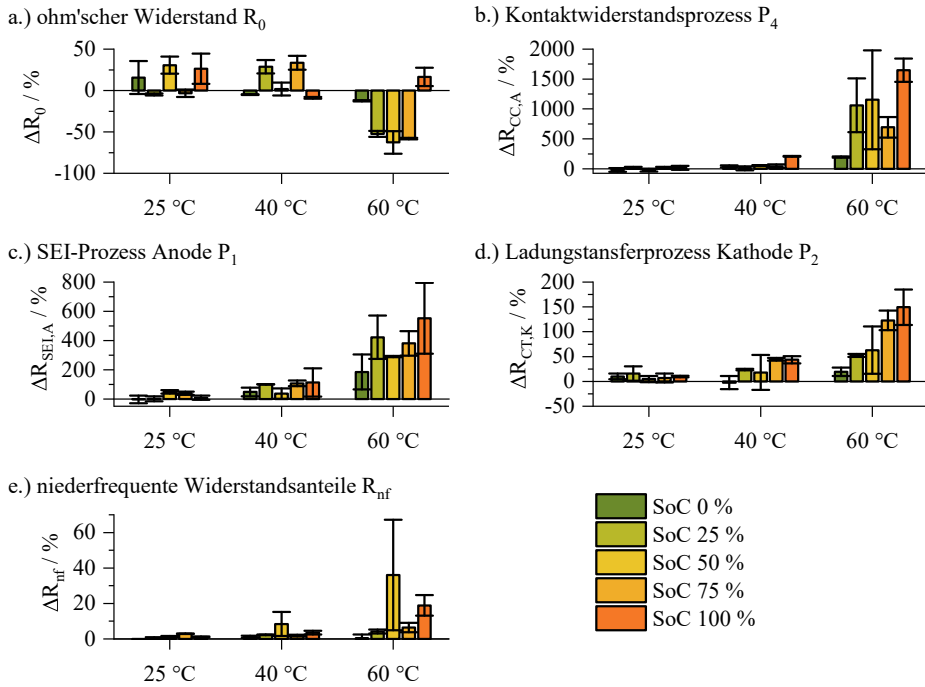
**Abbildung 4.87:** Vergleich der BoL- und EoL- EIS-Spektren und DRTs der kalendarisch gealterten HE-Zellen der Versuchsreihen 40 °C / Lager-SoC 0 % und 40 °C / Lager-SoC 100 % jeweils im SoC 40 %.



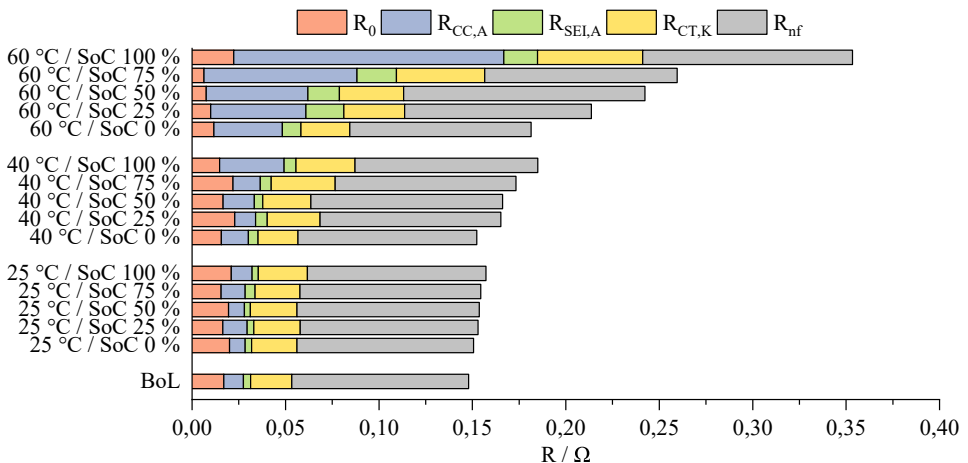
**Abbildung 4.88:** Entwicklung der HE-Impedanz der Versuchsreihe 60 °C / Lager-SoC 100 % vom BoL- zum EoL-Zustand mit Charakterisierungsschritten von 5 Wochen im SoC 40 %. Links im Nyquist-Diagramm, rechts die zugehörigen DRTs.



zyklisch gealterten Zellen wurden auch hier BoL-Mikrostrukturparameter zur Modellierung verwendet. Die Widerstandsänderung der einzelnen Verlustprozesse ist in Abbildung 4.89 dargestellt. Zusätzlich zu den zuvor vorgestellten Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Veränderung des ohm'schen Widerstandes und des Kontaktwiderstandes kommt hinzu, dass ein Teil der Zellen der kalendarischen Versuchsreihe im BoL-Zustand noch mit alten Kupferblockkontaktierungen vermessen wurden. Die Auswirkungen dieser Kontaktierungseinheiten wurde schon bei der Serienstreuung der Impedanz der Zellen diskutiert. Sicher interpretierbar sind wiederum nur die Veränderungen des Kontaktwiderstandes  $R_{CCA}$  bei hohen Temperaturen. Hier zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit vom Lager-SoC. So kommt es bei 60 °C zwar schon bei der Lagerung im SoC 0 % zu einer Zunahme von rund 200 %, jedoch steigt der Widerstand bei Lagerung im SoC 100 % auf über 1600 %. Hohe Zellspannungen scheinen den verursachenden Alterungsmechanismus zu verstärken. Möglich wäre beispielsweise die Zersetzung des Binder womit ein Kontaktverlust einhergeht. Dieser Effekt läuft bei hohen Zellspannungen verstärkt ab. Betrachtet man die Änderung des SEI-Widerstandes  $R_{SEI,A}$  in b.), so zeigt sich auch hier eine starke Temperaturabhängigkeit. Bei hohen Temperaturen kommt es zu einer veränderten Zusammensetzung der SEI. Dies korreliert auch mit dem erhöhten Verlust von aktivem Lithium. Die sich verändernde SEI besitzt im Vergleich zu 25 °C einen höheren Widerstand. Zudem ist eine Abhängigkeit vom Lager-SoC zu erkennen. Hier zeigen vor allem die Lager-SoCs 25 % und 75 % erhöhte Werte. Dies korreliert sehr gut mit der Position der Graphitstufen in der OCV-Kennlinie, was bedeutet, dass eine Lagerung an diesen Stellen die Veränderung bzw. Neu- und Umbildung verstärkt. Der Ladungstransfer der Kathode zeigt ebenso eine Temperatur- und SoC-Abhängigkeit, wobei dabei generell höhere Lager-SoCs mit dem Maximum bei 100 % schädlicher sind. Die Änderung der niederfrequenten Widerstandsanteile fällt, wie bei den zyklisch gealterten Zellen, sehr gering aus und nimmt mit steigender Temperatur leicht zu. Ein Maximum ist zum einen wieder bei SoC 100 % zu erkennen, d.h. hohe Zellspannungen verursachen eine stärkere Schädigung, zum anderen zeigt sich auch bei dem Lager-SoC von 50 % ein Maximum. Betrachtet man die OCV-Kennlinie, so ist an dieser Stelle ein ausgeprägtes Spannungsplateau vorhanden, was der Kathode zugeordnet werden kann. In [Tat14] konnte gezeigt werden, dass hier das Aktivitätsmaximum der LCO-Phase der Blend-Kathode liegt. Die Lagerung der Zelle in diesem Zustand könnte für eine verstärkte Alterung der Festkörperdiffusion im LCO verantwortlich sein. Die Mittelwerte der quantifizierten Widerstandswerte sind für die jeweiligen Versuchsreihen im Vergleich zum BoL-Zustand in Abbildung 4.90 dargestellt. Die Zunahme des Widerstandes ist neben einem Anstieg des Ladungstransfers der Kathode  $R_{CT,K}$  hauptsächlich auf den Anstieg des Kontaktwiderstandes  $R_{CCA}$  zuzuführen. Aufgrund der identischen Abhängigkeit von Lager-SoC und Temperatur verstärkt sich die Zunahme des DC-Widerstandes entsprechend stark. Zudem ergibt sich hierdurch eine Verschiebung der Anteile. Nahmen die niederfrequenten Verlustanteile im BoL-Zustand noch 64 % am DC-Widerstand ein, so sind es im EoL-Zustand beim Versuch 60 °C, Lager-SoC 100 % nur noch 32 %, also die Hälfte. Hingegen ist der Kontaktwiderstand von 7 % auf 41 % angewachsen. Die Zuwächse der restlichen Widerstandsanteile spielen lediglich eine untergeordnete Rolle.



**Abbildung 4.89:** Übersicht über die Veränderung der Widerstandsanteile der kalendarisch gealterten HE-Zellen. Angegeben ist der Mittelwert der beiden Versuchszellen samt zugehöriger Abweichung. Zur Quantifizierung wurde das in Abschnitt 4.1.2.6 vorgestellte HE-Zellmodell im Charakterisierungs-SoC 40 % verwendet.



**Abbildung 4.90:** Übersicht über die Aufteilung des DC-Widerstands nach den einzelnen Verlustprozessen für den BoL-Zustand und für die EoL-Zustände aller kalendarischer HE-Versuchsreihen. Gezeigt ist jeweils der Mittelwert beider Zellen eines Versuchs.

### 4.3.2.3. Zusammenfassung Widerstandsveränderung

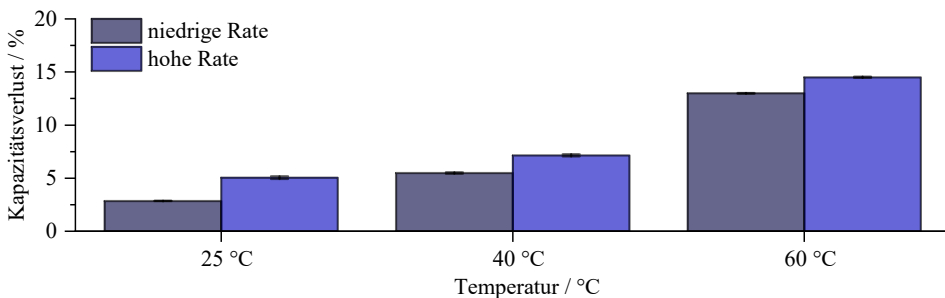
Vergleicht man die Ergebnisse der zyklischen und kalendarischen Alterung miteinander, so nimmt der Innenwiderstand in beiden Fällen für höhere Temperaturen stärker zu. Bei der zyklischen Alterung verursacht die stärkere Belastung eine höhere Degradation, bei der kalendarischen Alterung sind es höhere Lager-SoCs. Den stärksten Anstieg des DC-Widerstandes weist sogar die bei 60 °C im Lager-SoC 100 % gealterte Zelle auf. Die detaillierte Analyse des DC-Widerstandes erfolgte mittels Impedanzuntersuchungen und der Quantifizierung der Verlustprozesse mit dem zuvor vorgestellten HE-Zellmodell. Die Mikrostrukturanalyse einer gealterten Zelle aus dem Versuch 60 °C und hohe Rate zeigt, dass es nur sehr geringfügige Änderungen der Elektrodenmikrostrukturen im Zuge der Alterung gab. Für die Quantifizierung wurde somit in beiden Fällen auf die BoL-Parameter zurückgegriffen. Ein Vergleich der quantifizierten Werte und deren Anteil am DC-Widerstand ist in Abbildung 4.91 zu sehen. In a.) sind die Absolutwerte dargestellt, in b.) der zugehörige prozentuale Anteil am DC-Widerstand. Als Vergleich wurden für die kalendarischen Versuche jeweils die Ergebnisse des Lager-SoCs 50 % dargestellt. Der SoC 50 % entspricht dem mittleren SoC der zyklisierten Zellen, welche über den gesamten SoC-Bereich geladen und entladen wurden. Wie man erkennen kann, fällt der Unterschied zwischen den Ergebnissen der kalendarischen Alterung und zyklischen Alterung im jeweiligen Temperaturniveau gering aus. Geht man bei der zyklischen Alterung von einer Überlagerung kalendarischer Effekte und rein zyklischen Alterungsmechanismen aus, so dominieren bei dieser Zelle eindeutig die kalendarischen Effekte. Vor allem bei 25 °C und 40 °C sind die Unterschiede zwischen kalendarisch und zyklischer Alterung sehr gering. Die erhöhte Strombelastung verstärkt den Effekt der rein zyklischen Alterung in geringem Maße. Eine Zunahme konnte für alle Widerstandsanteile bei allen Versuchsreihen beobachtet werden. Dominierend ist hierbei jedoch die Zunahme des Kontaktwiderstands  $R_{CC,A}$ , der in Verbindung mit der Veränderung des ohm'schen Widerstandes  $R_0$  betrachtet werden muss. Aufgrund der starken Veränderungen der Impedanzspektren im hochfrequenten Bereich war keine zuverlässige Trennung der beiden Verlustprozesse bei der Modellierung möglich. Wie man erkennen kann, nimmt die Summe dieser beiden Widerstände für die zyklisch gealterten Zellen stärker als bei der kalendarischen Alterung zu. So kann es neben der Binderzersetzung im kalendarischen Fall durch die zusätzliche Volumenarbeit der Anode während des Zyklierens zu weiterem Kontaktverlust des Aktivmaterials zum Ableiter oder untereinander kommen. Der SEI-Widerstand  $R_{SEI,A}$  steigt bei allen Versuchen an, wobei bei den zyklisch gealterten Zellen mit niedriger Rate der Anstieg geringer als bei der kalendarischen Alterung ausfällt. Hier kommt es neben der Änderung der SEI-Zusammensetzung und dem Anwachsen der SEI, womit eine Widerstandserhöhung verbunden ist, durch die Volumenarbeit des Graphits zur Schaffung von neuer aktiver Oberfläche, wodurch der effektive SEI-Widerstand abnimmt. Je nach Stärke des jeweiligen Mechanismus kommt es zu einem stärker oder schwächeren Anwachsen des SEI-Widerstandes. Der Ladungstransfer der Kathode  $R_{CT,K}$  wächst in gleichem Maße wie der DC-Widerstand an und nimmt hieran einen Anteil von circa 15 % bei allen Alterungsversuchen ein. Der Anstieg des  $R_{CT,K}$  ist vor allem bei der kalendarischen Alterung in hohen Ladezuständen und hohen Temperaturen am stärksten. Diese Randbedingungen sorgen für eine Verstärkung der Nebenreaktionen an der Kathode mit verbundener Deckschichtbildung. Während des Zyklierens

befinden sich die Zellen nie dauerhaft in hohen Ladezuständen, weshalb der Prozess vermindert abläuft. Die Zunahme der niederfrequenten Widerstandsanteile  $R_{nf}$  fällt für den Großteil der Alterungsversuche sehr gering aus. Erhöhte Werte sind zum einen bei den zyklisch gealterten Zellen für die Versuche mit hoher Rate feststellbar. Ursache könnte hierfür die in Folge der Elektrolytzersetzung schlecht werdende Elektrolytdiffusion sein. Vorstellbar wäre auch eine Störung der Diffusionspfade im Aktivmaterial aufgrund stärkerer mechanischer Belastungen durch die Volumenarbeit der jeweiligen Elektrode. Zum anderen sind bei der kalendarischen Alterung im Lager-SoC 50 % erhöhte Widerstandswerte festzustellen. In diesem SoC-Bereich liegt das ausgeprägte Spannungsplateau der Kathode, welche der LCO-Phase zugeordnet werden kann. Es liegt somit nahe, dass es durch die Lagerung der Zellen in diesem Betriebspunkt zu einer Degradation der Festkörperdiffusion in der LCO-Phase kommt. Für alle Alterungsversuche zeigt sich zudem, dass es durch den Anstieg der schnellen Verlustprozesse zu einem veränderten DC-Verhalten der Zellen bei Belastung kommt. Der Spannungsabfall in den ersten Sekunden ist im gealterten Zustand wesentlich stärker ausgeprägt, erst hiernach klingen die niederfrequenten Verlustanteile auf. Es ändert sich also nicht nur die Höhe des Spannungseinbruchs im Zuge der Widerstandserhöhung, sondern auch deren Ausprägung.

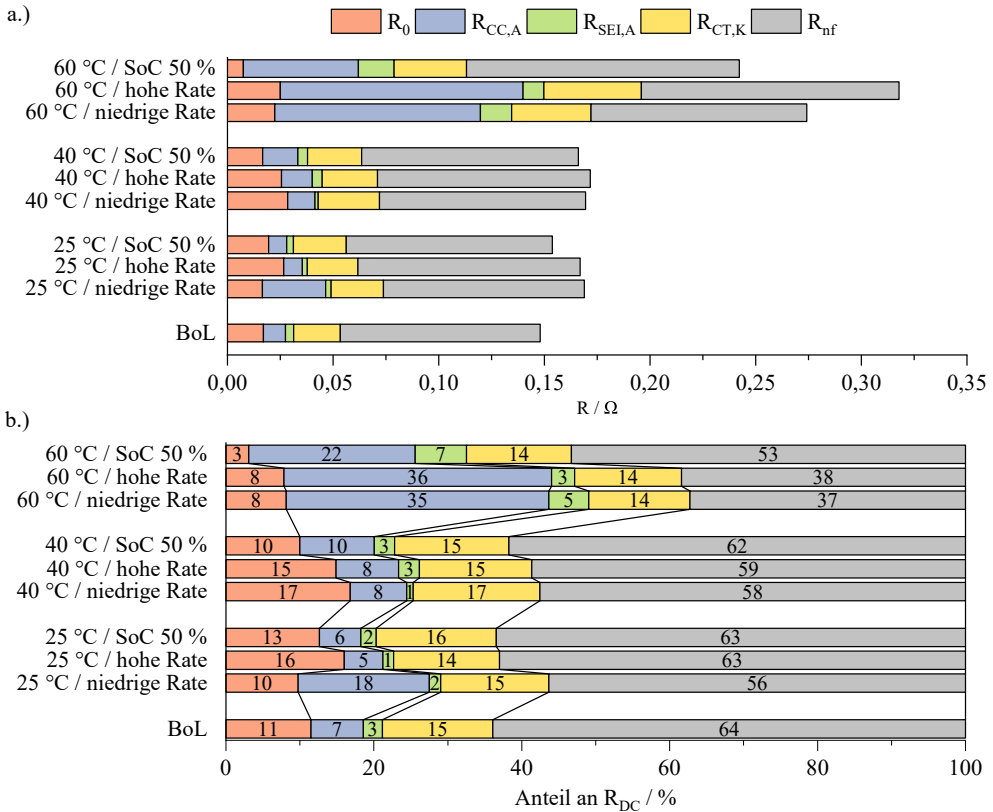
## 4.4. End of Life-Charakterisierung Hochleistungszelle

### 4.4.1. Kapazitätsverlust

#### 4.4.1.1. Zyklische Alterung



**Abbildung 4.92:** Kapazitätsverlust der zyklisch gealterten HL-Zellen nach 500 Zyklen für die niedrige Rate und 1000 Zyklen für die hohe Rate in Abhängigkeit und Temperatur. Angegeben ist der Mittelwert beider Versuchszellen mit Streuung



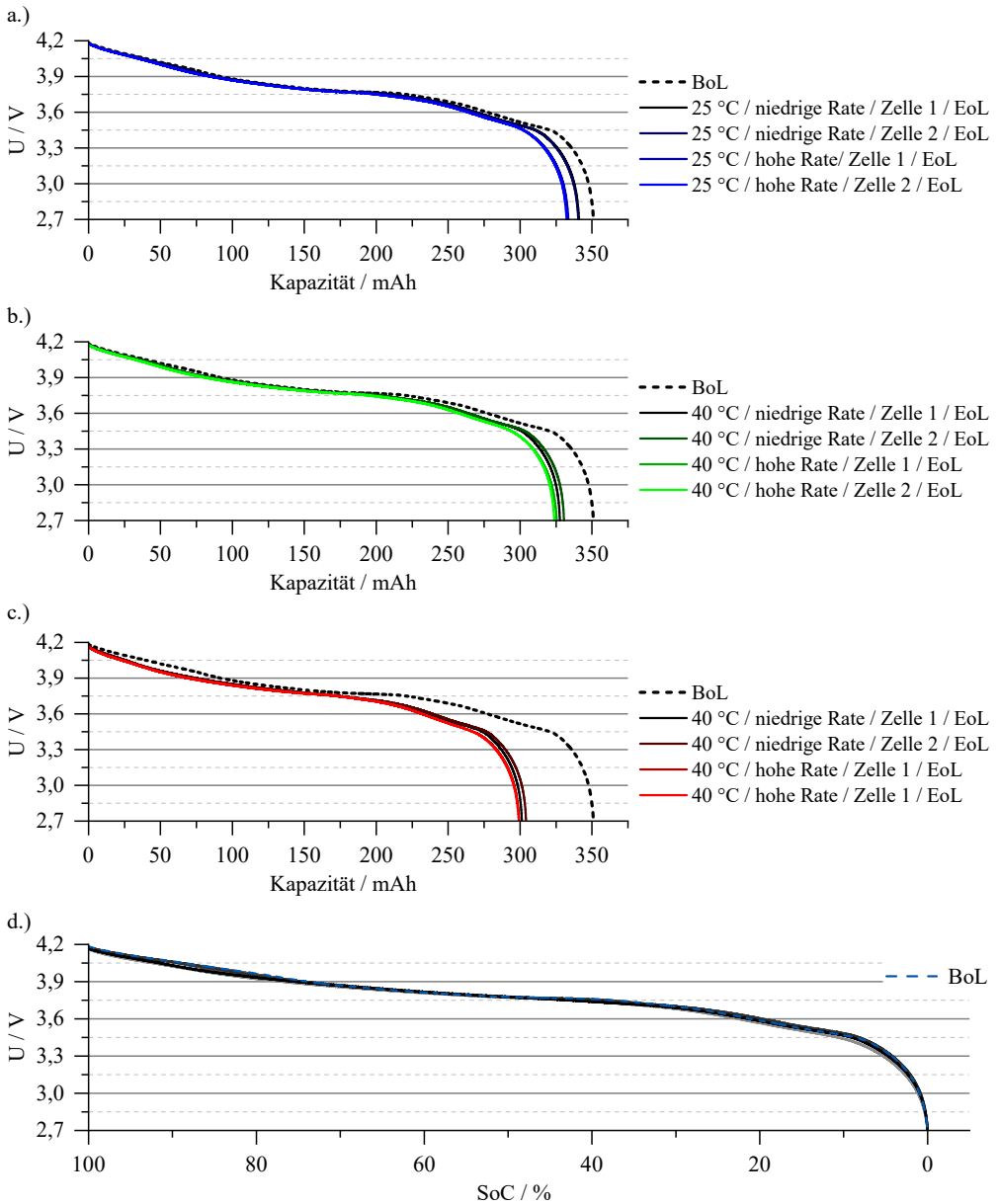
**Abbildung 4.91:** Übersicht über die quantifizierten Widerstandsanteile der gealterten HE-Zellen. Verglichen sind die zyklisch gealterten Zellen mit den kalendarisch bei Lager-SoC 50 % gealterten Zellen. In a.) sind die Absolutwerte zu sehen, in b.) der Anteil am jeweiligen DC-Widerstand.

Der Kapazitätsverlust der zyklisch belasteten HL-Zellen ist in Abbildung 4.92 zu sehen. Die Zellen, welche mit der niedrigen Rate belastet wurden, durchliefen 500 Zyklen, bei der hohen Rate waren es in der gleichen Zeit 1000 Zyklen. Die Abbildung zeigt den Mittelwert beider Zellen einer Versuchsreihe sowie die Abweichung. Der Kapazitätsverlust reicht von etwa 3 % für die niedrige Rate bei 25 °C bis zu knapp 15 % für die hohe Rate bei 60 °C. In Tabelle 4.26 sind die Werte aller Zellen im EoL-Zustand nochmals aufgeführt. Wie man erkennen kann liegt eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Versuche entsprechend der sehr niedrigen Abweichungen der jeweils beiden Zellen eines Versuchs vor. Die gezeigten Kapazitätsverluste weisen zum einen eine sichtbare Abhängigkeit von der Belastungsstärke auf, zum anderen eine deutliche Abhängigkeit von der Betriebstemperatur der Zelle. Die doppelte Stromstärke wirkt sich am deutlichsten bei 25 °C aus, hier bewirkt es annähernd eine Verdopplung des Kapazitätsverlustes. Bei einer Temperatur von 40 °C nimmt diese Abhängigkeit ab, bei 60 °C beträgt der Unterschied nur noch etwas mehr als 10 %. Gegenüber 25 °C fallen die Verluste bei 60 °C um den Faktor 3 (niedrige

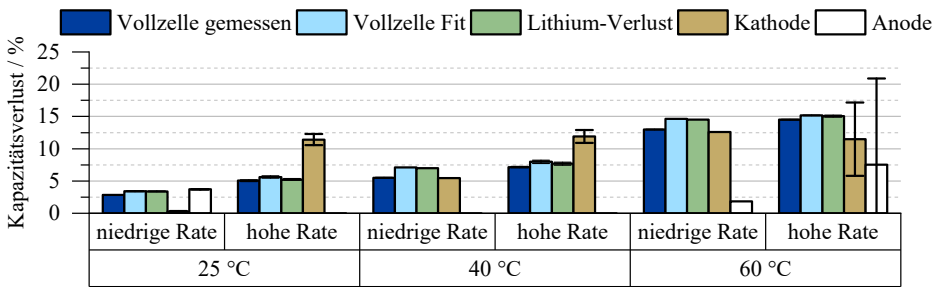
Temperatur / °C	Rate	Verlust / %		Mittelwert / %	Abweichung / %
		Zelle 1	Zelle 2		
25	niedrige Rate	2,85	2,87	2,86	0,01
25	hohe Rate	5,17	4,92	5,05	0,13
40	niedrige Rate	5,41	5,56	5,49	0,08
40	hohe Rate	7,25	7,05	7,15	0,10
60	niedrige Rate	12,96	13,03	12,99	0,04
60	hohe Rate	14,44	14,56	14,50	0,06

**Tabelle 4.26:** Übersicht über den Kapazitätsverlust der zyklisch gealterten HL-Zellen.

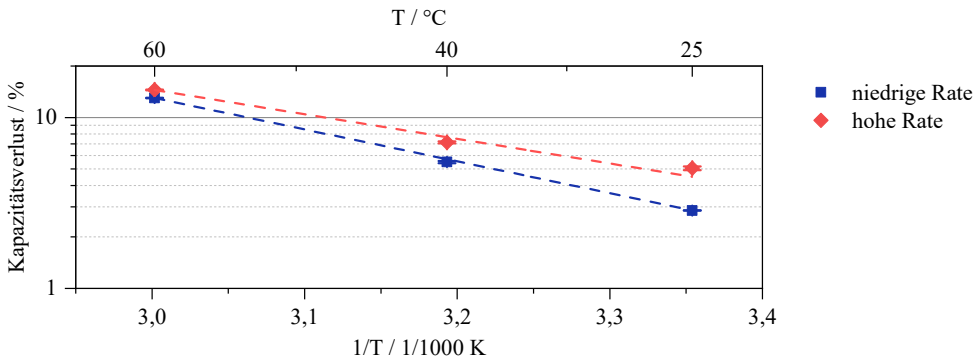
Rate) bzw. 4 (hohe Rate) stärker aus. Betrachtet man die C/40-Kennlinien der gealterten Zellen in Abbildung 4.93, so ist zu erkennen, dass neben dem zuvor diskutierten Kapazitätsverlust unabhängig von der Betriebstemperatur keine signifikante Kennlinienformveränderung auftritt. Einzig bei 60 °C sind leichte Überspannungseffekte durch eine etwas geringere Zellspannung zu erkennen. Die typischen Stufen sind aber weiterhin, wenn auch in leicht abgeschwächter Form, auch im EoL-Zustand zu erkennen. Dies ermöglicht – wie bei den HE-Zellen – die Anwendung des Kennlinienfitverfahrens und die Identifikation des dominierenden Kapazitätsverlustmechanismus. Abbildung 4.94 zeigt die zugehörigen Ergebnisse. Der aus dem Fit ermittelte Kapazitätsverlust der Vollzelle stimmt im Rahmen der Fitgenauigkeit weitgehend mit den gemessenen Verlusten überein. Zudem ist zu erkennen, dass der Lithiumverlust, wie auch schon bei den HE-Zellen, den Kapazitätsverlust der Vollzelle verursacht. Die ermittelten Kapazitätsverluste in den Elektroden sind nur bedingt belastbar, was sich durch die große Streuung und den teilweisen, nicht physikalisch sinnhaften Verlauf zeigt. Der Lithiumverlust kann im Fit sehr gut durch die Verschiebung der Anodenkennlinien im EoL-Zustand gegenüber dem BoL-Zustand ermittelt werden. Hierzu dient der in der DVA in Abbildung 4.35 gezeigte Bereich *V* der Anode, welcher dem steilen Anstieg der Anodenkennlinie entspricht und in allen Alterungszuständen weiterhin deutlich vorhanden ist. Zur Bestimmung der Elektrodenverluste müssen allerdings mindestens zwei signifikante Bereiche je Elektroden sicher identifizierbar sein. Aufgrund des Lithiumverlustes kommt es aber zu einer Verschiebung der Kennlinien gegeneinander und so beispielsweise zur Überlagerung der Bereiche *I* der Kathode und *II* der Anode im EoL-Zustand. Zudem sind die Peaks im gealterten Zustand weit weniger deutlich ausgeprägt. Die Stauchung der Kennlinien, welche den Aktivmasseverlust der Elektroden darstellt, kann somit nicht mehr eindeutig ermittelt werden. Eine Limitierung der Vollzellkapazität durch eine oder beide Elektroden kann aber ausgeschlossen werden, da es dann zu einer deutlichen Kennlinienformänderung kommen würde. Bei den betrachteten Zellen ist also der Lithiumverlust als dominierender Mechanismus für die Abnahme der Vollzellkapazität verantwortlich. Trägt man den Kapazitätsverlust über der Temperatur für beide Stromraten auf, so lässt sich das Verhalten im Vergleich zur HE-Zelle deutlich besser mit einem Arrhenius-Ansatz – wie in Abbildung 4.95 zu sehen – beschreiben. Dennoch gibt es gerade bei der hohen Rate von 40 °C auf 60 °C eine stärkere Zunahme. Auch hier scheint es zwei Kapazitätsverlustmechanismen zu geben, die abhängig von der Temperatur



**Abbildung 4.93:** Vergleich der C/40-Kennlinien BoL-EoL der zyklisch gealterten HL-Zellen. Die Kennlinien sind nach Temperatur a.) 25 °C, b.) 40 °C und c.) 60 °C gruppiert. In d.) sind alle Kennlinien normiert auf den SoC dargestellt, hier sind Formänderungen der Kennlinien besser sichtbar.



**Abbildung 4.94:** Ergebnisse des Kennlinienfits der zyklisch gealterten HL-Zellen. Zusehen ist der Mittelwert beider Versuchszellen mit zugehöriger Streuung. Bei allen Versuchen dominiert der Lithiumverlust den Vollzellkapazitätsverlust. Trotz deutlichem Aktivmassenverlust begrenzen die Elektrodenkapazitäten nicht die Vollzellkapazität und haben somit noch keinen Einfluss.



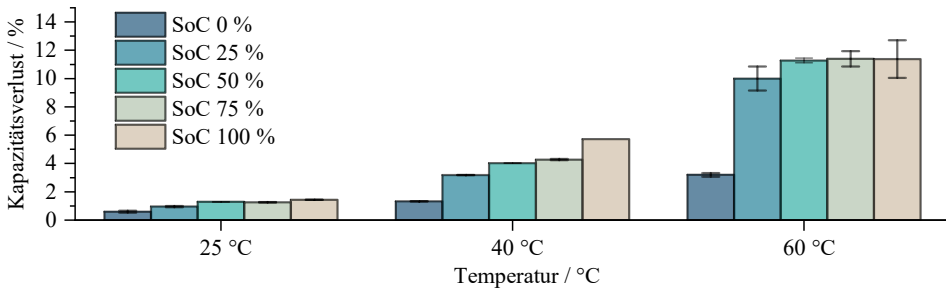
**Abbildung 4.95:** Kapazitätsverlust der zyklisch gealterten HL-Zellen über der Versuchstemperatur aufgetragen. Die gestrichelte Linie zeigt einen Arrhenius-Fit an die Messdaten von 25 °C bis 60 °C. Die durchgezogenen Linien zeigen die abschnittsweise Betrachtung.

unterschiedlich starken Einfluss haben. Bei der niedrigen Stromrate scheint nur ein Effekt dominierend zu sein, hier sind über die drei Temperaturstufen keine Unterschiede in der Rate zu erkennen. Die Aktivierungsenergie für die niedrige Rate ergibt sich zu  $-0,37$  eV, für die hohe Rate im Mittel zu  $-0,29$  eV.

#### 4.4.1.2. Kalendarische Alterung

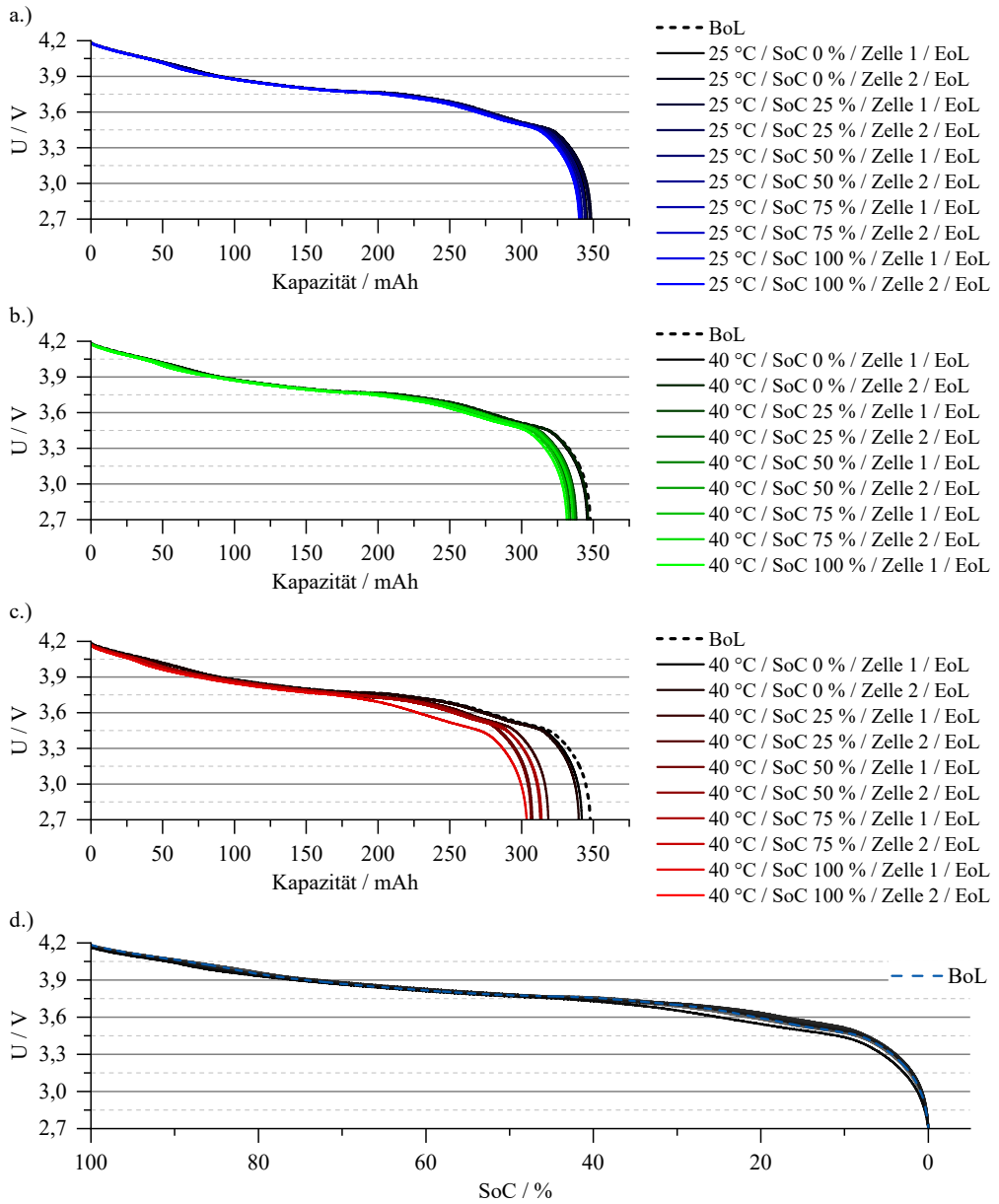
Der Kapazitätsverlust der kalendarisch über 15 Wochen gealterten Zellen ist in Abbildung 4.96 in Abhängigkeit des Lager-SoCs und der Lagertemperatur dargestellt. Der geringste Verlust tritt bei SoC 0% bei 25 °C mit 0,60% im Mittel auf, der größte Verlust bei 60 °C für die SoCs 75% und 100% mit 11,40% bzw. 11,38% im Mittel. Zu erkennen ist zum einen eine deutliche Abhängigkeit vom Lager-SoC wobei hohe SoCs einen stärkeren Kapazitätsverlust





**Abbildung 4.96:** Kapazitätsverlust der kalendarisch gealterten HL-Zellen nach 15 Wochen in Abhängigkeit des Lager-SoCs und der Temperatur. Angegeben ist der Mittelwert beider Versuchszellen mit Streuung.

verursachen. Zum anderen verstärken höhere Temperaturen den Verlust. Die Werte aller Zellen sind in Tabelle 4.27 aufgeführt. Generell ist eine sehr hohe Reproduzierbarkeit aller Versuche gegeben. Nur bei den 60 °C gelagerten Zellen kam es zu leicht höheren Abweichungen. Dies zeigt sich auch in den C/40-Kennlinien der Zellen im EoL-Zustand. In Abbildung 4.97 sind diese mit dem BoL-Zustand verglichen. Wie schon bei den kalendarisch gealterten HE-Zellen kommt es auch bei den HL-Zellen zu keiner sichtbaren Änderung der Kennlinienform. Nur die Kennlinien der bei 60 °C und hohen SoCs gelagerten Zellen zeigen sichtbare Überspannungseinflüsse. Hier muss es also zusätzlich zu starken Änderungen des Innenwiderstandes gekommen sein. Die Ergebnisse des durchgeführten Kennlinienfits sind in Abbildung 4.98 aufgeführt. Die Analyse der Aktivmasseverluste der Einzelelektroden gelingt bei den kalendarisch gealterten Zellen besser, wobei auch hier bei der Anode sowie bei den Zellen der Lagertemperatur 60 °C größere Streuungen sichtbar sind. Wie zu erkennen ist, dominiert auch bei diesem Alterungsversuch der Lithiumverlust den Vollzellkapazitätsverlust. Der Aktivmassenverlust der Anode bzw. Kathode ist bei ausgewählten Versuchspunkten zwar deutlich ausgeprägt, dennoch sind die Elektrodenkapazitäten in allen Versuchen größer als die Vollzellkapazität. Es kommt also bei den untersuchten Zellen immer aufgrund des Verlustes von aktivem Lithium zum gemessenen Vollzellkapazitätsverlust. Während der Lagerung laufen also Nebenreaktionen in der Zelle ab, welche kontinuierlich Lithium verbrauchen. Verstärkt werden diese Reaktionen durch hohe Lager-SoCs sowie erhöhte Temperaturen. Zusätzlich lässt sich feststellen, dass der Aktivmasseverlust der Kathode für höhere SoCs ansteigt und mit zunehmender Temperatur wächst. Eine Inaktivierung des Kathodenaktivmaterials muss hierbei stattfinden. Hingegen zeigt die Anode ihre größten Verluste (im Rahmen der Fitgenauigkeit) bei niedrigen SoCs, d.h. bei maximaler Delithiierung. Bei SoC 100 %, d.h. im maximal lithiierten Zustand, ist bei allen Temperaturen kein oder nur ein sehr geringer Aktivmassenverlust feststellbar. Betrachtet man den Vollzellkapazitätsverlust über die Lagertemperatur in Abbildung 4.99, so gelingt – abgesehen von SoC 100 % – der Arrhenius-Fit für alle SoCs mit ausreichender Güte. Die berechneten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 4.28 aufgelistet. Für die mittleren SoCs liegt eine Aktivierungsenergie um 0,5 bis 0,6 eV vor. Dies lässt den Schluss zu, dass bei der Lagerung in diesen Zuständen der gleiche Alterungseffekt für den Kapazitätsverlust verantwortlich ist und die Menge an verlorenem Lithium nur mit dem SoC



**Abbildung 4.97:** Vergleich der C/40-Kennlinien BoL-EoL der kalendarisch gealterten HL-Zellen. Die Kennlinien sind nach Temperatur a.) 25 °C, b.) 40 °C und c.) 60 °C gruppiert. In d.) sind alle Kennlinien normiert auf den SoC dargestellt, hier sind Formänderungen der Kennlinien besser sichtbar.

Temperatur / °C	SoC / %	Verlust / %		Mittelwert / %	Abweichung / %
		Zelle 1	Zelle 2		
25	0	0,67	0,53	0,60	0,07
25	25	1,00	0,91	0,96	0,05
25	50	1,29	1,28	1,29	0,01
25	75	1,27	1,23	1,25	0,02
25	100	1,43	1,43	1,43	0,00
40	0	1,34	1,32	1,33	0,01
40	25	3,18	3,19	3,18	0,01
40	50	4,04	4,01	4,02	0,02
40	75	4,32	4,24	4,28	0,04
40	100	5,73	-	5,73	-
60	0	3,07	3,33	3,20	0,13
60	25	9,15	10,87	10,00	0,87
60	50	11,44	11,11	11,27	0,17
60	75	10,87	11,93	11,40	0,43
60	100	12,70	10,04	11,38	1,23

**Tabelle 4.27:** Übersicht über den Kapazitätsverlust der kalendarisch gealterten HL-Zellen.

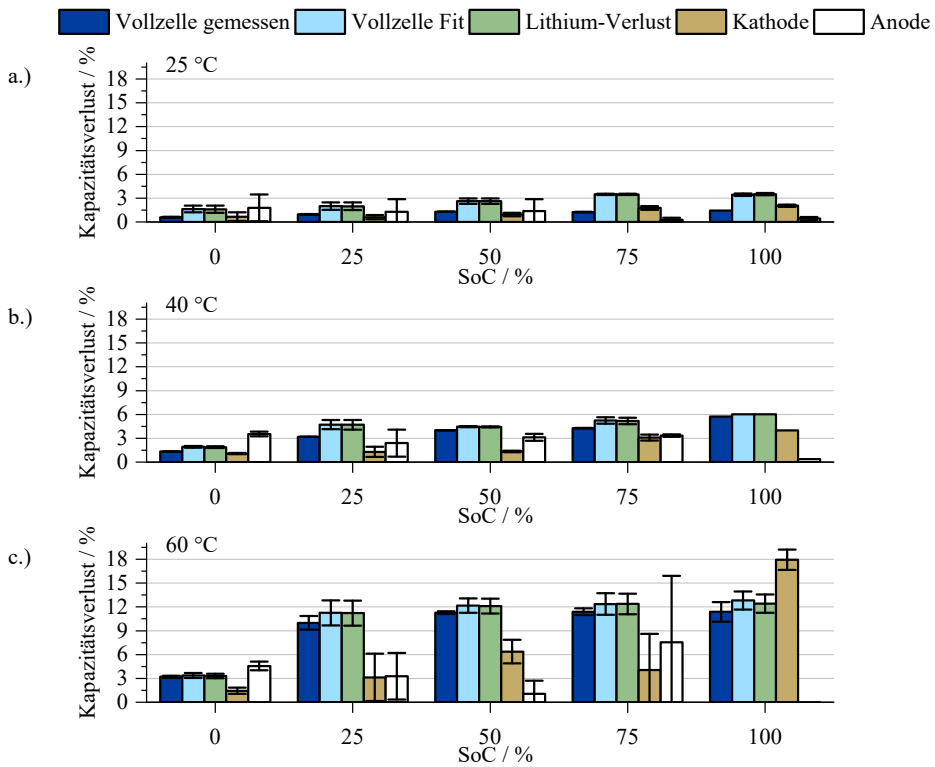
korreliert. Der SoC 0 % weist eine geringere Rate auf, hier hat die Temperatur nicht so einen starken Einfluss auf den Kapazitätsverlust. Der SoC 100 % ist aufgrund der starken Abweichung nicht interpretierbar.

#### 4.4.1.3. Zusammenfassung Kapazitätsverlust

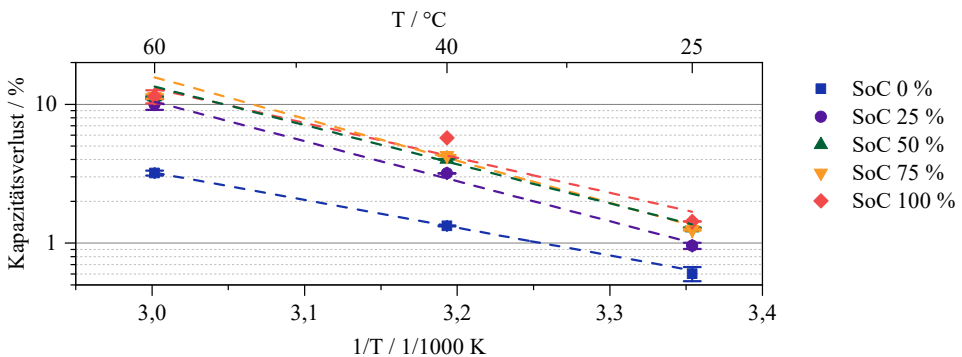
Zusammengefasst lässt sich für den Kapazitätsverlust der HL-Zellen feststellen, dass der Verlust von aktivem Lithium in allen Versuchsreihen die Vollzellkapazität begrenzt. Parallel dazu nehmen zwar auch die Kathoden- und Anodenkapazitäten ab, diese sind jedoch in keinem der

SoC / %	Aktivierungsenergie $E_A$ / eV
0	-0,40
25	-0,57
50	-0,56
75	-0,60
100	(-0,22)

**Tabelle 4.28:** Aus Fit bestimmte Aktivierungsenergien für den Kapazitätsverlust der kalendarisch gealterten HL-Zellen in Abhängigkeit des Lager-SoCs.



**Abbildung 4.98:** Ergebnisse des Kennlinienfits der kalendarisch gealterten HL-Zellen. Zu sehen ist der Mittelwert beider Versuchszellen mit zugehöriger Streuung. In a.) für die Versuche bei 25 °C, in b.) für 40 °C, in c.) für 60 °C. Bei allen Versuchen dominiert der Lithiumverlust den Vollzellkapazitätsverlust. Trotz deutlichem Aktivmasseverlust begrenzen die Elektrodenkapazitäten nicht die Vollzellkapazität und haben somit noch keinen Einfluss.



**Abbildung 4.99:** Kapazitätsverlust der kalendarisch gealterten HE-Zellen in Abhängigkeit des Lager-SoCs über der Versuchstemperatur aufgetragen. Die gestrichelte Linie zeigt einen Arrhenius-Fit an die Messdaten von 25 °C bis 60 °C.

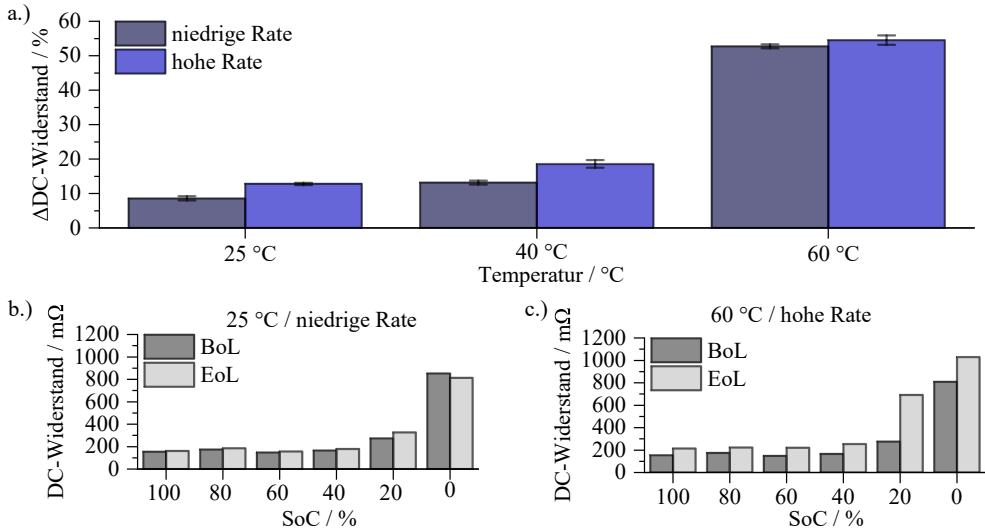
durchgeführten Versuche limitierend. Zudem kam man bei der Analyse der gealterten Zellen an die Grenzen des Kennlinienfitverfahrens. Bei der Interpretation der Fitergebnisse muss dies berücksichtigt werden. Die Aussagen über den Lithiumverlust wie auch über die Tatsache, ob es zu einer Limitierung durch eine oder beide Elektroden kommt, ist dennoch möglich. Vergleicht man die zyklischen und kalendarischen Versuche miteinander, so weisen die HL-Zellen nur geringfügig höhere Verluste durch die Zyklisierung auf als bei Lagerung im gleichen Zeitraum. Die Belastung der Zellen mit den angewandten Stromraten verstärkt den Kapazitätsverlust somit nur geringfügig. Dies zeigt sich auch in der Abhängigkeit des Kapazitätsverlustes der zyklisierten Zellen über der Temperatur. Vor allem bei der geringen Stromrate lässt sich der Verlust ähnlich gut wie bei den kalendarischen Zellen mit einem Arrhenius-Ansatz beschreiben. Der Unterschied in den Aktivierungsenergien der zyklisch und kalendarisch gealterten Zellen lässt folgende Hypothese zu: Bei der Zyklisierung mit geringen Stromraten kommt es zu einer Überlagerung der kalendarischen Alterungseffekte durch zusätzliche zyklische Effekte. Bei geringen Stromraten sind die zyklischen Effekte sehr gering ausgeprägt und die kalendarischen Mechanismen dominieren weiterhin. Da die kalendarischen Effekte bei 25 °C nur sehr geringe Auswirkungen haben, überwiegen hier die zyklischen Verluste. Hin zu höheren Temperaturen ändert sich dies, die Verlustrate fällt bei den zyklisch gealterten Zellen somit geringer aus. Bei der höheren Stromrate ist der zyklische Effekt bei 25 °C stärker ausgeprägt, so dass es hin zu 40 °C bzw. 60 °C zu einer stärkeren Änderung der Verlustrate kommt. Diese ist in diesem Bereich dann mit der Verlustrate der geringeren Belastung gut vergleichbar. Es kommt in der Zelle bei Belastung also zu einer Überlagerung zweier Effekte welche jeweils Lithium verbrauchen. Diese treten in Abhängigkeit der Betriebsparameter aber unterschiedlich stark auf.

## 4.4.2. Widerstandsveränderung

### 4.4.2.1. zyklische Alterung

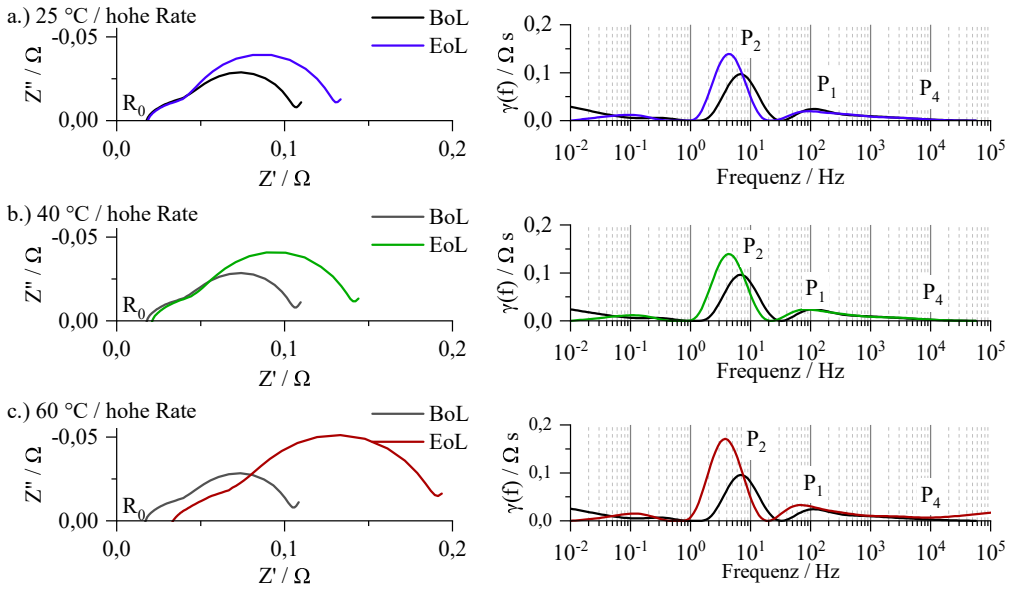
Wie bei den HE-Zellen zeigte sich auch bei der Betrachtung der Ergebnisse der HL-Zellen, dass eine Analyse des Innenwiderstandes am Zuverlässigsten im SoC 40 % erfolgen sollte. Da das Elektrodenmatching in beiden Zellen annähernd identisch ist und auch bei den HL-Zellen der Lithiumverlust der dominierende Mechanismus ist, ergibt sich bei SoC 40 % ebenfalls die geringste Änderung des Arbeitspunktes über alle Alterungsreihen hinweg. In Abbildung 4.100 ist die Änderung des DC-Widerstands für die zyklisch gealterten HL-Zellen zu sehen. Die Zellen mit niedriger Rate durchliefen 500 Zyklen, die mit hoher Rate entsprechend der gleichen Versuchszeit 1000 Zyklen. Die Zunahme des DC-Widerstands reicht von unter 10 % für die Zellen mit niedriger Rate bei 25 °C bis über 50 % für die Zellen mit hoher Rate bei 60 °C. Die Erhöhung der Betriebstemperatur von 25 °C auf 40 °C bewirkt nur eine geringfügige Verstärkung der Alterungseffekte. Der deutlichste Anstieg ist von 40 °C auf 60 °C zu erkennen. Die höhere Rate verstärkt bei allen Temperaturen die Effekte nur geringfügig. Die Detailbetrachtung der Versuche 25 °C, niedrige Rate und 25 °C, hohe Rate ist in b.) bzw. c.) abgebildet. Abhängig von

der Kennlinienverschiebung und Stärke der Alterungseffekte, kommt es – wie bei den HE-Zellen – zu sehr unterschiedlichen Widerstandszunahmen.



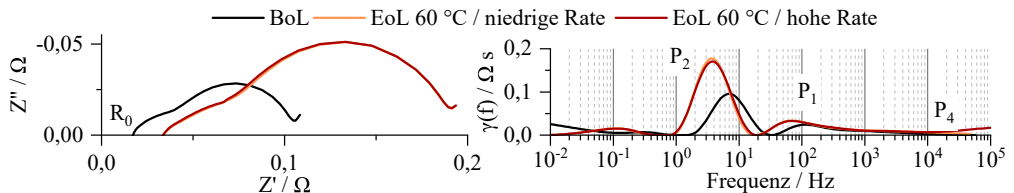
**Abbildung 4.100:** Änderung des DC-Widerstands der zyklisch gealterten HL-Zellen im EoL-Zustand. In a.) ist die Übersicht über alle Versuchsreihen für den SoC 40% gezeigt. In b.) alle DC-Widerstände einer bei 25 °C mit niedriger Rate gealterten Zelle, in c.) alle DC-Widerstände einer bei 60 °C mit hoher Rate gealterten Zelle.

Zur weiteren Analyse der Innenwiderstandsveränderung sollen die Impedanzen betrachtet werden. In Abbildung 4.101 sind die BoL- und EoL-Spektren der, mit hoher Rate gealterten Zellen in den unterschiedlichen Temperaturniveaus gegenübergestellt. Bei 25 °C lässt sich nur eine Zunahme des Ladungstransferwiderstandes der Kathode  $P_2$  erkennen. Bei 40 °C verstärkt sich dieser Effekt, zudem ist ein Anwachsen des ohm'schen Widerstands  $R_0$  zu erkennen. Bei 60 °C verstärken sich diese Effekte weiterhin, zusätzlich steigt nun auch der SEI-Widerstand  $P_1$  sowie der Kontaktwiderstand  $P_4$  an. Die Betriebstemperatur hat also einen wesentlichen Einfluss, welche Prozesse sich wie stark im Zuge der Alterung erhöhen. Bei 60 °C kommt es vor allem durch die starke Zunahme des Ladungstransferprozesses fast zu einer Verdopplung des Polarisationswiderstandes. Vergleicht man in Abbildung 4.102 die Impedanzveränderung der Zellen, welche mit niedriger bzw. hoher Rate bei 60 °C belastet wurden, so ist kein Unterschied feststellbar. Dies war auch schon bei den DC-Widerstandswerten zu erkennen. Der Einfluss der Belastungsstärke fällt für die untersuchten Raten bei der HL-Zelle somit eher gering aus und ist im gezeigten Beispiel nicht vorhanden. Ob dies für alle Versuche zutrifft, ergibt die weitere Analyse der quantifizierten Widerstandswerte. Die Entwicklung der Impedanz über die durchlaufenen 1000 Zyklen der Versuchsreihe 60 °C und hoher Rate ist in Abbildung 4.103 zu sehen. Die Charakterisierung erfolgte alle 200 Zyklen. Wie man sieht, kommt es sowohl beim  $R_0$  also auch beim Ladungstransfer der Kathode  $P_2$  in den ersten 200 Zyklen zu einem starken Anwachsen, hiernach steigen die Widerstände zwar weiterhin an, aber mit einer geringeren Rate.

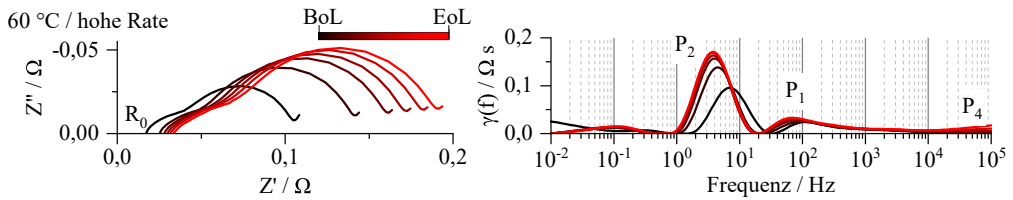


**Abbildung 4.101:** Vergleich der BoL- und EoL- EIS-Spektren und DRTs der zyklisch gealterten HL-Zellen der Versuchsreihen: a.) 25 °C / hohe Rate, b.) 40 °C / hohe Rate, c.) 60 °C / hohe Rate.

Demgegenüber kommt es beim SEI-Widerstand  $P_I$  und dem Kontaktwiderstand  $P_4$  zu einem kontinuierlichen Anstieg. Die Belastungsparameter wirken sich also sehr unterschiedlich auf die jeweiligen Verlustprozesse aus. Die detaillierte Analyse aller Versuchsreihen soll analog zur HE-Zelle ebenso mittels des in Abschnitt 4.1.3.6 vorgestellten HL-Zellmodells erfolgen. Auch bei der HL-Zelle wurde eine Mikrostrukturanalyse der am stärksten gealterten Zelle aus dem zyklischen Alterungsversuch bei 60 °C und hoher Rate durchgeführt. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 4.29 mit den BoL-Werten verglichen. Die EoL-Werte unterscheiden sich kaum von den BoL-Werten, so dass es zu keiner gravierenden Änderung der Mikrostruktur im Zuge der Alterung gekommen ist. Die EoL-Elektroden weisen eine leicht höhere Porosität auf. Signifikante Änderungen in der Tortuosität ergeben sich hieraus dennoch nicht. Für die



**Abbildung 4.102:** Vergleich der BoL- und EoL- EIS-Spektren und DRTs der zyklisch gealterten HL-Zellen der Versuchsreihen 60 °C / niedrige Rate und 60 °C / hohe Rate jeweils im SoC 40%.



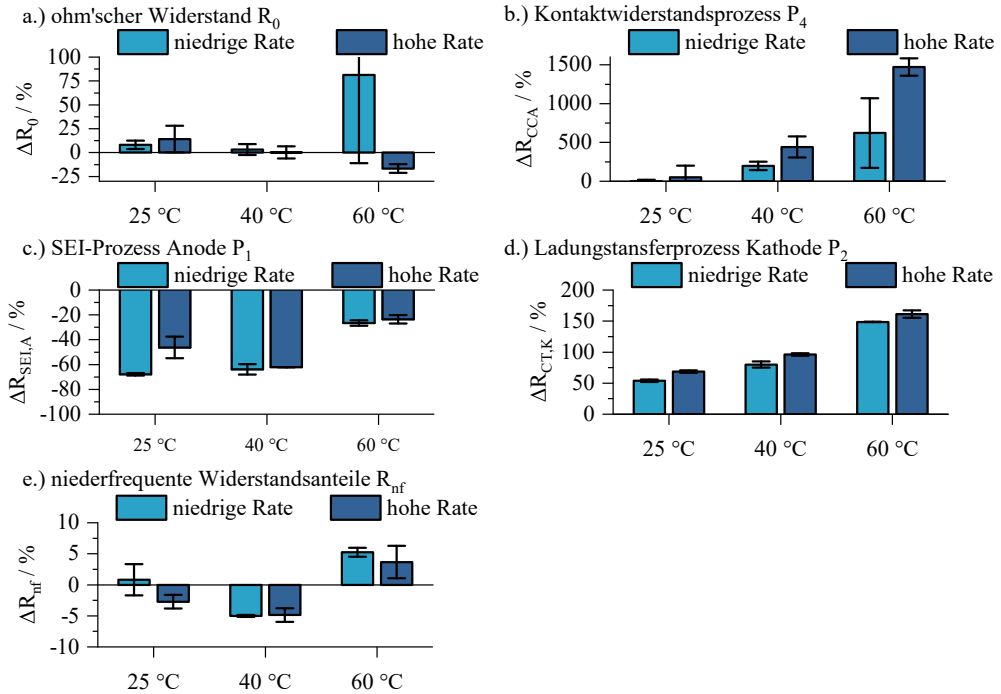
**Abbildung 4.103:** Entwicklung der HL-Impedanz der Versuchsreihe 60 °C / hohe Rate vom BoL- zum EoL-Zustand mit Charakterisierungsschritten je 200 Zyklen im SoC 40 %. Links im Nyquist-Diagramm, rechts die zugehörigen DRTs.

Parameter	Kathode		Anode	
	BoL	EoL	BoL	EoL
$\epsilon_{AM}$	0,60	0,59	0,66	0,62
$\epsilon_{Pore}$	0,23	0,24	0,34	0,38
$\tau_{Pore}$	4,00	4,20	2,54	2,27
$a_{AM}$	$0,77 \mu\text{m}^{-1}$	$0,81 \mu\text{m}^{-1}$	$0,35 \mu\text{m}^{-1}$	$0,35 \mu\text{m}^{-1}$

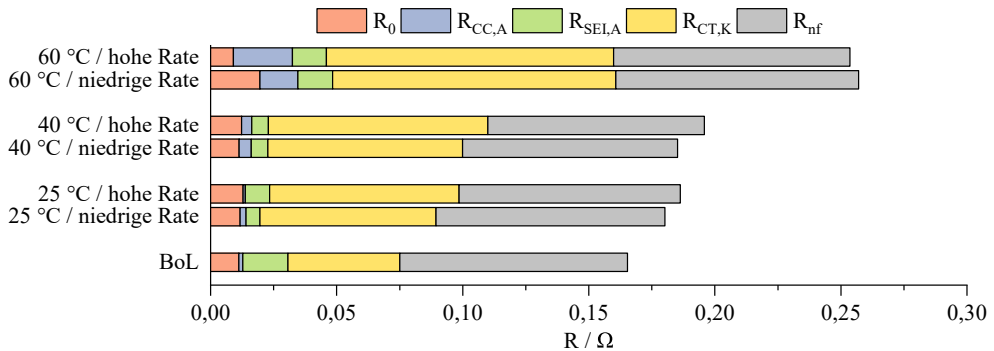
**Tabelle 4.29:** Vergleich der Mikrostrukturparameter einer HL-Zelle im BoL-Zustand und im EoL-Zustand für den Versuch bei 60 °C und hoher Rate.

EoL-Kathode ist die Tortuosität trotz höherer Porosität sogar leicht größer als im BoL-Zustand. Dies kann zum einen an der Genauigkeit der Tortuositätsberechnung liegen, die bei Elektroden geringer Dicke größere Schwankungen aufweist, zum anderen ist aber auch vorstellbar, dass es zu einer Weitung der Aktivmaterialagglomerate gekommen ist. Hierdurch nimmt die Porosität zwar zu, der Weg für die Lithium-Ionen verbessert sich hierdurch jedoch nicht zwangsläufig. Aufgrund der nur sehr geringen Unterschiede zu den BoL-Werten wurde die Quantifizierung der EoL-Spektren mit den BoL-Mikrostrukturparametern durchgeführt. In Abbildung 4.104 sind die Änderungen der unterschiedlichen Verlustanteile gegenüber dem BoL-Zustand der jeweiligen Zelle für den Charakterisierungs-SoC 40 % dargestellt. Auftragen ist der Mittelwert beider Zellen einer Versuchsreihe und die entsprechende Abweichung. Ähnlich wie bei den HE-Zellen ist eine Interpretation des ohm'schen Widerstandes  $R_0$  aufgrund der starken Änderung des Kontaktwiderstandes  $R_{CC,A}$  nicht möglich. Wie man für den Kontaktwiderstand erkennen kann, liegt hier eine sehr deutliche Abhängigkeit von der Belastungsstärke und der Versuchstemperatur vor. So reicht die Änderung von 1 % für den Versuch mit niedriger Rate bei 25 °C bis zu knapp 1500 % für die Zellen mit hoher Rate bei 60 °C. Die doppelte Belastungsstärke bewirkt in etwa eine Verdoppelung der Widerstandszunahme. So könnte neben der Binderzersetzung, welche mit steigender Temperatur zunimmt, auch die erhöhte Volumenarbeit des Graphits und des damit verbundenen Kontaktverlustes von Partikeln bzw. des Aktivmaterials zum Ableiter, die Ursache für die gezeigte Abhängigkeit sein. Ein interessantes Ergebnis ist beim SEI-Widerstand  $R_{SEI,A}$  zu erkennen, der bei der Quantifizierung eine deutliche Abnahme in allen Versuchsreihen zeigt. Die Abnahme des SEI-Widerstands zeigt unter Berücksichtigung der Streuung eine klare Temperaturabhängigkeit.





**Abbildung 4.104:** Übersicht über die Veränderung der Widerstandsanteile der zyklisch gealterten HL-Zellen. Angegeben ist der Mittelwert der beiden Versuchszellen samt zugehöriger Abweichung. Zur Quantifizierung wurde das in Abschnitt 4.1.3.6 vorgestellte HL-Zellmodell im Charakterisierungs-SoC 40 % verwendet.

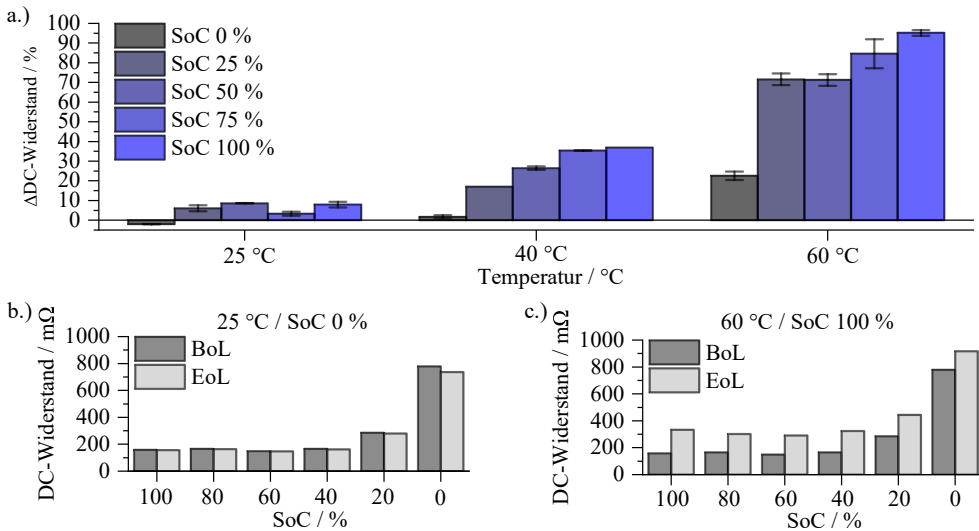


**Abbildung 4.105:** Übersicht über die Aufteilung des DC-Widerstands nach den einzelnen Verlustprozessen für den BoL-Zustand und für die EoL-Zustände aller zyklischer HL-Versuchsreihen. Gezeigt ist jeweils der Mittelwert beider Zellen eines Versuchs

Dies lässt den Schluss zu, dass es hier zu einer Überlagerung zweier Alterungseffekte kommt. Für die Abnahme des messbaren, effektiven Widerstandes  $R_{SEI,A}$  kann die Vergrößerung der aktiven Oberfläche der Graphitanode in Folge der Volumenarbeit die Erklärung sein. Der Effekt der Widerstandsabnahme war schon beim Nachformierprozess bei den Zellen zu erkennen und scheint sich trotz augenscheinlich stabilen Impedanzwerten nach 15 Zyklen fortgesetzt zu haben. Demgegenüber steht in Abhängigkeit der Temperatur eine Veränderung der SEI-Zusammensetzung mit damit verbundener Widerstandszunahme. Bei 60 °C tritt der letztgenannte Effekt stärker ein, wodurch sich die Abnahme gegenüber 25 °C bzw. 40 °C deutlich verringert. Es ist davon auszugehen, dass es bei zunehmender Zyklierung ebenso bei 25 °C und 40 °C zu einem Wechsel des dominierenden Effektes kommt und der SEI-Widerstand wieder zunimmt. Der Ladungstransfer der Kathode  $R_{CT,K}$  weist eine deutliche Zunahme auf, welche mit stärkerer Belastung und steigender Temperatur höher ausfällt. Das Maximum liegt hierbei mit über 160 % bei der Versuchsreihe mit hoher Rate bei 60 °C. Die niederfrequenten Widerstandsanteile  $R_{nf}$  zeigen kaum eine Änderung. Für 25 °C und 40 °C kommt es hierbei sogar ebenfalls – wie beim SEI-Widerstand – zu einer Abnahme. Durch die zusätzlich geschaffene Graphitoberfläche ist folglich auch der Einbau des Lithiums in den Graphit verbessert. Zudem kann es zu einem Absinken der Diffusionslänge kommen, woraus ebenfalls eine verbesserte Diffusion resultiert. Bei den Versuchen bei 60 °C treten zusätzliche Alterungsmechanismen auf, die für einen Anstieg des Widerstands sorgen. Verantwortlich hierfür könnten zum einen die Störung von Diffusionspfaden durch Phasenumwandlung des Aktivmaterials in der Kathode sein, zum anderen aber auch eine geringe Elektrolytdiffusion aufgrund der Elektrolytzersetzung bei höheren Temperaturen. Abbildung 4.105 zeigt die Aufteilung der ermittelten Widerstände am DC-Widerstand. Dargestellt ist jeweils der Mittelwert der beiden Versuchszellen. Wie man erkennen kann, nehmen die niederfrequenten Widerstandsanteile  $R_{nf}$  weiterhin einen sehr großen Anteil am DC-Widerstand ein. Im Zuge der Alterung verringert sich dieser Anteil allerdings. Waren es im BoL-Zustand noch 50 %, sind es bei 60 °C nur noch 37 %. Verantwortlich hierfür ist die starke Zunahme des Ladungstransfers der Kathode  $R_{CT,K}$ . Der Anstieg des Kontaktwiderstandes  $R_{CC,A}$  ist mit über 1600 % dramatisch, wirkt sich allerdings im DC-Widerstand nur in einer Erhöhung von 3 % im BoL-Zustand auf 9 % bei 60 °C und hoher Rate aus. Die dominierenden Widerstandsanteile bleiben weiterhin der Ladungstransfer der Kathode  $R_{CT,K}$  sowie die niederfrequenten Widerstandsanteile  $R_{CC,A}$ .

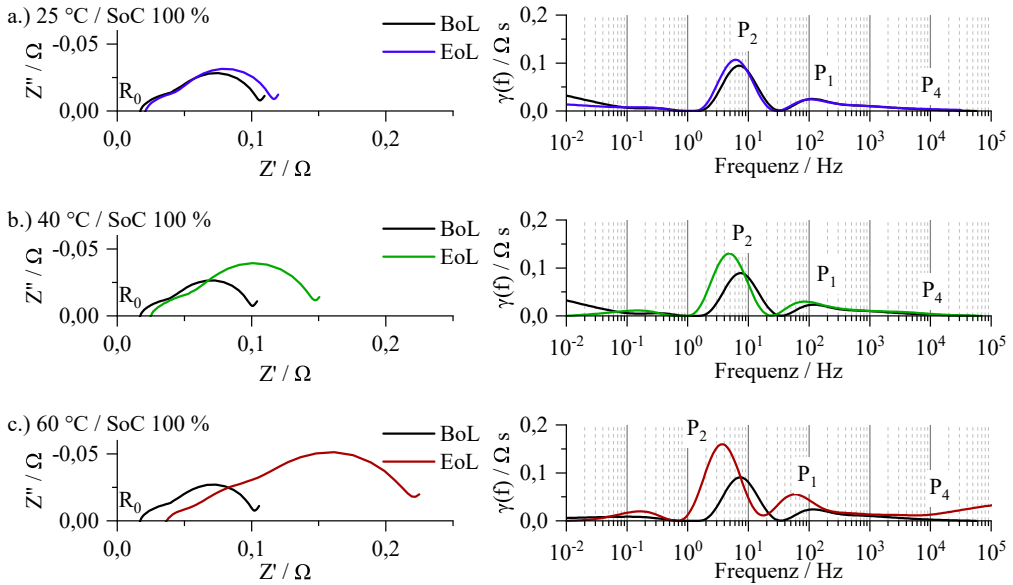
#### 4.4.2.2. kalendarische Alterung

Die Änderung des DC-Widerstandes der kalendarisch gealterten Zellen ist in Abbildung 4.106 zu sehen. Abbildung a.) zeigt wiederum den Vergleich aller Messreihen im Charakterisierungspunkt SoC 40 %. Für die Lagerung bei 25 °C ist nur eine geringfügige Zunahme bzw. im SoC 0 % sogar eine minimal Abnahme zu erkennen. Im Rahmen der Messgenauigkeit und der diskutierten Einflüsse des Kapazitätsverlustes auf die Innenwiderstandsmessung darf dieser Wert von -2 % nicht überinterpretiert werden. Eine nennenswerte Zunahme des Innenwiderstands ist für die Lagerung bei 25 °C nicht zu beobachten. Bei 40 % fällt die Zunahme hingegen deutlich aus. Wie schon bei den HE-Zellen ist auch hier die Abhängigkeit vom SoC ausgeprägt. Die bei 60 °C

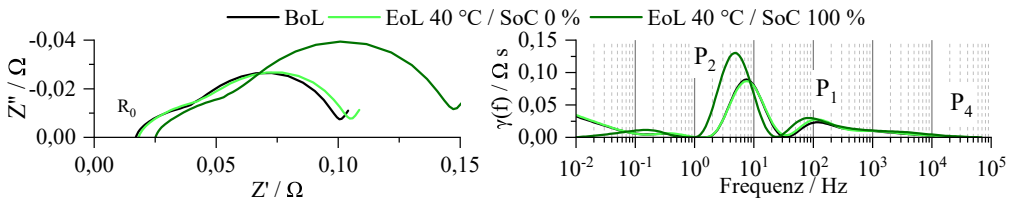


**Abbildung 4.106:** Änderung des DC-Widerstands der kalendarisch gealterten HL-Zellen im EoL-Zustand. In a.) ist die Übersicht über alle Versuchsreihen für den SoC 40% gezeigt; in b.) alle DC-Widerstände einer bei 25 °C im SoC 0% gealterten Zelle, in c.) alle DC-Widerstände einer bei 60 °C im SoC 100% gealterten Zelle.

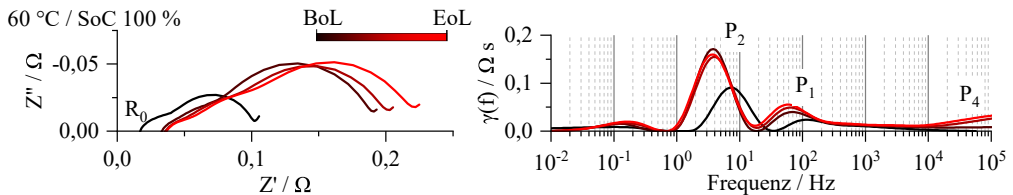
gelagerten Zellen zeigen qualitativ das gleiche Ergebnis, wobei die höhere Temperatur den Effekt verstärkt. Ein Vergleich der Impedanz im Lager-SoC 100% für die drei Temperaturniveaus ist in Abbildung 4.106 zu sehen. In schwarz ist wieder der BoL-Zustand dargestellt, farblich kodiert der EoL-Zustand nach 15 Wochen Lagerung. Qualitativ gleichen die Ergebnisse der kalendarischen Alterung denen der zyklischen Belastung. Bei 25 °C kommt es zu einem Anstieg des  $R_0$  sowie des Ladungstransfers der Kathode  $P_2$ . Bei 40% verstärkt sich die Zunahme dieser Prozesse, zusätzlich wächst der SEI-Widerstand  $P_1$  leicht an. Bei 60 °C kommt es dann zudem noch zu einem deutlichen Anstieg des Kontaktwiderstandes  $P_4$ , was auch in der Formveränderung des Spektrums zu erkennen ist. Ein Vergleich zwischen der Lagerung bei SoC 0% und 100% bei 40 °C ist in Abbildung 4.108 zu sehen. Bei der Lagerung im SoC 0% ist nach 15 Wochen kaum eine Veränderung gegenüber BoL feststellbar. Einzig der SEI-Widerstand  $P_1$  zeigt eine minimale Erhöhung. Die Zunahme des Ladungstransferprozesses  $P_2$  bei der Lagerung bei SoC 100% lässt somit auf eine ladezustandsabhängige Degradation schließen. Ebenso nimmt der ohm'sche Widerstand  $R_0$  bei SoC 100% deutlich zu, auch die Degradation dieses Widerstands scheint vom Ladezustand abhängig zu sein. Die Entwicklung der Impedanz für die Lagerung bei SoC 100% und 60 °C ist für die Charakterisierungsschritte von fünf Wochen in Abbildung 4.109 gezeigt. Auch hier zeigt sich eine sehr ungleiche Entwicklung der einzelnen Widerstandsanteile. Der ohm'sche Widerstand  $R_0$  sowie der Ladungstransfer der Kathode  $P_2$  steigen in den ersten fünf Wochen sehr schnell an und erhöhen sich danach nur noch in geringem Maße. Hingegen kommt es bei SEI-Widerstand  $P_1$  und dem Kontaktwiderstand  $P_4$  nach einem initialen Anstieg auch nach den ersten fünf Wochen zu einer weiteren, wenn auch geringen, Erhöhung. Das Alterungsverhalten der einzelnen Prozesse ist also sehr unterschiedlich. Die mittels Modell



**Abbildung 4.107:** Vergleich der BoL- und EoL- EIS-Spektren und DRTs der kalendarisch gealterten HL-Zellen der Versuchsreihen: a.) 25 °C / Lager-SoC 100 %, b.) 40 °C / Lager-SoC 100 %, c.) 60 °C / Lager-SoC 100 % jeweils im SoC 40 %.



**Abbildung 4.108:** Vergleich der BoL- und EoL- EIS-Spektren und DRTs der kalendarisch gealterten HL-Zellen der Versuchsreihen 40 °C / Lager-SoC 0 % und 40 °C / Lager-SoC 100 % jeweils im SoC 40 %.

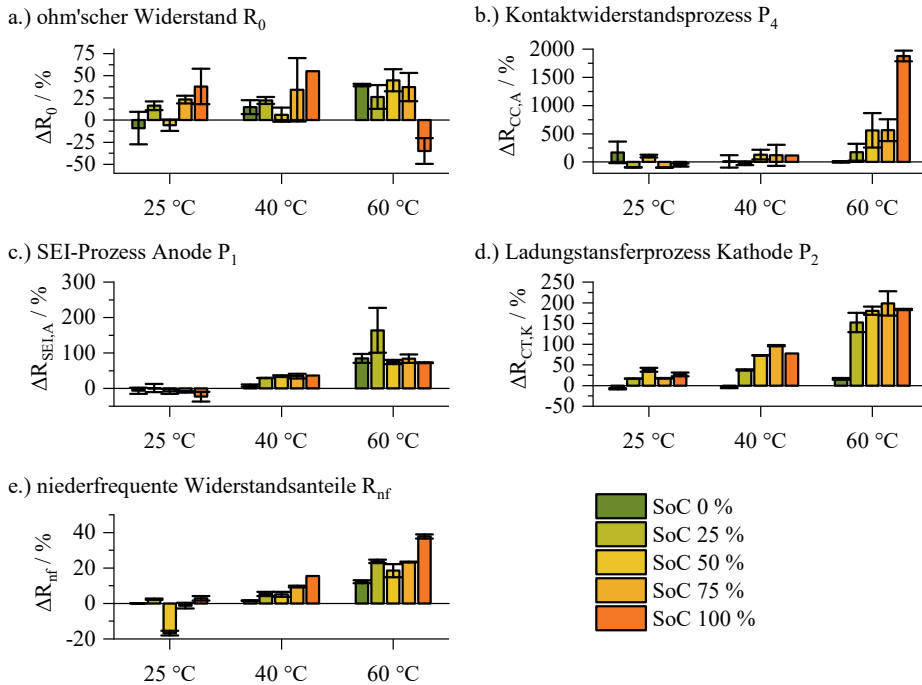


**Abbildung 4.109:** Entwicklung der HL-Impedanz der Versuchsreihe 60 °C / Lager-SoC 100 % vom BoL- zum EoL-Zustand mit Charakterisierungsschritten von 5 Wochen im SoC 40 %. Links im Nyquist-Diagramm, rechts die zugehörigen DRTs.

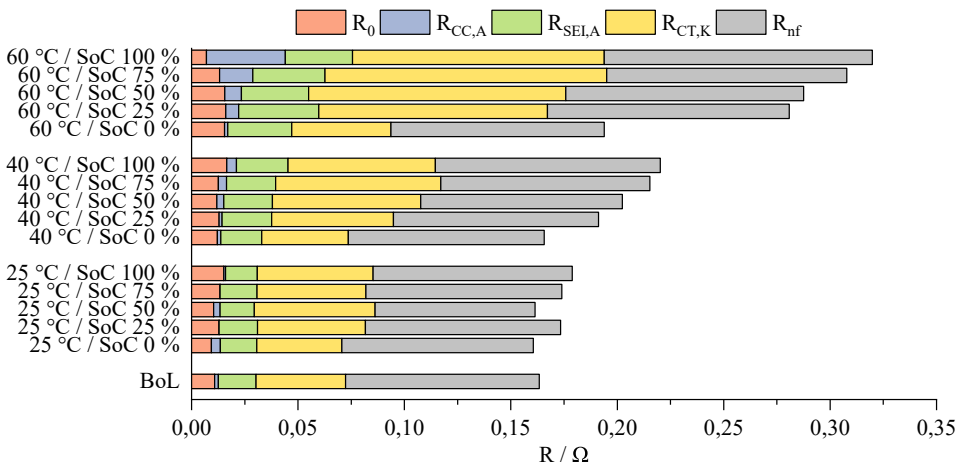
quantifizierten Widerstandsänderungen sind in Abbildung 4.110 aufgeführt. Zu sehen ist der Mittelwert aus den beiden Versuchszellen im Charakterisierungs-SoC 40 % mit der zugehörigen Abweichung. Die Ergebnisse des ohm'schen Widerstands  $R_0$  sind wieder stark von der jeweiligen Veränderung des Kontaktwiderstandes  $R_{CC,A}$  beeinflusst. Qualitativ kann eine Zunahme für höhere Lager-SoCs und Temperaturen erkannt werden. Der Kontaktwiderstand  $R_{CC,A}$  zeigt für 25 °C und 40 °C nur sehr geringe Zunahmen. Hingegen wächst er bei 60 °C sehr deutlich, nämlich um annähernd 1900 % für den Lager-SoC 100 %. Hohe Temperaturen und Lager-SoCs verstärken die Alterung des Kontaktwiderstandes deutlich. Die Änderung des SEI-Widerstandes  $R_{SEI,A}$  weist eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf. Sind bei 25 °C kaum Änderung bzw. teilweise sogar eine Abnahme zu erkennen, nimmt er für 40 °C und 60 °C sichtbar zu. Eine Abhängigkeit vom Lager-SoC kann nicht festgestellt werden. Eine ebenso deutliche Zunahme ist für den Ladungstransferwiderstand der Kathode  $R_{CT,K}$  ersichtlich. Dieser degradiert für hohe Temperaturen deutlich stärker, wobei das Maximum im Lager-SoC 75 % bei 60 °C mit rund 200 % liegt. In Abhängigkeit der Zellspannung und Temperatur muss es zu unterschiedlich stark ausgeprägten Nebenreaktionen in der Zelle kommen, die beispielsweise für eine Deckschichtbildung am Kathodenaktivmaterial und einer damit verbundenen Widerstandserhöhung sorgen. Gleichzeitig kann es auch zu Phasenumwandlungen im Aktivmaterial kommen [WM04]. Mögliche Auswirkung könnte auch die gezeigte Zunahme der niederfrequenten Widerstandsanteile  $R_{nf}$  sein. Die Phasenumwandlung im Aktivmaterial verursacht eine veränderte Kinetik, wodurch sich der Diffusionswiderstand im Aktivmaterial erhöht. Ebenso kann es in Folge der Elektrolytzersetzung zu einer erschwerten Elektrolytdiffusion kommen. Betrachtet man die entsprechenden Widerstandsanteile der jeweiligen Alterungsversuche am DC-Widerstand in Abbildung 4.111, so zeigt sich für die kalendarische Alterung, dass sowohl das Anwachsen des Kontaktwiderstandes  $R_{CC,A}$  also auch des Ladungstransfers der Kathode  $R_{CT,K}$  für eine geänderte Verteilung sorgen. Alle anderen Widerstandsanteile steigen in etwa gleichem Maße an. Dominierend für das DC-Verhalten der Zelle bleibt aber weiterhin der Ladungstransfer der Kathode mit 25 % - 45 % und der niederfrequenten Widerstandsanteile mit 40 % - 55 % Anteil am DC-Widerstand.

#### 4.4.2.3. Zusammenfassung Widerstandsveränderung

Vergleicht man die Widerstandsänderungen in Folge der zwei unterschiedlichen Alterungsreihen, so ist auch bei der HL-Zelle eine deutliche Abhängigkeit der Degradation von der Temperatur zu erkennen. Ist bei 25 °C sowohl bei zyklischer als auch kalendarischer Belastung kaum eine Änderung des DC-Widerstandes zu erkennen, nimmt dieser bei den Versuchen bei 60 °C um über 50 % bei den zyklisch gealterten Zellen und bis zu 100 % bei den kalendarisch gealterten Zellen zu. Die höhere Strombelastung wirkt sich auf die Erhöhung des DC-Widerstandes in geringem Maße aus. Die Abhängigkeit vom Lager-SoC ist bei den kalendarisch gealterten Zellen hingegen deutlich zu erkennen, wobei höhere Lager-SoCs schädlicher sind. Zur detaillierten Untersuchung der einzelnen Verlustprozesse wurde unter Verwendung des HL-Zellmodells eine quantitative Analyse der Impedanzspektren vorgenommen. Ebenso wie bei der HE-Zelle kam es in Folge der Alterung zu keiner signifikanten Änderung der Elektrodenstrukturen, so dass die im BoL-Zustand

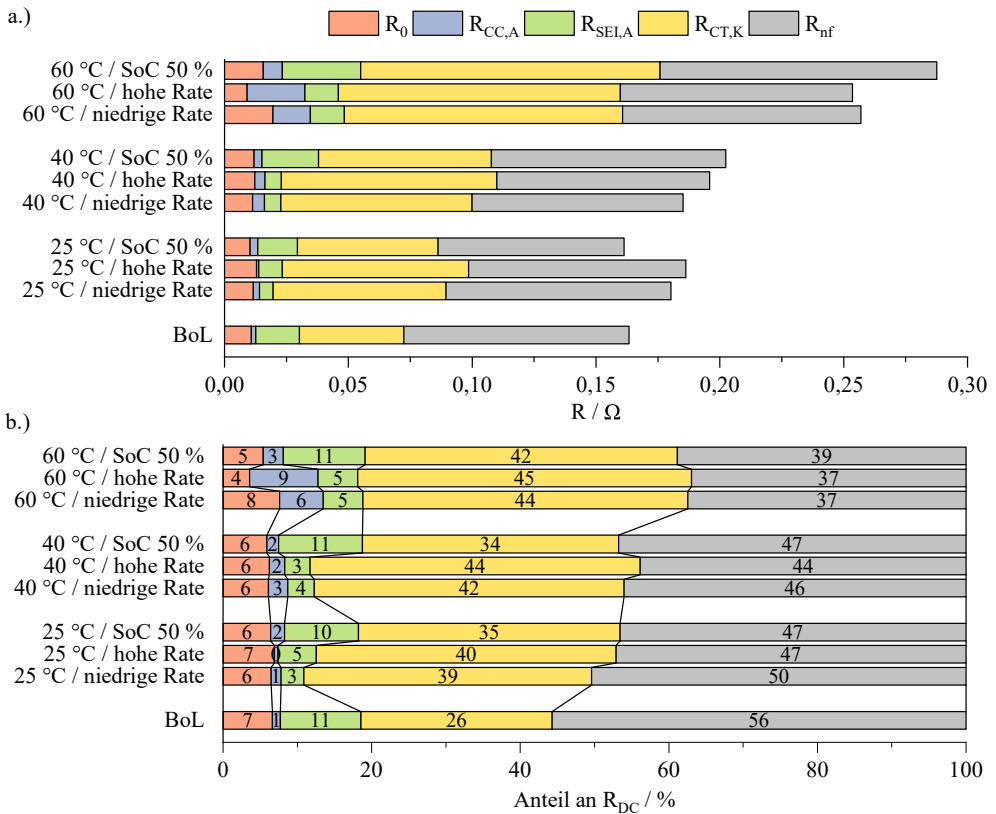


**Abbildung 4.110:** Übersicht über die Veränderung der Widerstandsanteile der kalendarisch gealterten HL-Zellen. Angegeben ist der Mittelwert der beiden Versuchszellen samt zugehöriger Abweichung. Zur Quantifizierung wurde das in Abschnitt 4.1.3.6 vorgestellte HL-Zellmodell im Charakterisierungs-SoC 40 % verwendet.



**Abbildung 4.111:** Übersicht über die Aufteilung des DC-Widerstands nach den einzelnen Verlustprozessen für den BoL-Zustand und für die EoL-Zustände aller kalendarischer HL-Versuchsreihen. Gezeigt ist jeweils der Mittelwert beider Zellen eines Versuchs.

ermittelten Mikrostrukturparameter für die Modellierung aller Alterungsversuche verwendet wurden. In Abbildung 4.112 sind die quantifizierten Widerstandswerte der beiden zyklischen Versuchsreihen mit der kalendarischen Alterung im mittleren SoC-Bereich bei 50 % verglichen. In a.) sind die Absolutwerte zu sehen, in b.) die relativen Anteile am DC-Widerstand. Bei 25 °C fällt die Alterung für die zyklischen Versuche noch stärker aus. Bei 40 °C und 60 °C ist dies umgekehrt der Fall. Hier überwiegen also die Alterungseffekte durch reine Lagerung im Vergleich zur zyklischen Belastung. Verantwortlich dafür ist vor allem der SEI-Widerstand  $R_{SEI,A}$ . Bei den kalendarisch gealterten Zellen kommt es zu einer generellen Zunahme des  $R_{SEI,A}$ , bei den Zellen mit zyklischer Belastung hingegen zu einer Abnahme. Wie schon in den Nachformierzyklen zu sehen war, nimmt der Innenwiderstand ( $R_0 + R_{pol}$ ) der HL-Zellen über 15 Zyklen deutlich ab. Verantwortlich ist hierfür vermutlich die Schaffung neuer aktiver Oberfläche in der Anode in Folge der Volumenarbeit des Graphits. Dieser Prozess scheint sich auch nach den 15 Zyklen weiter fortgesetzt und in Anbetracht der hohen Zyklenanzahl von 500 bzw. 1000 Zyklen ein weiteres Absinken des SEI-Widerstandes verursacht zu haben. Demgegenüber steht das Anwachsen der SEI bzw. die Umwandlung der Zusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur. Da es bei den kalendarisch gealterten Zellen zu keiner Volumenarbeit des Graphits während der Lagerung kommt, überwiegt hier die Widerstandszunahme des spezifischen SEI-Widerstandes. Bei den zyklisch belasteten Zellen überwiegt im betrachteten Zyklenbereich noch die Abnahme aufgrund Oberflächenvergrößerung. Da aber davon ausgegangen werden kann, dass die Schaffung neuer Oberfläche limitiert ist, wird sich auch bei weiterer Zyklisierung die Abnahme in eine Zunahme des effektiven Widerstandes  $R_{SEI,A}$  ändern. Die Unterschiede im  $R_{SEI,A}$  bewirken allerdings den höheren Innenwiderstandes der kalendarisch gealterten Zellen gegenüber den zyklisch belasteten Zellen. Vergleicht man die restlichen Widerstandsanteile, so muss für die hochfrequenten Anteile, also ohm'scher Widerstand  $R_0$  und Kontaktwiderstand  $R_{CC,A}$ , wiederum die Summe betrachtet werden. Bei der zyklischen Alterung ist hier eine stärkere Zunahme für die höhere Belastung und für höhere Temperaturen zu erkennen. So kann es sich ebenfalls um die Auswirkungen von Binderzersetzung und gleichzeitigem Kontaktverlust aufgrund der Volumenarbeit des Graphits handeln. Die kalendarisch gealterten Zellen zeigen dagegen nur einen signifikanten Anstieg bei 60 °C, wobei der Lager-SoC 100 % – also bei höchster Zellspannung – das Maximum mit über 1700 % darstellt. Auch diese Abhängigkeit trifft auf die Binderzersetzung als Ursache für den Anstieg des  $R_{CC,A}$  zu. Die Zunahme des Ladungstransfers der Kathode  $R_{CT,K}$  liegt bei beiden Versuchsreihen in Abhängigkeit der Temperatur in der gleichen Größenordnung. Für die zyklische Belastung ist eine geringe Ratenabhängigkeit zu erkennen. Geht man wieder davon aus, dass mit der zyklischen Alterung auch die kalendarische Alterung einhergeht, ist der dominierende Faktor der Zelloxidation die Zeit, die eine Zelle in einem Temperaturniveau liegt. Die zusätzliche Belastung erhöht den Widerstand nur geringfügig zusätzlich. Hier müssen also Nebenreaktionen des Elektrolyten mit dem Aktivmaterial unter Bildung einer Deckschicht oder Phasenumwandlung im Material Ursache des Anstiegs sein. Die niederfrequenten Verlustanteile  $R_{nf}$  steigen für die zyklisch belasteten Zellen kaum an, hier sind Änderungen von  $\pm 5\%$  zu verzeichnen, was im Rahmen der Methodengenauigkeit liegt. Bei den gealterten kalendarischen Zellen ist vor allem für hohe Temperaturen und Lager-SoCs eine Zunahme des  $R_{nf}$  bis zu 40 % zu erkennen. Hierfür ist vermutlich die Elektrolytzersetzung sowie die damit verbundene Verschlechterung der Elektrolytdiffusion verantwortlich, die bei der Zyklisierung über



**Abbildung 4.112:** Übersicht über die quantifizierten Widerstandsanteile der gealterten HL-Zellen. Verglichen sind die zyklisch gealterten Zellen mit den kalendarisch bei Lager-SoC 50 % gealterten Zellen. In a.) sind die Absolutwerte zu sehen, in b.) der Anteil am jeweiligen DC-Widerstand.

den gesamten SoC-Bereich geringer ausfällt, da hier die Aufenthaltszeiten in den schädigenden hohen SoC-Bereichen geringer sind. Zusammenfassend betrachtet sind die Auswirkungen der zyklischen Belastung für die angewandten Stromraten sehr gering. Der dominierende Effekt für die Innenwiderstandserhöhung stellt bei der HL-Zelle die kalendarische Alterung dar. So kommt es auch bei der HL-Zelle zu einer Änderung der Widerstandsanteile im DC-Widerstand, wodurch sich auch das DC-Verhalten bei Strombelastung ändert und die schnellen Verlustprozesse einen steileren Spannungseinbruch direkt nach Belastungsbeginn verursachen.

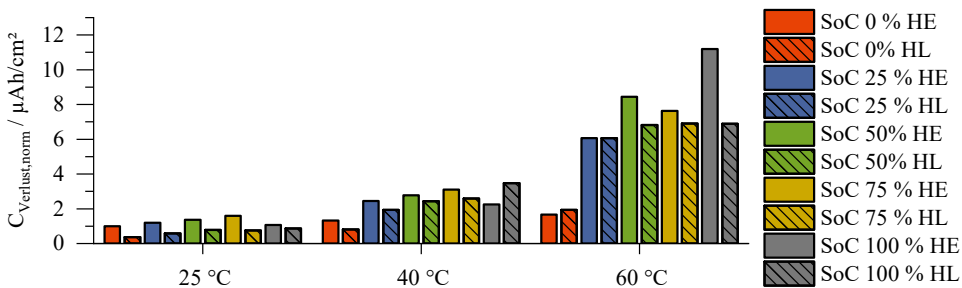


## 4.5. Korrelation Ergebnisse Hochenergie- und Hochleistungszelle

Im folgenden Abschnitt sollen die Ergebnisse der Kapazitäts- und Widerstandsanalyse der zyklisch und kalendarisch gealterten Hochenergie- und Hochleistungszellen verglichen werden. Hierzu soll im ersten Schritt der Kapazitätsverlust beider Zelltypen analysiert werden. Bei beiden Zellen ist für alle Versuchsreihen der Lithium-Verlust eindeutig dominierend. Stellt man die These auf, dass dieser Lithium-Verlust hauptsächlich durch kontinuierliche SEI-Bildung an der Graphitoberfläche entsteht, müssten die Verluste der kalendarischen Alterung, normiert auf die aktive Oberfläche der jeweilige Graphitanode, für beide Zelltypen identisch ausfallen. Berechnen lässt sich der normierte Kapazitätsverlust aus dem Absolutverlust und der aktiven Oberfläche der Anode anhand der Mikrostrukturparameter. Somit folgt:

$$C_{\text{Verlust, norm}} = \frac{C_{\text{Verlust, absolut}}}{A_{\text{Zelle}} \cdot a_{\text{AM, Anode}} \cdot L}, \quad (4.16)$$

wobei  $A_{\text{Zelle}}$  die Zellfläche,  $a_{\text{AM, Anode}}$  der Oberflächenfaktor der Anode und  $L$  die Schichtdicke sind. Die Ergebnisse beider Zellen sind in Abbildung 4.113 gezeigt. Die Einheit ist hierbei [ $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ]. Berücksichtigt man die möglichen Fehlereinträge bei der Berechnung durch Messungenauigkeiten bei der Kapazitätsbestimmung sowie Abweichungen bei den Mikrostrukturparametern, zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. In beiden Zellen kommt es in der gleichen Zeit, bei der gleichen Temperatur und demselben SoC zum annähernd gleichen Kapazitätsverlust pro  $\text{cm}^2$  aktiver Anodenoberfläche. Der Verlustmechanismus unterscheidet sich somit in beiden Zellen bei der kalendarischen Alterung nicht. Die in den Unterabschnitten bestimmte thermische Aktivierung liegt für beide Zellen auch nahe beieinander. Die These des Lithium-Verlusts an der Anode durch SEI-Bildung in beiden Zellen kann somit als bestätigt angesehen werden. Weder die Mikrostruktur noch die Elektrodendicke haben in diesem Fall Einfluss auf den Verlustmechanismus.



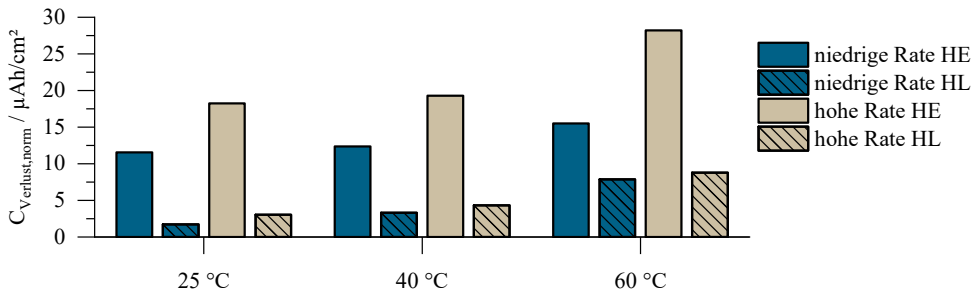
**Abbildung 4.113:** Kapazitätsverlust der kalendarisch gealterten HE- und HL-Zellen normiert auf die aktive Oberfläche der Graphitanode der jeweiligen Zelle.

	HE-Anode [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	HL-Anode [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]
	Laden / Entladen	Laden / Entladen
niedrige Rate	48 / 95	31 / 61
hohe Rate	95 / 190	61 / 122

**Tabelle 4.30:** Vergleich der Anodenstromdichten für beide Raten. Angegeben sind die Dichten für die Lade- und Entladerichtung bezogen auf die aktiven Oberflächen.

Für den Kapazitätsverlust der zyklischen Alterung stellt sich die Situation anders dar: Legt man auch bei den belasteten Zellen den kalendarischen Alterungseffekt in der Versuchszeit zu Grunde, sollte es durch die zusätzliche Belastung zu einem höheren Kapazitätsverlust als bei reiner Lagerung kommen. Dies trifft bei den HE-Zellen deutlich sichtbar zu. Bei den HL-Zellen ist nur eine sehr geringe Zunahme gegenüber den Verlusten der kalendarischen Alterung zu erkennen. Der zusätzliche oder verstärkte Alterungsmechanismus weist also bei den HE- und HL-Zellen nicht die gleiche Intensität auf. Mittels Kennlinienfit konnte auch bei der zyklischen Belastung der Lithium-Verlust als dominierender Mechanismus ausgemacht werden. Geht man auch hier von SEI-Bildung an der Graphitoberfläche aus, muss es bei den HE-Zellen einen Grund für die drastisch höhere Intensität geben. Ein Vergleich analog zu dem normierten Kapazitätsverlust der kalendarisch gealterten Zellen ist für die zyklische Messreihe in Abbildung 4.114 zu sehen. Möglichkeiten für dieses unterschiedliche Verhalten könnten sein:

- Durch die Volumenausdehnung des Graphit kommt es zu Rissen in der SEI und somit zur dauerhaften Neubildung unter Verbrauch von Lithium. Betrachtet man die Stromdichte der beiden Anoden im Vergleich in Tabelle 4.30, so wird die HE-Anode zwar absolut betrachtet stärker belastet, jedoch liegt die Stromdichte der HL-Zelle mit hoher Rate über der der HE-Zelle mit niedriger Rate. Der Lithiumverlust der HE-Zelle ist dennoch höher, d.h. die stärkere Belastung alleine kann hierfür nicht ursächlich sein. Vergleicht man allerdings zusätzlich die effektive ionische Leitfähigkeit in den Anoden, so ist diese bei der HL-Zelle um etwa Faktor 3 größer. Unter Belastung kommt es also in der HE-Anode aufgrund der deutlich geringeren ionischen Leitfähigkeit zu einer stärkeren Verarmung im Elektrolyt und somit zu ausgeprägten Inhomogenitäten in der Elektrode. Die Stromdichte an den separatorenahen Partikeln steigt hierdurch an, da in der Elektrode tieferliegende Bereiche ionisch nicht mehr angebunden sind und somit am Stromfluss nicht mehr teilnehmen. Durch die höhere Belastung kommt es somit zu lokal stärkeren Volumenausdehnungen des Graphits und folglich zur vermehrten SEI-Neubildung.
- Zusätzlich kann durch die lokal stark erhöhten Stromdichten die Überspannung beim Laden so stark ansteigen, dass es zu Lithium-Plating kommt. Hier geht Lithium direkt in Form von metallischer Abscheidung verloren. Zudem bildet sich auch hierauf eine passivierende Deckschicht, welche bei der Bildung Lithium verbraucht.



**Abbildung 4.114:** Kapazitätsverlust der zyklisch gealterten HE- und HL-Zellen normiert auf die aktive Oberfläche der Graphitanode der jeweiligen Zelle.

Bei den HL-Zellen bewirkt die Zyklisierung mit den untersuchten Stromraten nur einen geringen zusätzlichen Kapazitätsverlust gegenüber den Verlusten der kalendarischen Alterung. Die Belastung der Anode erfolgt homogener, wodurch die Ausdehnung der Graphitpartikel geringer ausfällt. Neben der höheren ionischen Leitfähigkeit spielt auch die geringere Schichtdicke sowie die kleinere Partikelgröße eine entscheidende Rolle. Für den Kapazitätsverlust der zyklischen Alterung lässt sich somit festhalten, dass das Degradationsverhalten im Gegensatz zur kalendarischen Alterung durch das Elektrodendesign stark beeinflusst wird. Der Vergleich der Innenwiderstandsänderung beider Zelltypen ist aufgrund der unterschiedlichen Anteile weitaus komplexer. Betrachtet man zuerst wieder die kalendarische Alterungsreihe, so sind die relativen Zunahmen in Abhängigkeit der Temperatur und des Lager-SoCs bei beiden Zelltypen annähernd gleich. Die Ursache ist in beiden Fällen eine starke Zunahme des Kontaktwiderstands, vor allem für hohe Temperaturen, sowie ein Anwachsen des SEI-Widerstands und des Ladungstransferwiderstandes der Kathode. Ein direkter Vergleich der Absolutwerte ist aufgrund des unterschiedlichen Zell- und Elektrodendesigns aussagegelos, einzig spezifische Widerstandswerte erlauben eine Interpretation. Für die Kathoden ergeben sich für den SoC 40 % die spezifischen Ladungstransferwerte von  $255 \Omega \text{ cm}^2$  für die HE-Kathode und  $287 \Omega \text{ cm}^2$  für die HL-Kathode. Nach 15 Wochen Lagerung haben sich diese Widerstände auf  $716 \Omega \text{ cm}^2$  bzw.  $772 \Omega \text{ cm}^2$  erhöht. Auch hier kann man von identischen Widerstandswerten in beiden Zellen ausgehen. Die Abweichungen durch Messung, Modellungenauigkeiten und der Erhebung der Mikrostrukturparameter können in Summe für die Differenz verantwortlich sein. So liegt beiden Zellen der gleiche Degradationsmechanismus der Widerstandserhöhung des Kathodenladungstransfers zu Grunde. Die Anode weist hingegen schon im Neuzustand unterschiedliche spezifische SEI-Widerstände auf. Dies kann – wie schon diskutiert – an den unterschiedlichen Graphiten, einer anderen Elektrolytzusammensetzung oder Additiven, wie auch einer unterschiedlichen Formierung liegen. Die relative Zunahme fällt bei beiden Zelltypen auch sehr unterschiedlich aus. Steigt der SEI-Widerstand bei der HE-Zelle um über 500 % an, so sind es bei der HL-Zelle hingegen nur um die 100 %. Vergleicht man die Ergebnisse der kalendarischen Alterung mit denen der zyklischen Versuchsreihen, so ist zu erkennen, dass nur wenige Widerstandsanteile durch die Strombelastung eine zusätzlich Änderung zeigen. Bei der HE-Zelle kommt es neben den Widerstandserhöhungen der kalendarischen

schen Alterung zu einer zusätzlichen geringen Erhöhung des ohm'schen Widerstandes sowie bei 60 °C zu einem deutlicheren Anwachsen des Kontaktwiderstandes. Der SEI-Widerstand zeigt gegenüber dem Ergebnis der kalendarischen Alterung im Lager-SoC 50 % sogar eine geringfügige Abnahme. Durch die Volumenarbeit und Schaffung neuer Oberfläche kommt es zur Überlagerung zwei gegenläufiger Mechanismen. Der messbare SEI-Widerstand steigt dann weniger stark als der spezifische Widerstand an, da sich der Einfluss der aktiven Oberfläche direkt bemerkbar macht. Für den Ladungstransfer der Kathode sowie die niederfrequenten Verlustanteile ist gegenüber der kalendarischen Alterung keine Veränderung zu erkennen. Die Widerstandszunahme wird hier also durch die Umgebungstemperatur der Zelle verursacht. Für die HL-Zelle gelten selbige Abhängigkeiten, einzig der SEI-Widerstand nimmt unter Belastung für die analysierte Zyklenanzahl sogar ab. Da die HL-Anode aus kleineren Graphitpartikeln besteht, ist die Oberflächenvergrößerung stärker und wirkt sich somit entsprechend im messbaren SEI-Widerstand aus. Zudem zeigt der Kontaktwiderstand keine so stark ausgeprägte Zunahme wie bei der HE-Zelle. Grund hierfür könnten auch wieder die kleineren Graphitpartikel sein, die sich in der HL-Anode homogener laden und entladen und so der mechanische Stress in der Elektrode sowie der Verlust von Kontaktstellen geringer ausfällt. Betrachtet man zusammengefasst die Auswirkung des Elektrodendesigns auf die Widerstandszunahme scheint nur die Partikelgröße bzw. das eventuelle unterschiedliche Graphit eine Auswirkung zu haben. Eine Auswirkung der in der HE-Zelle erhöhten Stromdichte konnte auf die den Innenwiderstand verändernden Degradationsmechanismen nicht festgestellt werden.

Nach Durchführung der Lebensdaueranalysen und dem nachfolgenden Vergleich der Ergebnisse beider Zelltypen, lassen sich folgende Kernaussagen festhalten:

- bei allen Versuchsreihen dominiert der *Verlust von aktivem Lithium* beispielsweise durch SEI-Neubildung den Kapazitätsverlust der Vollzelle. Der *Aktivmasseverlust der Elektroden* spielt für beide Zelltypen eine untergeordnete Rolle.
- bei der kalendarischen Alterung wird in beiden Zelltypen die gleiche Menge Lithium bezogen auf die aktive Oberfläche der Anode in Abhängigkeit des Lager-SoCs und der Lagertemperatur verbraucht. Der Verlustmechanismus ist in der HE- und HL-Zelle somit identisch.
- bei den zyklisch gealterten Zellen weist die HE-Zelle einen deutlich größeren Verlust von aktivem Lithium auf. Durch die um Faktor 3 geringere effektive ionische Leitfähigkeit in der Anode oder der um 35 µm höheren Schichtdicke, kommt es in der Anode unter Last zur Elektrolytverarmung und somit so lokal höheren Stromdichten. Als Folge kommt es zu einer stärkeren Ausdehnung der Graphitpartikel und einer erhöhten Rissbildung in der SEI.
- Bei der kalendarischen Alterung nehmen die Innenwiderstandsanteile beider Zelltypen im gleichen Maß zu. Die Unterschiede in der Elektrodengeometrie und -mikrostruktur haben somit keine zusätzliche Auswirkung auf die Widerstandserhöhung bei reiner Lagerung.
- Die Zunahme der Innenwiderstandsanteile entspricht bei der zyklischen Alterung weitgehend den Ergebnissen der kalendarischen Alterung im gleichen Zeitraum. Eine deutliche Abhängigkeit von der Belastungsstärke ist bei beiden Zelltypen nur für den Kontaktwiderstand  $R_{CC,A}$  sowie für den SEI-Widerstand  $R_{SEI,A}$  zu erkennen. Der  $R_{CC,A}$  nimmt bei zyklischer Belastung

mit steigender Stromstärke zu. Durch die zyklische Volumenänderung des Graphits kommt es partiell zum Kontaktverlust zum Ableiter. Der  $R_{SEI,A}$  sinkt hingegen mit steigender Stromstärke. Aufgrund der Volumenarbeit des Graphits wird neue aktive Oberfläche geschaffen, wodurch der messbare  $R_{SEI,A}$  sinkt. Da bei höherer Stromstärke die Volumenarbeit stärker ausfällt, ist der Effekt bei der Zyklisierung mit hoher Rate auch ausgeprägter.



## 5. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Lebensdaueranalyse von kleinformatigen Hochenergie- (HE) und Hochleistungs-Pouchzellen (HL) bei kalendarischer und zyklischer Belastung. Die Neuartigkeit dieser Untersuchung liegt darin, dass bei der Planung der Messprogramme auf Vergleichbarkeit *der Strombelastung* sowie auf *die synchrone Durchführung* beider Versuchsreihen Wert gelegt wurde. Nur so kann zum einen ein Vergleich unterschiedlicher Zelltypen, zum anderen der Einfluss der kalendarischen Alterung auf belastete Zellen untersucht werden. Insbesondere sollten dabei erstmals Stärken und Schwächen des unterschiedlichen Elektrodendesigns herausgearbeitet werden, das für kommerzielle Hochenergie- und Hochleistungszellen spezifische Unterschiede aufweist. Als Arbeitshypothese wurde angenommen, dass materialspezifisch unterschiedliche Alterungsvorgänge gar nicht oder nur untergeordnet auftreten können, da beide Zelltypen laut Hersteller Kokam dieselbe Blendkathode aus  $\text{LiNiCoAlO}_2$  (NCA) und  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) sowie eine Graphitanode besitzen. Für die umfangreichen elektrischen/elektrochemischen Messungen zur Kapazitäts- und Widerstandsanalyse wurde ein eigens entwickelter rechnergesteuerter Messplatz aufgebaut. Nach einer Nachformierung aller Zellen wurden alle notwendigen Charakteristika zu Begin of Life (BoL) erfasst, damit konnte die hohe Reproduzierbarkeit der Zellen untereinander sichergestellt und eine solide Ausgangsbasis für die anschließenden Lebensdauertests gewährleistet werden. Der bei kalendarischer (15 Wochen bei Lager-SoC 0 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 % und 25 °C, 40 °C, 60 °C) und zyklischer (niedrige Rate: 0,5C Laden/1C Entladen bzw, hohe Rate: 1C Laden/2C Entladen bei 25 °C, 40 °C, 60 °C) Belastung gewonnene elektrische Datensatz wurde erstmals durch die geometrischen Parameter aus einer dreidimensionalen Elektroden-Mikrostrukturkonstruktion (Phasenanteile Aktivmaterial, Poren, Leitruß, Tortuosität der Porenphase, für den flüssigelektrolyt zugängliche Oberfläche der Aktivmaterialien) ergänzt. Mit einem physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodell, das die Transport- und Reaktionskinetik der porösen, unterschiedlich dicken Elektroden über jeweils ein Kettenleitermodell für Kathode und Anode abbildet, gelang es, die Änderung des komplexen Innenwiderstands der Zellen den Widerstandsanteilen ohm'scher Widerstand  $R_0$ , Ladungstransfer  $R_{CT}$ , Kontaktwiderstand  $R_{CC}$ , SEI-Widerstand  $R_{SEI,A}$ , sowie den niederfrequenten Verlustanteilen  $R_{nf}$ , welche die Diffusionsprozesse umfassen, zuzuordnen und für alle Belastungstests zu quantifizieren. Die korrespondierenden Kapazitätsänderungen wurden durch C/40 Messungen mitverfolgt und mittels eines am Institut entwickelten Kennlinienfit-Verfahrens den Verlustmechanismen *Verlust von aktivem Lithium* und *Aktivmasseverlust der Elektroden*, zugeordnet und quantifiziert. Die wichtigsten Aussagen aus dem nachfolgenden umfangreichen Vergleich aller Datensätze sind:

- Der Verlust von aktivem Lithium dominiert bei beiden Zelltypen den Kapazitätsverlust sowohl bei kalendarischer als auch zyklischer Alterung.
- Der Kapazitätsverlust bei zyklischer Alterung ist immer größer als bei kalendarischer Alterung im gleichen Zeitraum.
- Höhere Temperaturen führen zu stärkeren Kapazitätsverlusten.
- Geringe effektive Leitfähigkeiten des Elektrolyten im Porenraum der Elektroden sowie höhere Schichtdicken führen, in Abhängigkeit der Belastungsstärke, zur Elektrolytverarmung in Teilbereichen der Elektroden. Höhere Stromdichten in den übrigen Bereichen verursachen dadurch insbesondere in der Anode eine verstärkte Volumenarbeit, die zu erhöhter Rissbildung in der SEI führt. Der Verlust von aktivem Lithium nimmt durch die Neubildung der SEI (und durch irreversibles Lithium-Plating) bei jedem Zyklus zu. Die Hochenergie-Zelle zeigt hier deutliche Schwächen aufgrund ihrer hohen Tortuosität der Porenphase und der Elektrodendicke.
- Der Verlust an aktivem Lithium ist für die kalendarische Alterung nicht vom Elektroden- oder Zelldesign abhängig.
- Die Veränderung der Innenwiderstandsanteile unterscheidet sich zwischen kalendarischer und zyklischer Alterung nur geringfügig.

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit zusammenfassend beschrieben.

**Grundcharakterisierung bei Begin of Life (BoL)** Die beiden Zelltypen weisen bei vergleichbarer Baugröße eine unterschiedliche Kapazität (HE: 560 mAh, HL: 350 mAh) und Leistungsfähigkeit (HE: maximale Strombelastung 2C, HL: 20C) auf. Analysen mittels Rasterelektronenmikroskop (SEM) und Tomographie (Kathode: FIB/SEM, Anode:  $\mu$ -CT) quantifizieren die vorhandenen Unterschiede im geometrischen Design der nominell gleich zusammengesetzten Elektroden. Makroskopisch unterscheidet sich die Elektrodendicke (HE: Kathode 75  $\mu\text{m}$ , Anode 90  $\mu\text{m}$  / HL: Kathode 30  $\mu\text{m}$ , Anode 55  $\mu\text{m}$ ). Mikroskopisch wird mit SEM für die HL-Anode ein Graphit mit kleinerer Partikelgröße, mit  $\mu$ -CT eine höhere Porosität (HE 25 % / HL 34 %), niedrigere Tortuosität (HE 4,17 / HL 2,54) und höherer aktiver Oberfläche (HE 0,31  $\mu\text{m}^{-1}$  / HL 0,35  $\mu\text{m}^{-1}$ ) analysiert. EDX und FIB/SEM zeigen bei den Blendkathoden keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung und keine weiteren geometrischen Unterschiede mit Ausnahme der Schichtdicke. Die C/40 Kennlinien sind identisch, und für beide Zelltypen bestätigt die Kennlinienfitmethode im Ausgangszustand ein gleiches Balancing der Elektroden. Die elektrochemische Impedanzanalyse an Vollzellen (im Anlieferungszustand) und daraus hergestellten Experimentalzellen (Halbzellen mit 2,54  $\text{cm}^2$  Elektrodenfläche und Netzreferenzelektrode) zeigt dagegen deutliche Unterschiede in Impedanzform und Betrag. Eine Ladezustandsvariation von Vollzellen und Halbzellen ermöglicht mittels der Methode der Verteilung der Relaxationszeiten (DRT) die Zuordnung zu folgenden physikalischen Verlustprozessen: Für hohe Frequenzen um 10 kHz die Kontaktwiderstände Elektrode/Stromableiter für Kathode sowie Anode, um 100 Hz der SoC unabhängige Beitrag der SEI Anode, um 10 Hz der ausgeprägt SoC abhängige Ladungstransfer der Kathode, der für niedrige SoCs um bis zu 1700 % anwächst, und im BoL-Zustand



den wesentlich kleineren Ladungstransfer der Anode immer überlagert. Neben diesen, in beiden Zellen existierenden Verlustprozessen sind bei der HE-Zelle im Bereich 100 bis 1000 Hz zusätzliche Polarisationsanteile vorhanden, die auf höhere Schichtdicken von Kathode und Anode sowie auf höhere Porosität/niedrigere Tortuosität der Anode zurückzuführen sind. Durch die begrenzte ionische Leitfähigkeit im Porenraum und die langen Leitungspfade in den Elektroden werden die elektrochemischen Prozesse an der Partikelgrenzfläche beeinflusst. Deutlich wird dies auch bei der anschließenden Quantifizierung der Verlustprozesse über Ersatzschaltbildmodelle. Der Vergleich zwischen einem seriellen ESB mit RQ Elementen und einem ESB mit Kettenleitermodellen (TLM) für Anode und Kathode zeigt, dass die gemessenen Impedanzen viel exakter nachgebildet werden können, wenn man die Kopplung aus Elektrochemie am und im Aktivmaterialpartikel und den Einfluss der Mikrostrukturparameter sowie der Schichtdicke in der Beschreibung der Leitungspfade berücksichtigt. Die physikalisch korrekte Modellierung der Impedanzen wird mittels Residuen bewertet. Die effektive ionische Leitfähigkeit, welche sich aus dem Quotient von Porosität und Tortuosität ergibt, ist, ungeachtet der Schichtdickenunterschiede im Fall der HL-Anode um mehr als Faktor 3 größer als bei der HE-Anode. Neben der korrekten Beschreibung der Elektrodenimpedanzen lassen sich aus den quantifizierten Werten und den Mikrostrukturdaten auch die spezifischen Widerstände der Kathoden und Anoden berechnen. Der spezifische Ladungstransfer  $R_{CT,K}$  der Blendkathode wurde daher auch erstmals in der Arbeit bestimmt, er liegt für den diskutierten SoC 40 % bei gleicher nomineller Zellchemie für die HE-Kathode bei  $255 \Omega \text{ cm}^2$ , für die HL-Kathode bei  $278 \Omega \text{ cm}^2$ . Die geringe Abweichung von 10 % kann mit dem Fehlereintrag in den einzelnen notwendigen Charakterisierungsschritten erklärt werden. Bei den Anoden ergeben sich erwartungsgemäß Unterschiede, die HE-Anode weist hier  $12 \Omega \text{ cm}^2$  für die SEI und  $52 \Omega \text{ cm}^2$  für den Ladungstransfer auf, während die HL-Anode einen sechsfachen SEI-Widerstand von  $74 \Omega \text{ cm}^2$  aber einen auf ein Drittel reduzierten spezifischen Ladungstransferwiderstand von  $17 \Omega \text{ cm}^2$  besitzt. Erklärt werden diese Unterschiede durch die beiden unterschiedlichen Graphitqualitäten (natürlich könnten die Formierbedingungen oder verschiedene Additive zum Elektrolyt eine zusätzliche (!) Rolle spielen), die dann aufgrund der um den Faktor drei unterschiedlichen effektiven Leitfähigkeit letztendlich die Leistungslimitierung der HE-Zelle erklären. Unter Last kommt es in den mit Elektrolyt gefüllten Poren der Elektroden zu einem starken Lithium-Ionen-Konzentrationsgefälle zwischen Separator und Stromableiter bis zur schlussendlichen Verarmung. „Tieferliegende“ Elektrodenbereiche sind ionisch nicht mehr an die Zellreaktion angebunden. Hingegen nimmt in Separatornähe die lokale Stromdichte zu, die hierdurch resultierende Überspannung sorgt für ein rapides Einbrechen der Zellspannung und begrenzt somit die Lade- und Entladevorgänge frühzeitig. Die Analyse der niederfrequenten Verlustprozesse konnte mit dem angewandten Zeitbereichsverfahren nicht durchgeführt werden. Das an einer NMC-Kathode entwickelte und validierte Verfahren ließ sich im Rahmen der Arbeit nicht auf die beiden untersuchten Zellen übertragen. Durch starke Selbstentladung der Zellen oder auch einem Spannungsabsinken aufgrund Homogenisierungseffekten in den Elektroden war die Spannungsantwort nicht zuverlässig auswertbar. Trotz zusätzlich verwendeter Kompensationsmethoden konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden bzw. ergaben sich starke Pseudoprozesse in den Spektren. In Folge dessen wurde eine Kombination aus DC-Widerstandsmessung und EIS-Messung zur Untersuchung der Verlustprozesse im mHz bis  $\mu\text{Hz}$  Bereich angewandt. Die Differenz aus gemessenem DC-Widerstand und der Summe

der quantifizierten Verlustanteile aus dem Impedanzspektrum bildeten den Widerstandsanteil der niederfrequenten Verlustprozesse ab. Eine detaillierte Auftrennung konnte hiermit jedoch nicht vorgenommen werden, eine qualitative Beurteilung, auch für die spätere Alterungsstudie, war damit jedoch möglich. Für den Neuzustand der Zellen zeigt sich somit abschließend, dass sowohl der Ladungstransfer der Kathode als auch die Summe der niederfrequenten Verluste den Innenwiderstand beider Zelltypen dominieren.

**Kalendarische und zyklische Alterungsstudie** Die zyklische Alterung beider Zelltypen wurde bei 25 °C, 40 °C und 60 °C in zwei Belastungsszenarien (niedrige: 0.5C/1C mit 500 Zyklen, hohe Rate: 1C/2C mit 1000 Zyklen) bei identischer Versuchsdauer untersucht. Die kalendarische Alterung fand bei identischen Temperaturen und Lager-SoCs von 0 %, 25 %, 50 %, 75 % und 100 % statt. So konnte der Einfluss der rein kalendarischen Alterung bei der zyklischen Belastung berücksichtigt und der Anteil daran abgeschätzt werden. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden je Alterungsversuch zwei Zellen gealtert, woraus sich in Summe 84 gealterte Zellen ergaben. Die Serienstreuung hinsichtlich Kapazität und Innenwiderstand wurde vor Testbeginn überprüft. Die festgestellten Abweichungen waren vernachlässigbar, es konnte also davon ausgegangen werden, dass keine Zelle mit einer Vorschädigung gealtert wurde. Alle Zellen wurden vor den eigentlichen Alterungsreihen einem Nachformierungsschritt unterzogen, um gleiche Ausgangsbedingungen zu gewährleisten. Bei der HE-Zelle stellten sich nach 60 Zyklen stabile Verhältnisse ein, bei der HL-Zelle reichten 15 aus. Die Charakterisierung der gealterten Zellen erfolgte ebenfalls mittels Kennlinienfit und kombinierter Analyse aus DC-Widerstand und EIS-Messung. Die Messreihe der HE-Zelle mit zyklischer Belastung bei der hohen Rate musste allerdings schon nach 500 Zyklen - also der Hälfte der geplanten Messdauer – aufgrund starken Kapazitätsverlustes abgebrochen werden. Bei den kalendarisch gealterten Zellen zeigte sich, dass höhere Temperaturen sowie höhere Ladezustände einen stärkeren Kapazitätsverlust verursachen. Zwischen der HE- und HL-Zelle war, zunächst rein qualitativ betrachtet, kein Unterschied zu erkennen. Die Ursache der Kapazitätsabnahme konnte bei allen Zellen dem Verlust von aktivem Lithium (d.h. dem Verbrauch von Lithium in der SEI Schicht während der Alterungsversuche) zugeordnet werden. Bei keiner gealterten Zelle wurde die Kapazität der Zelle durch eine der beiden Elektroden begrenzt, wenn auch ein (geringer) Aktivmasseverlust bei der Kathode bei hohen Ladezuständen nachgewiesen wurde. Normiert man die an der SEI verbrauchte Ladungsmenge auf die aktive Oberfläche der Graphitanode, so ergibt sich für beide Zelltypen ein identisches Resultat. Somit erfolgt der Lithiumverlust bei Lagerung in Abhängigkeit von Temperatur und Lager-SoC mit der gleichen Rate und ist somit für die kalendarische Alterung nicht vom Elektroden- oder Zelldesign abhängig. Bei der zyklischen Belastung war der Kapazitätsverlust der HL-Zelle nur geringfügig höher, somit dominiert hier eindeutig der kalendarische Alterungseffekt. Bei der zyklischen Belastung der HE-Zellen war der Kapazitätsverlust mit bis zu 30 % hingegen viel ausgeprägter. Hiermit bestätigt sich die Vermutung, dass im Lastfall die hohen Schichtdicken beider Elektroden und die um den Faktor drei geringere effektive ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten in der Anode die lokale Stromdichte in den separaternahen Elektrodenbereichen kritisch anwachsen lässt. Damit einher geht bei jedem Ladevorgang eine Volumenzunahme der besonders belasteten Graphitpartikel, also einem „Aufblättern“ der einzelnen Graphitebenen,

Lithium-Verbrauch durch SEI-Neubildung und möglicherweise zu (ebenfalls irreversiblen) Lithium-Plating. Bei der Innenwiderstandsveränderung konnte für beide Zelltypen eine ähnliche relative Zunahme während der zyklischen Belastung festgestellt werden, verursacht durch die Kontaktwiderstände zwischen Elektroden/Stromableiter, den SEI-Widerstand der Anode sowie der Ladungstransferwiderstand an der Kathode. Dieser stieg in HE und HL Zellen in 15 Wochen um das 3 fache auf rund  $750 \Omega \text{ cm}^2$  an. Die messbaren Veränderungen hängen von den jeweils in den Zellen vorhandenen aktiven Oberflächen (freie Oberfläche zwischen Aktivmaterialpartikeln und Flüssigelektrolyt) ab. Bei der HE-Zelle ist durch die zyklische Belastung ein stärkere Zunahme des Kontaktwiderstandes zu erkennen, der nach Post-Mortem Analyse der Anode zugeordnet werden konnte. Die Interpretation der Veränderungen des SEI-Widerstands  $R_{SEI,A}$  während der zyklischen Belastung erweist sich bei der Gegenüberstellung beider Zelltypen als problematisch. Die Überlagerung von zwei Effekten wird hierfür verantwortlich gemacht: neu entstandene Oberfläche in Form von Mikrorissen in der Anode verursacht eine messbare Widerstandssenkung, eine dickere SEI-Schicht dagegen einen Widerstandsanstieg. Je nachdem welcher Prozess dominiert, stellt sich der Beitrag in der Impedanz dar. Zusätzlich scheint es durch die Volumenarbeit zu einem Kontaktverlust der Partikel untereinander und zum Stromableiter gekommen zu sein. Bei der HL-Zelle ist sogar eine deutliche Abnahme des SEI-Widerstandes zu erkennen, da aufgrund der wesentlich kleineren Graphitpartikel die Schaffung neuer Oberfläche durch Rissbildung stärker ist und die Eigenschaften des SEI-Widerstandes dominiert. Auch steigt der Kontaktwiderstand nicht so stark an, da der Verbund von kleineren Partikeln durch die Ausdehnung weniger stark beeinflusst wird. Der Unterschied in der Widerstandszunahme lässt sich hier auf die Unterschiede im Graphit und der Anodenmikrostruktur zurückführen. Die höhere Schichtdicke auf der Kathodenseite beeinflusst die Kathodenverlustprozesse nicht.

Zusammengefasst ermöglichte der verwendete Ansatz aus Kennlinienfit, Impedanzanalyse, Mikrostrukturekonstruktion und der Quantifizierung der Widerstandsanteile nicht nur die Identifikation und Zuordnung der aufgetretenen Degradationsmechanismen, sondern ermöglichte auch eine Korrelation mit Mikrostruktureigenschaften des jeweiligen Zelltyps. Dies zeigt auch, dass die Betrachtung reiner materialabhängiger Alterungsprozesse das Ermüdungsverhalten von Zellen vor allem unter Belastung nicht korrekt wiedergibt. Zudem kann die Kenntnis über die quantitative Veränderung einzelner Widerstandsanteile in Abhängigkeit der Belastung und Zeit für die Prädiktion der Zellalterung in Batteriemodellen verwendet werden, wodurch eine präzisere SoH-Bestimmung ermöglicht wird.



# A. Anhang

## A.1. Abkürzungsverzeichnis

BEV	Elektrofahrzeug, <i>battery electric vehicle</i>
CC	Kontaktwiderstand, <i>current collector</i>
CNLS	<i>complex nonlinear least square fit</i>
CPE	Konstantphasenelement, <i>constant phase element</i>
CT	Ladungstransfer, <i>charge transfer</i>
DC	Gleichstrom
DRT	Verteilung der Relaxationszeiten, <i>distribution of relaxation times</i>
EC	Ethylencarbonat
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
ESB	Ersatzschaltbild
FEM	Finite Elemente Methode
FFKM	Perfluorkautschuk
FIB	fokussierter Ionenstrahl, <i>focused ion beam</i>
FLW	<i>finite length warburg</i>
FRA	<i>frequency response analyzer</i>
FSW	<i>finite space warburg</i>
KK	Kramers-Kronig
LCO	Lithiumkobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ )
LFP	Lithiumeisenphosphat ( $\text{LiFePO}_4$ )
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
NCA	Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid ( $\text{LiNiCoAlO}_2$ )
OCV	Leerlaufspannung, <i>open circuit voltage</i>
PEEK	Polyetheretherketon
PHEV	Hybridfahrzeug, <i>plugin hybrid electric vehicle</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	<i>solid electrolyte interphase</i>
SoC	Ladezustand. <i>state of charge</i>
SoH	Degradationszustand. <i>state of health</i>
TLM	Kettenleitermodell. <i>transmission line model</i>

## A.2. Symbolverzeichnis

A	Elektrodenfläche/Fläche
$C_{spez}$	spezifische Kapazität
nC	C-Rate, auf die Kapazität der Zelle normierte Stromrate
$C_{diff}$	differentielle Kapazität
$C_{nenn}$	Nennkapazität
D	Diffusionskoeffizient
$E_A$	Aktivierungsenergie
F	Faraday-Konstante
I	Strom
L	Schichtdicke
P	Leistung
Q	Ladung
$R_g$	ideale Gaskonstante
R	Widerstand
T	Temperatur
U	Spannung
$U_{OCV}$	Leerlaufspannungen
W	Energie
Z	komplexe Impedanz
$Z'/Z''$	Real-/Imaginärteil der komplexen Impedanz
$a_v$	spezifische Oberfläche
c	Konzentration
d	Durchmesser
f	Frequenz
j	imaginäre Einheit
$j$	Stromdichte
m	molare Masse
$m_{Zelle}$	Zellmasse
z	Zahl der pro Formeleinheit übertragenen Ladungen
$\gamma/g$	kontinuierliche/diskrete Verteilung der Relaxationszeiten
$\varepsilon$	Volumenanteil (Porosität)
$\phi$	Phasenwinkel
$\chi_{e^-/ion}$	differentieller elektronischer/ionischer Widerstand
$\rho$	spezifischer Widerstand
$\sigma_{e^-/ion}$	spezifische elektronische/ionische Leitfähigkeit
$\sigma_{eff}$	effektive Leitfähigkeit
$\tau$	Zeitkonstante
$\tau_{str}$	Tortuosität
$\zeta$	spezifischer Grenzflächenwiderstand
$\omega$	Kreisfrequenz

## A.3. Betreute studentische Arbeiten

- Janina Costard, *Modellierung verschiedener Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien*, Masterarbeit, 2013
- Bernd Freudenmann, *Untersuchung verschiedener Präparationsmethoden kommerzieller Elektroden*, Bachelorarbeit, 2013
- Mirko Wörn, *Entwicklungen im Bereich Elektrolyte*, Seminararbeit, 2013
- Florian Schoch, *Marktanalyse Lithium-Ionen Batterie*, Seminararbeit, 2013
- Johannes Nehen, *Alterungsmechanismen von NMC-Kathoden*, Seminararbeit, 2013
- Martin Waldvogel, *Optische Untersuchung der Formierungsprozesse in Lithium-Ionen Batterien während der ersten Zyklen*, Masterarbeit, 2013
- Daniel Bast, *Untersuchung der Stabilität und Reproduzierbarkeit von Referenz-Elektroden für Lithium-Ionen Experimentalzellen*, Bachelorarbeit, 2013
- Mirko Wörn, *Untersuchung von irreversiblen Kapazitätsverlust in Lithium-Ionen Batterien*, Masterarbeit, 2014
- Leonie Tatzel, *Elektrochemische Charakterisierung einer kommerziellen Hochleistungspouchzelle*, Bachelorarbeit, 2014
- Alena Larrisa Weber, *Entwurf eines zeitoptimierten Ladeverfahrens für Lithium-Ionen Batterien*, Bachelorarbeit, 2014
- Michael Dippon, *Modellierung der Festkörperdiffusion von Lithium-Ionen Batterie im Zeitbereich*, Seminararbeit, 2014
- Kathrin Kadel, *Experimentelle Untersuchungen zur Temperierung von Lithium-Ionen Batteriezellen*, Bachelorarbeit, 2014
- Sophia Gantenbein, *Modellierung und Simulation des Spannungsverhaltens einer Lithium-Ionen-Zelle*, Masterarbeit, 2015
- Johannes Bucher, *Aufbau eines automatisierten Mehrkanalmessplatzes zur seriellen Impedanzmessung*, Diplomarbeit, 2015
- Julia Lehmann, *Wechselwirkung zwischen Mikrostruktur und elektrochemischer Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen Batterieelektroden*, Bachelorarbeit, 2015
- Michael Dippon, *Untersuchung von Degradationsmechanismen bei zyklischer Belastung von Lithium-Ionen Batterien*, Masterarbeit, 2015
- Mina Krompic, *Untersuchung der Anodenimpedanz gealterter Lithium-Ionen Batterien mittels eines 4-Elektroden-Experimentalzellgehäuses*, Masterarbeit, 2015

- Bernd Freudenmann, *Zeitbereichsmodellierung von Lithium-Ionen Batterien auf Elektrodenoberfläche*, Masterarbeit, 2016
- Maximilian Binzler, *Untersuchung von Degradationsmechanismen bei kalendarischer und betrieblicher Belastung von Lithium-Ionen Batterien*, Bachelorarbeit, 2016
- Jonas Jahn, *Untersuchung der niederfrequenten Impedanz einer Lithium-Ionen Batterie*, Bachelorarbeit, 2016
- Benedikt Lang, *Untersuchung von Degradationsmechanismen von Lithium-Ionen Hochenergiezellen*, Masterarbeit, 2017
- Selina Engelhardt, *Entwicklung eines Matlab-Modells zur Beschreibung poröser Batterieelektroden*, Bachelorarbeit, 2017
- Patrik Föllmer, *Aufbau und Inbetriebnahme eines automatisierten Teststandes zur Charakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen mittels Impedanzspektroskopie*, Masterarbeit, 2017
- Leonie Tatzel, *Untersuchung der niederfrequenten Verlustprozesse in Lithium-Ionen Batterien*, Masterarbeit, 2017
- Patrick Schmich, *Untersuchung von Degradationsmechanismen bei zyklischer Belastung von Lithium-Ionen Batterien*, Masterarbeit, 2017

## A.4. Veröffentlichungen

- J. Illig, J.P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber and E. Ivers-Tiffée, *Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO<sub>4</sub>-cells*, Journal of Power Sources 239 (2013), 670-679
- J. Costard, M. Ender, M. Weiss and E. Ivers-Tiffée, *Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries II. Experimental Study of Different Reference Electrode Designs and their Implications for Half-Cell Impedance Spectra*, Journal of the Electrochemical Society 164(2), A80-A87, (2017)
- S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries: Part I*, Journal of Power Sources 379 (2018), 317-327
- P. Braun, C. Uhlmann, M. Weiss, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, *Assessment of all-solid-state lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources 393 (2018), 119-127.



## A.5. Tagungsbeiträge

- J. Illig, J.P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Contributions of LiFePO<sub>4</sub> - and Graphite-Electrode to the Total Impedance of a 18650 Lithium-Ion Cell*, 16th IMLB (Jeju, Korea), 18.06. - 18.06.2012
- J. Illig, J.P. Schmidt, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Quantification of Impedance Contributions of LiFePO<sub>4</sub> - and Graphite-Electrode to the Total Impedance of a Commercial 18650 Lithium-Ion Cell*, UECT 2012 (Ulm, Germany), 03.07. - 05.07.2012
- J. Illig, J.P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Understanding the impedance of 18650 cells by experimental cell measurements*, IWIS (Chemnitz, Germany), 27.09. - 27.09.2012
- J. Illig, J.P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO<sub>4</sub>-cells*, Kraftwerk Batterie 2013 (Aachen, Germany), 25.02. - 27.02.2013
- J. Illig, J.P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Multi-Step Approach for Impedance Analysis of 18650 Lithium-Ion Cells*, 9th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy (Okinawa, Japan), 17.06. - 21.06.2013
- M. Weiss, J. Illig, J.P. Schmidt, M. Ender, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Determination of Lithium Diffusion Coefficients in Commercial Electrodes by Impedance Modeling*, 224th ECS (San Francisco, USA), 28.10. - 01.11.2013
- J. Costard, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathodes by Three-Electrode Impedance Measurements*, Gordon Research Conference (Ventura, USA), 09.03. - 14.03.2014
- M. Weiss, J. Illig, M. Ender, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *A comprehensive study on Reference Electrodes in Lithium Ion Cells*, Gordon Research Conference (Ventura, USA), 09.03. - 14.03.2014
- J. Costard, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathodes by Three-Electrode Impedance Measurements*, UECT 2014 (Ulm, Germany), 23.06. - 26.06.2014
- M. Weiss, C. Uhlmann, M. Wörn, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Li-metal plating studied by voltage relaxation and impedance analysis of a high-energy pouch cell*, UECT 2014 (Ulm, Germany), 23.06. - 26.06.2014
- J. Costard, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Reference electrode materials for three-electrode impedance measurements: reliability, reproducibility and long-term stability*, 65th annual meeting of the International Society of Electrochemistry (Lausanne, Switzerland), 31.08. - 05.09.2014

- D. Werner , A. Loges , M. Weiss , E. Ivers-Tiffée , Th. Wetzel, *Temperature control of Lithium-Ion Batteries*, Kraftwerk Batterie 2015 (Aachen, Germany), 28.04. - 29.04.2015
- J. Costard, M. Ender, J. Illig, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *A new type of reference electrode for three-electrode setups: choice of material and geometry*, 227th ECS Meeting (Chicago, USA), 24.05. - 28.05.2015
- E. Ivers-Tiffée, M. Schönleber, M. Weiss, *Electrode and interfaces assessed by tomography methods and impedance analysis*, Munich Battery Discussions, (München, Germany), 14.03. - 15.03.2016
- M. Weiss, S. Gantenbein, M. Dippon, E. Ivers-Tiffée, *Lifetime analysis of high-energy Lithium-Ion Batteries by impedance measurements*, Kraftwerk Batterie 2016 (Münster, Germany), 26.04. - 27.04.2016
- M. Schönleber, M. Weiss, V. Liebau, J. P. Schmidt, P. Lamp, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Capacity degradation of automotive Lithium-Ion Batteries*, Kraftwerk Batterie 2016 (Münster, Germany), 26.04. - 27.04.2016
- J. Costard, M. Ender, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Modelling of NMC cathodes of high-energy and high-power cells with a transmission line model*, ECCOMAS Congress 2016, (Kreta, Griechenland), 05.06. - 10.06.2016
- S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Impedance based Time-Domain Modeling of Lithium-Ion Batteries*, 15th UECT 2016 (Ulm, Germany), 20.07. - 21.07.2016
- M. Dippon, M. Weiss, S. Gantenbein, E. Ivers-Tiffée, *Lifetime analysis of high energy Lithium-Ion Batteries by impedance measurements*, 15th UECT 2016 (Ulm, Germany), 20.07. - 21.07.2016
- P. Braun, C. Wurst, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Quantification of the LiCoO<sub>2</sub> / LIPON charge-transfer resistance*, 15th UECT 2016 (Ulm, Germany), 20.07. - 21.07.2016
- M. Weiss, M. Ender, E. Ivers-Tiffée, *Assessment of High-Energy and High-Power Graphite Anodes with Transmission Line Models*, 15th UECT 2016 (Ulm, Germany), 20.07. - 21.07.2016
- S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Impedance based Time-Domain Modeling of Lithium-Ion Batteries*, 9th IWIS 2016 (Chemnitz, Germany), 26.09. - 28.09.2016
- M. Dippon, M. Weiss, S. Gantenbein, E. Ivers-Tiffée, *Lifetime analysis of high energy Lithium-Ion Batteries by impedance measurements*, 9th IWIS 2016 (Chemnitz, Germany), 26.09. - 28.09.2016
- P. Braun, C. Wurst, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Quantification of the LiCoO<sub>2</sub>/LIPON charge-transfer resistance*, 2nd Graz Battery Days 2016 (Graz, Austria), 27.09. - 28.09.2016

- M. Weiss, J. Costard, J. Joos, E. Ivers-Tiffée, *Electrodes and Interfaces Assessed by Tomography Methods and Impedance Analysis*, 2nd Graz Battery Days 2016 (Graz, Austria), 27.09. - 28.09.2016
- M. Weiss, M. Dippon, E. Ivers-Tiffée, *Lifetime Analysis of Lithium-Ion Batteries by OCV-curve Measurements and Impedance Spectroscopy*, AABC 2017 (Mainz, Germany), 30.01. - 02.02.2017
- M. Schönleber, M. Weiss, V. Liebau, J. P. Schmidt, P. Lamp, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Capacity degradation of automotive Lithium-Ion Batteries*, AABC 2017 (Mainz, Germany), 30.01. - 02.02.2017
- M. Weiss, M. Dippon, E. Ivers-Tiffée, *Lifetime Analysis of Lithium-Ion Batteries by OCV-curve Measurements and Impedance Spectroscopy*, ModVal14 (Karlsruhe, Germany), 02.03. - 03.03.2017
- E. Ivers-Tiffée, P. Braun, M. Weiss, *Design Rules for All-Solid-State Li-Ion Batteries*, Munich Battery Discussions, (München, Germany), 13.03. - 14.03.2017
- M. Weiss, M. Dippon, Benedikt Lang, E. Ivers-Tiffée, *Lifetime Analysis of Lithium-Ion Batteries by OCV-curve Measurements and Impedance Spectroscopy*, Kraftwerk Batterie (Aachen, Germany), 29.03. - 30.03.2017
- M. Dippon, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Thermal gradients in high power and high energy lithium-ion cells analysed by Electrothermal Impedance Spectroscopy (ETIS)*, Kraftwerk Batterie (Aachen, Germany), 29.03. - 30.03.2017
- S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Electrochemical characterization and physically based modeling of lithium-ion batteries*, Autoreg 2017 (Berlin, Germany), 05.07. - 06.07.2017
- M. Dippon, M. Weiss, S. Gantenbein, E. Ivers-Tiffée, *Separation of cyclic aging from calendar aging of lithium-ion batteries by an advanced impedance study*, 3rd GIBS 2017 (Hadera, Israel), 10.09. - 13.09.2017
- S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Impedance based Time-Domain Modeling of Lithium-Ion Batteries*, 3rd GIBS 2017 (Hadera, Israel), 10.09. - 13.09.2017
- P. Braun, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Designing All-Solid-State-Batteries: a Model Approach*, 2nd Dresden Battery Days (Dresden, Germany), 18.09. - 20.09.2017
- M. Weiss, P. Braun, C. Uhlmann, E. Ivers-Tiffée, *Separation of the Bulk and Grain Boundary Conductivity Contributions in Solid Electrolytes*, Batterieforum Deutschland (Berlin, Germany), 24.01. - 26.01.2018
- P. Braun, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *A of All-Solid-State Batteries with Different Solid Electrolytes*, Batterieforum Deutschland (Berlin, Germany), 24.01. - 26.01.2018

- S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Analyzing the performance limitations of a commercial lithium-ion battery by an impedance based cell model*, AABC 2018 (Mainz, Germany), 29.01. - 01.02.2018
- M. Dippon, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Temperature Gradients in Lithium-Ion Batteries determined by In-Situ Electrothermal Impedance Spectroscopy (ETIS)*, AABC 2018 (Mainz, Germany), 29.01. - 01.02.2018
- M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Lebensdaueranalyse von Lithium-Ionen Batterien mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) und der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT)*, 25. Entwickler- und Anwenderforum München (München, Germany), 21.02.2018
- E. Ivers-Tiffée, M. Weiss, P. Braun, *Performance analysis of Lithium-ion-batteries: status and prospects*, DPG Annual Meeting (Erlangen, Germany), 06.03.2018
- E. Ivers-Tiffée, M. Weiss, P. Braun, *Akkutechnologie - Überzogene Erwartungen oder Wachstumsträger*, Andreas Stihl AG, Forschungskolloquium (Waiblingen, Germany), 18.10.2018
- E. Ivers-Tiffée, P. Braun, M. Weiss, *Performance Modeling of All-Solid-State Batteries*, 59th Battery Symposium Japan, (Osaka, Japan), 28.11.2018
- M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Lifetime Analysis of Lithium-Ion Batteries by combining Pulse- and Impedance Spectroscopy Measurements*, Kraftwerk Batterie (Aachen, Germany), 03.04. - 04.04.2019

## A.6. Zelldatenbank

### Grundcharakterisierung Alterungsstudie

AG-A03K-4214 HE  
AG-B03K-4217 HL

AG-A03K-3880	HE	zyklische Alterung - niedrige Rate, 25 °C
AG-A03K-3881	HE	zyklische Alterung - niedrige Rate, 25 °C
AG-A03K-3882	HE	zyklische Alterung - niedrige Rate, 40 °C
AG-A03K-3883	HE	zyklische Alterung - niedrige Rate, 40 °C
AG-A03K-3884	HE	zyklische Alterung - niedrige Rate, 60 °C
AG-A03K-3885	HE	zyklische Alterung - niedrige Rate, 60 °C
AG-A03K-3874	HE	zyklische Alterung - hohe Rate, 25 °C
AG-A03K-3875	HE	zyklische Alterung - hohe Rate, 25 °C
AG-A03K-3876	HE	zyklische Alterung - hohe Rate, 40 °C
AG-A03K-3877	HE	zyklische Alterung - hohe Rate, 40 °C
AG-A03K-3878	HE	zyklische Alterung - hohe Rate, 60 °C
AG-A03K-3879	HE	zyklische Alterung - hohe Rate, 60 °C
AG-A03K-3873	HE	kalendarische Alterung - SoC 0 %, 25 °C
AG-A03K-3872	HE	kalendarische Alterung - SoC 0 %, 25 °C
AG-A03K-3871	HE	kalendarische Alterung - SoC 25 %, 25 °C
AG-A03K-3870	HE	kalendarische Alterung - SoC 25 %, 25 °C
AG-A03K-3869	HE	kalendarische Alterung - SoC 50 %, 25 °C
AG-A03K-3868	HE	kalendarische Alterung - SoC 50 %, 25 °C
AG-A03K-3867	HE	kalendarische Alterung - SoC 75 %, 25 °C
AG-A03K-3866	HE	kalendarische Alterung - SoC 75 %, 25 °C
AG-A03K-3865	HE	kalendarische Alterung - SoC 100 %, 25 °C
AG-A03K-3864	HE	kalendarische Alterung - SoC 100 %, 25 °C
AG-A03K-3830	HE	kalendarische Alterung - SoC 0 %, 40 °C
AG-A03K-3829	HE	kalendarische Alterung - SoC 0 %, 40 °C
AG-A03K-3828	HE	kalendarische Alterung - SoC 25 %, 40 °C
AG-A03K-3827	HE	kalendarische Alterung - SoC 25 %, 40 °C
AG-A03K-3826	HE	kalendarische Alterung - SoC 50 %, 40 °C
AG-A03K-3825	HE	kalendarische Alterung - SoC 50 %, 40 °C
AG-A03K-3824	HE	kalendarische Alterung - SoC 75 %, 40 °C
AG-A03K-3823	HE	kalendarische Alterung - SoC 75 %, 40 °C
AG-A03K-3822	HE	kalendarische Alterung - SoC 100 %, 40 °C
AG-A03K-3821	HE	kalendarische Alterung - SoC 100 %, 40 °C

AG-A03K-3798	HE	kalendarische Alterung - SoC 0 %, 60 °C
AG-A03K-3797	HE	kalendarische Alterung - SoC 0 %, 60 °C
AG-A03K-3796	HE	kalendarische Alterung - SoC 25 %, 60 °C
AG-A03K-3795	HE	kalendarische Alterung - SoC 25 %, 60 °C
AG-A03K-3793	HE	kalendarische Alterung - SoC 50 %, 60 °C
AG-A03K-3792	HE	kalendarische Alterung - SoC 50 %, 60 °C
AG-A03K-3794	HE	kalendarische Alterung - SoC 75 %, 60 °C
AG-A03K-3791	HE	kalendarische Alterung - SoC 75 %, 60 °C
AG-A03K-3790	HE	kalendarische Alterung - SoC 100 %, 60 °C
AG-A03K-3843	HE	kalendarische Alterung - SoC 100 %, 60 °C
AG-B03K-5248	HL	zyklische Alterung - niedrige Rate, 25 °C
AG-B03K-5249	HL	zyklische Alterung - niedrige Rate, 25 °C
AG-B03K-5244	HL	zyklische Alterung - niedrige Rate, 40 °C
AG-B03K-5245	HL	zyklische Alterung - niedrige Rate, 40 °C
AG-B03K-5240	HL	zyklische Alterung - niedrige Rate, 60 °C
AG-B03K-5241	HL	zyklische Alterung - niedrige Rate, 60 °C
AG-B03K-5250	HL	zyklische Alterung - hohe Rate, 25 °C
AG-B03K-5251	HL	zyklische Alterung - hohe Rate, 25 °C
AG-B03K-5246	HL	zyklische Alterung - hohe Rate, 40 °C
AG-B03K-5247	HL	zyklische Alterung - hohe Rate, 40 °C
AG-B03K-5242	HL	zyklische Alterung - hohe Rate, 60 °C
AG-B03K-5243	HL	zyklische Alterung - hohe Rate, 60 °C
AG-B03K-5281	HL	kalendarische Alterung - SoC 0 %, 25 °C
AG-B03K-5280	HL	kalendarische Alterung - SoC 0 %, 25 °C
AG-B03K-5279	HL	kalendarische Alterung - SoC 25 %, 25 °C
AG-B03K-5278	HL	kalendarische Alterung - SoC 25 %, 25 °C
AG-B03K-5277	HL	kalendarische Alterung - SoC 50 %, 25 °C
AG-B03K-5276	HL	kalendarische Alterung - SoC 50 %, 25 °C
AG-B03K-5275	HL	kalendarische Alterung - SoC 75 %, 25 °C
AG-B03K-5274	HL	kalendarische Alterung - SoC 75 %, 25 °C
AG-B03K-5273	HL	kalendarische Alterung - SoC 100 %, 25 °C
AG-B03K-5272	HL	kalendarische Alterung - SoC 100 %, 25 °C
AG-B03K-5271	HL	kalendarische Alterung - SoC 0 %, 40 °C
AG-B03K-5270	HL	kalendarische Alterung - SoC 0 %, 40 °C
AG-B03K-5269	HL	kalendarische Alterung - SoC 25 %, 40 °C
AG-B03K-5268	HL	kalendarische Alterung - SoC 25 %, 40 °C
AG-B03K-5267	HL	kalendarische Alterung - SoC 50 %, 40 °C
AG-B03K-5266	HL	kalendarische Alterung - SoC 50 %, 40 °C
AG-B03K-5265	HL	kalendarische Alterung - SoC 75 %, 40 °C
AG-B03K-5264	HL	kalendarische Alterung - SoC 75 %, 40 °C
AG-B03K-5263	HL	kalendarische Alterung - SoC 100 %, 40 °C
AG-B03K-5262	HL	kalendarische Alterung - SoC 100 %, 40 °C

AG-B03K-5261	HL	kalendarische Alterung - SoC 0 %, 60 °C
AG-B03K-5260	HL	kalendarische Alterung - SoC 0 %, 60 °C
AG-B03K-5259	HL	kalendarische Alterung - SoC 25 %, 60 °C
AG-B03K-5258	HL	kalendarische Alterung - SoC 25 %, 60 °C
AG-B03K-5257	HL	kalendarische Alterung - SoC 50 %, 60 °C
AG-B03K-5256	HL	kalendarische Alterung - SoC 50 %, 60 °C
AG-B03K-5255	HL	kalendarische Alterung - SoC 75 %, 60 °C
AG-B03K-5254	HL	kalendarische Alterung - SoC 75 %, 60 °C
AG-B03K-5253	HL	kalendarische Alterung - SoC 100 %, 60 °C
AG-B03K-5252	HL	kalendarische Alterung - SoC 100 %, 60 °C





# Literaturverzeichnis

- [Aga95] AGARWAL, Pankaj: Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* (1995), Bd. 142(12):S. 4159
- [Agu13] AGUBRA, Victor und FERGUS, Jeffrey: Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms. *Materials (Basel, Switzerland)* (2013), Bd. 6(4):S. 1310–1325
- [Alm19] ALMAR, L.; JOOS, J.; WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Microstructural feature analysis of commercial Li-ion battery cathodes by focused ion beam tomography. *Journal of Power Sources* (2019), Bd. 427:S. 1–14
- [And99] ANDERSSON, Anna M.; EDSTRÖM, Kristina und THOMAS, John O.: Characterisation of the ambient and elevated temperature performance of a graphite electrode. *Journal of Power Sources* (1999), Bd. 81-82:S. 8–12
- [And11] ANDRE, D.; MEILER, M.; STEINER, K.; WALZ, H.; SOCZKA-GUTH, T. und SAUER, D. U.: Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(12):S. 5349–5356
- [Aur03] AURBACH, D.: Electrode–solution interactions in Li-ion batteries: a short summary and new insights. *Journal of Power Sources* (2003), Bd. 119-121:S. 497–503
- [Bag14] BAGGETTO, Loïc; MOHANTY, Debasish; MEISNER, Roberta A.; BRIDGES, Craig A.; DANIEL, Claus; WOOD III, David L.; DUDNEY, Nancy J. und VEITH, Gabriel M.: Degradation mechanisms of lithium-rich nickel manganese cobalt oxide cathode thin films. *RSC Advances* (2014), Bd. 4(45):S. 23364
- [Bar05] BARSOUKOV, Evgenij und MACDONALD, James Ross (Editoren): *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2. ed. Aufl. (2005), URL <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/0471716243>
- [Bar13] BARRÉ, Anthony; DEGUILHEM, Benjamin; GROLLEAU, Sébastien; GÉRARD, Mathias; SUARD, Frédéric und RIU, Delphine: A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 241:S. 680–689

- [Bas14] BAST, Daniel: *Stabilität und Reproduzierbarkeit von Referenzelektroden für Lithium-Ionen-Zellen*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (2014)
- [Ber15] BERECIBAR, M.; OMAR, N.; GARMENDIA, M.; DUBARRY, M.; VILLARREAL, I.; VAN DEN BOSSCHE, P. und VAN MIERLO, Joeri: SOH Estimation and Prediction for NMC Cells Based on Degradation Mechanism Detection, in: *2015 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, IEEE, Piscataway, NJ, S. 1–6
- [Blo01] BLOOM, I.; COLE, B.W; SOHN, J.J; JONES, S.A; POLZIN, E.G; BATTAGLIA, V.S; HENRIKSEN, G.L; MOTLOCH, C.; RICHARDSON, R.; UNKELHAEUSER, T.; INGER-SOLL, D. und CASE, H.L: An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells. *Journal of Power Sources* (2001), Bd. 101(2):S. 238–247
- [Blo05a] BLOOM, Ira; CHRISTOPHERSEN, Jon und GERING, Kevin: Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* (2005), Bd. 139(1-2):S. 304–313
- [Blo05b] BLOOM, Ira; JANSEN, Andrew N.; ABRAHAM, Daniel P.; KNUTH, Jamie; JONES, Scott A.; BATTAGLIA, Vincent S. und HENRIKSEN, Gary L.: Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* (2005), Bd. 139(1-2):S. 295–303
- [BMW] BMW AG: BMW i Battery Certificate (SA7AQ) für die HochvoltBatterie – Leistungen und Bedingungen
- [Bod12] BODENES, Lucille; DEDRYVÈRE, Rémi; MARTINEZ, Hervé; FISCHER, Florent; TESSIER, Cécile und PÉRÈS, Jean-Paul: Lithium-Ion Batteries Working at 85°C: Aging Phenomena and Electrode/Electrolyte Interfaces Studied by XPS. *Journal of The Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(10):S. A1739–A1746
- [Bou95] BOUKAMP, Bernard A.: A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. *Journal of The Electrochemical Society* (1995), Bd. 142(6):S. 1885
- [Bra19] BRAUN, Philipp: *Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperbatterien*, Dissertation (2019)
- [Bro05] BROUSSELY, M.; BIENSAN, Ph.; BONHOMME, F.; BLANCHARD, Ph.; HERREYRE, S.; NECHEV, K. und STANIEWICZ, R. J.: Main aging mechanisms in Li ion batteries. *Journal of Power Sources* (2005), Bd. 146(1-2):S. 90–96
- [Buc14] BUCHER, Johannes: *Aufbau eines automatisierten Mehrkanalmessplatzes zur seriellen Impedanzmessung von Lithium – Ionen Zellen*, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (2014)

- [Buc15] BUCHBERGER, Irmgard; SEIDLMEYER, Stefan; POKHAREL, Aneil; PIANA, Michele; HATTENDORFF, Johannes; KUDEJOVA, Petra; GILLES, Ralph und GASTEIGER, Hubert A.: Aging Analysis of Graphite/LiNi 1/3 Mn 1/3 Co 1/3 O 2 Cells Using XRD, PGAA, and AC Impedance. *Journal of The Electrochemical Society* (2015), Bd. 162(14):S. A2737–A2746
- [Bun] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ, BAU UND REAKTORSICHERHEIT: Wie klimafreundlich sind Elektroautos
- [Buq11] BUQA, Hilmi; SCHEIFELE, Werner und BLANC, Pierre: Aqueous Slurry For Battery Electrodes (2011)
- [Cos16] COSTARD, J.; ENDER, M.; WEISS, M. und IVERS-TIFFÉE, E.: Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2016), Bd. 164(2):S. A80–A87
- [Cos18] COSTARD, Janina: *Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für Lithium-Ionen Batterien*, Dissertation (2018), URL <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:0072-843539>
- [Dan11] DANIEL, Claus und BESENHARD, Jürgen Otto (Editoren): *Handbook of battery materials*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, 2., completely rev. and enl. ed. Aufl. (2011)
- [Dar16] DARMA, Mariyam Susana Dewi; LANG, Michael; KLEINER, Karin; MEREACRE, Liuda; LIEBAU, Verena; FAUTH, Francois; BERGFELDT, Thomas und EHRENBERG, Helmut: The influence of cycling temperature and cycling rate on the phase specific degradation of a positive electrode in lithium ion batteries: A post mortem analysis. *Journal of Power Sources* (2016), Bd. 327:S. 714–725
- [Del14] DELACOURT, C.; RIDGWAY, Paul. L.; SRINIVASAN, V. und BATTAGLIA, V.: Measurements and Simulations of Electrochemical Impedance Spectroscopy of a Three-Electrode Coin Cell Design for Li-Ion Cell Testing. *Journal of The Electrochemical Society* (2014), Bd. 161(9):S. A1253–A1260
- [DIN] DIN: DIN 91252:2016-11, Elektrische Straßenfahrzeuge\_- Batteriesysteme\_- Anforderungen an die Gestaltung von Lithium-Ionen-Batteriezellen; Text Deutsch und Englisch
- [dL63] DE LEVIE, R.: On porous electrodes in electrolyte solutions. *Electrochimica Acta* (1963), Bd. 8(10):S. 751–780
- [Doy93] DOYLE, Marc: Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society* (1993), Bd. 140(6):S. 1526

- [Dub06] DUBARRY, Matthieu; SVOBODA, Vojtech; HWU, Ruey und YANN LIAW, Bor: Incremental Capacity Analysis and Close-to-Equilibrium OCV Measurements to Quantify Capacity Fade in Commercial Rechargeable Lithium Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters* (2006), Bd. 9(10):S. A454
- [Dub17] DUBARRY, Matthieu; BERECIBAR, M.; DEVIE, A.; ANSEÁN; OMAR, N. und VILLARREAL, I.: State of health battery estimator enabling degradation diagnosis: Model and algorithm description. *Journal of Power Sources* (2017), Bd. 360:S. 59–69
- [Eck14] ECKER, Madeleine; NIETO, Nerea; KÄBITZ, Stefan; SCHMALSTIEG, Johannes; BLANKE, Holger; WARNECKE, Alexander und SAUER, Dirk Uwe: Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O<sub>2</sub>-based 18650 lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 248:S. 839–851
- [EL-18] EL-CELL GMBH: ECC-Combi: Electrochemical test cell applicable both as 2- and 3-electrode test cell (2018), URL <https://el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-combi#>
- [End11] ENDER, Moses; JOOS, Jochen; CARRARO, Thomas und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells. *Electrochemistry Communications* (2011), Bd. 13(2):S. 166–168
- [End12a] ENDER, Moses; JOOS, Jochen; CARRARO, Thomas und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Quantitative Characterization of LiFePO<sub>4</sub> Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography. *Journal of The Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(7):S. A972–A980
- [End12b] ENDER, Moses; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Analysis of Three-Electrode Setups for AC-Impedance Measurements on Lithium-Ion Cells by FEM simulations. *Journal of The Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(2):S. A128
- [End13] ENDER, Moses; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: A novel method for measuring the effective conductivity and the contact resistance of porous electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* (2013), Bd. 34:S. 130–133
- [End14a] ENDER, Moses; JOOS, Jochen; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 269:S. 912–919
- [End14b] ENDER, Moses Johannes: *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*, Dissertation (2014), URL <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0072-402846>
- [End16] ENDER, M.; ILLIG, J. und IVERS-TIFFÉE, E.: Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2016), Bd. 164(2):S. A71–A79
- [Eul60] EULER, J. und NONNENMACHER, W.: Stromverteilung in porösen elektroden. *Electrochimica Acta* (1960), Bd. 2(4):S. 268–286

- [Gai17] GAIDEN, Patrick: Das Klimaschutzziel von -40 Prozent bis Das Klimaschutzziel von -40 Prozent bis 2020: Wo landen wir ohne weitere Maßnahmen? Eine realistische Bestandsaufnahme auf Basis aktueller Rahmendaten (2017)
- [Gom11] GOMEZ, Jamie; NELSON, Ruben; KALU, Egwu E.; WEATHERSPOON, Mark H. und ZHENG, Jim P.: Equivalent circuit model parameters of a high-power Li-ion battery: Thermal and state of charge effects. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(10):S. 4826–4831
- [Han13] HANG, Tao; MUKOYAMA, Daikichi; NARA, Hiroki; TAKAMI, Norio; MOMMA, Toshiyuki und OSAKA, Tetsuya: Electrochemical impedance spectroscopy analysis for lithium-ion battery using Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 222:S. 442–447
- [Han14] HANDEL, Patricia; FAULER, Gisela; KAPPER, Katja; SCHMUCK, Martin; STANGL, Christoph; FISCHER, Roland; UHLIG, Frank und KOLLER, Stefan: Thermal aging of electrolytes used in lithium-ion batteries – An investigation of the impact of protic impurities and different housing materials. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 267:S. 255–259
- [Hav67] HAVRILIAK, S. und NEGAMI, S.: A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer* (1967), Bd. 8:S. 161–210
- [He11] HE, Wei; WILLIARD, Nicholas; OSTERMAN, Michael und PECHT, Michael: Prognostics of lithium-ion batteries based on Dempster–Shafer theory and the Bayesian Monte Carlo method. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(23):S. 10314–10321
- [Hon08] HONKURA, Kohei; HONBO, Hidetoshi; KOISHIKAWA, Yoshimasa und HORIBA, Tatsuo: State Analysis of Lithium-Ion Batteries Using Discharge Curves, in: *ECS Transactions*, ECS, S. 61–73
- [Hon11] HONKURA, Kohei; TAKAHASHI, Ko und HORIBA, Tatsuo: Capacity-fading prediction of lithium-ion batteries based on discharge curves analysis. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(23):S. 10141–10147
- [III10] ILLIG, Jörg; CHROBAK, Thorsten; ENDER, Moses; SCHMIDT, Jan Philipp; KLOTZ, Dino und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Studies on LiFePO<sub>4</sub>, ECS Transactions, ECS, S. 3–17
- [III12] ILLIG, J.; ENDER, M.; CHROBAK, T.; SCHMIDT, J. P.; KLOTZ, D. und IVERS-TIFFÉE, E.: Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO<sub>4</sub>-Cathodes by Impedance Modeling. *Journal of the Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(7):S. A952–A960
- [III13] ILLIG, J.; SCHMIDT, J. P.; WEISS, M.; WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO<sub>4</sub>-cells. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 239:S. 670–679

- [Ill14] ILLIG, Jörg: *Physically based impedance modelling of Lithium-ion cells: Zugl.: Karlsruher Institut für Technologie, KIT, Diss., 2014*, Bd. 27 von *Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, Baden (2014)
- [Ill15] ILLIG, J.; ENDER, M.; WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Modeling graphite anodes with serial and transmission line models. *Journal of Power Sources* (2015), Bd. 282:S. 335–347
- [Ita15] ITAGAKI, Masayuki; HONDA, Keiichirou; HOSHI, Yoshinao und SHITANDA, Isao: In-situ EIS to determine impedance spectra of lithium-ion rechargeable batteries during charge and discharge cycle. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2015), Bd. 737:S. 78–84
- [Jac95] JACOBSEN, Torben und WEST, Keld: Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. *Electrochimica Acta* (1995), Bd. 40(2):S. 255–262
- [Jag16] JAGUEMONT, Joris; BOULON, Loic; VENET, Pascal; DUBE, Yves und SARI, Ali: Lithium-Ion Battery Aging Experiments at Subzero Temperatures and Model Development for Capacity Fade Estimation. *IEEE Transactions on Vehicular Technology* (2016), Bd. 65(6):S. 4328–4343
- [Joo11a] JOOS, Jochen; CARRARO, Thomas; ENDER, Moses; RÜGER, Bernd; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Detailed Microstructure Analysis and 3D Simulations of Porous Electrodes, ECS Transactions, ECS, S. 2357–2368
- [Joo11b] JOOS, Jochen; CARRARO, Thomas; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(17):S. 7302–7307
- [Jos06] JOSSEN, Andreas und WEYDANZ, Wolfgang: *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, Ubooks-Verlag, Neusäß, 1. auflage Aufl. (2006)
- [Käb13] KÄBITZ, Stefan; GERSCHLER, Jochen Bernhard; ECKER, Madeleine; YURDAGEL, Yusuf; EMMERMACHER, Brita; ANDRÉ, Dave; MITSCH, Tim und SAUER, Dirk Uwe: Cycle and calendar life study of a graphite/LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 239:S. 572–583
- [KAR08] KARAN, N.; PRADHAN, D.; THOMAS, R.; NATESAN, B. und KATIYAR, R.: Solid polymer electrolytes based on polyethylene oxide and lithium trifluoro- methane sulfonate (PEO–LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>): Ionic conductivity and dielectric relaxation. *Solid State Ionics* (2008), Bd. 179(19-20):S. 689–696
- [Kas12] KASSEM, M.; BERNARD, J.; REVEL, R.; PÉLISSIER, S.; DUCLAUD, F. und DELACOURT, C.: Calendar aging of a graphite/LiFePO<sub>4</sub> cell. *Journal of Power Sources* (2012), Bd. 208:S. 296–305

- [Kat18] KATO, Hisashi; KOBAYASHI, Yo und MIYASHIRO, Hajime: Differential voltage curve analysis of a lithium-ion battery during discharge. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 398:S. 49–54
- [Kei17] KEIL, Peter und JOSSEN, Andreas: Calendar Aging of NCA Lithium-Ion Batteries Investigated by Differential Voltage Analysis and Coulomb Tracking. *Journal of the Electrochemical Society* (2017), Bd. 2017(164):S. A6066–A6074
- [Kim09] KIM, Ui Seong; SHIN, Chee Burm und KIM, Chi-Su: Modeling for the scale-up of a lithium-ion polymer battery. *Journal of Power Sources* (2009), Bd. 189(1):S. 841–846
- [Kim12] KIM, Daesik; CHA, Junkyu und KIM, Hyeonseok: Positive electrode slurry composition for lithium secondary battery, lithium secondary battery comprising the same and method of making the lithium secondary battery (2012)
- [Kle15] KLEINER, Karin; DIXON, Ditty; JAKES, Peter; MELKE, Julia; YAVUZ, Murat; ROTH, Christina; NIKOLOWSKI, Kristian; LIEBAU, Verena und EHRENBERG, Helmut: Fatigue of LiNi 0.8 Co 0.15 Al 0.05 O 2 in commercial Li ion batteries. *Journal of Power Sources* (2015), Bd. 273:S. 70–82, URL [https://ac.els-cdn.com/S0378775314014785/1-s2.0-S0378775314014785-main.pdf?\\_tid=44ec081d-02c7-4403-a9df-ed505d3cdf17&acdnat=1539338312\\_fff58681aabf123414b8e90877ef78b2](https://ac.els-cdn.com/S0378775314014785/1-s2.0-S0378775314014785-main.pdf?_tid=44ec081d-02c7-4403-a9df-ed505d3cdf17&acdnat=1539338312_fff58681aabf123414b8e90877ef78b2)
- [Kle17] KLEINER, Karin und EHRENBERG, Helmut: Challenges Considering the Degradation of Cell Components in Commercial Lithium-Ion Cells: A Review and Evaluation of Present Systems. *Topics in Current Chemistry* (2017), Bd. 375(3):S. 54
- [Kli12] KLINK, Stefan; MADEJ, Edyta; VENTOSA, Edgar; LINDNER, Armin; SCHUHMAN, Wolfgang und LA MANTIA, Fabio: The importance of cell geometry for electrochemical impedance spectroscopy in three-electrode lithium ion battery test cells. *Electrochemistry Communications* (2012), Bd. 22:S. 120–123
- [Klo11] KLOTZ, D.; SCHÖNLEBER, M.; SCHMIDT, J. P. und IVERS-TIFFÉE, E.: New approach for the calculation of impedance spectra out of time domain data. *Electrochimica Acta* (2011), Bd. 56(24):S. 8763–8769
- [Klo12] KLOTZ, Dino: *Characterization and modeling of electrochemical energy conversion systems by impedance techniques: Zugl.: Karlsruhe, Karlsruher Inst. für Technologie, Diss., 2012*, Bd. Bd. 23 von *Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie, KIT Scientific Publ, Karlsruhe* (2012)
- [Kor13] KORTHAUER, Reiner (Editor): *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg and s.l. (2013), URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2>
- [Kra] KRAFTFAHRTBUNDESAMT: Erneut mehr Gesamtkilometer bei geringerer Jahresfahrleistung je Fahrzeug

- [Kra27] KRAMERS, Hendrik Anthony: La diffusion de la lumiere par les atomes: ransactions of Volta Centenary Congress in Como. *Atti Cong. Intern. Fisici* (1927), Bd. 1927(2):S. 545–557
- [Kra18] KRAFTFAHRTBUNDESAMT: Bestand an Pkw in den Jahren 2009 bis 2018 nach ausgewählten Kraftstoffarten (2018)
- [Kro26] KRONIG, Ralph: On the Theory of Dispersion of X-Rays. *Journal of the Optical Society of America* (1926), Bd. 12(6):S. 547
- [Kum06] KUMARESAN, Karthikeyan; GUO, Qingzhi; RAMADASS, Premanand und WHITE, Ralph E.: Cycle life performance of lithium-ion pouch cells. *Journal of Power Sources* (2006), Bd. 158(1):S. 679–688
- [Kwo06] KWON, Ki Hyun; SHIN, Chee Burm; KANG, Tae Hyuk und KIM, Chi-Su: A two-dimensional modeling of a lithium-polymer battery. *Journal of Power Sources* (2006), Bd. 163(1):S. 151–157
- [La 13] LA MANTIA, F.; WESSELLS, C. D.; DESHAZER, H. D. und CUI, Yi: Reliable reference electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* (2013), Bd. 31:S. 141–144
- [Las14] LASIA, Andrzej: *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer New York, New York NY (2014), URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>
- [Lev97a] LEVI, M. D. und AURBACH, D.: Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B* (1997), Bd. 101(23):S. 4641–4647
- [Lev97b] LEVI, M. D. und AURBACH, D.: Simultaneous Measurements and Modeling of the Electrochemical Impedance and the Cyclic Voltammetric Characteristics of Graphite Electrodes Doped with Lithium. *The Journal of Physical Chemistry B* (1997), Bd. 101(23):S. 4630–4640
- [Lew17] LEWERENZ, Meinert; MARONGIU, Andrea; WARNECKE, Alexander und SAUER, Dirk Uwe: Differential voltage analysis as a tool for analyzing inhomogeneous aging: A case study for LiFePO<sub>4</sub>|Graphite cylindrical cells. *Journal of Power Sources* (2017), Bd. 368:S. 57–67
- [Li14] LI, Shengbo Eben; WANG, Baojin; PENG, Huei und HU, Xiaosong: An electrochemistry-based impedance model for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 258:S. 9–18



- [Lin15] LIN, Cheng; TANG, Aihua; MU, Hao; WANG, Wenwei und WANG, Chun: Aging Mechanisms of Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles. *Journal of Chemistry* (2015), Bd. 2015(4):S. 1–11
- [Liu10] LIU, Ping; WANG, John; HICKS-GARNER, Jocelyn; SHERMAN, Elena; SOUKIAZIAN, Souren; VERBRUGGE, Mark; TATARIA, Harshad; MUSSER, James und FINAMORE, Peter: Aging Mechanisms of LiFePO<sub>4</sub> Batteries Deduced by Electrochemical and Structural Analyses. *Journal of The Electrochemical Society* (2010), Bd. 157(4):S. A499
- [Lux12] LUX, S. F.; LUCAS, I. T.; POLLAK, E.; PASSERINI, S.; WINTER, M. und KOSTECKI, R.: The mechanism of HF formation in LiPF<sub>6</sub> based organic carbonate electrolytes. *Electrochemistry Communications* (2012), Bd. 14(1):S. 47–50
- [Mac87] MACDONALD, James R. (Editor): *Impedance spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems*, A Wiley interscience publication, Wiley, New York (1987)
- [Mil10] MILLNER, Alan: Modeling Lithium Ion battery degradation in electric vehicles, in: *IEEE Conference on Innovative Technologies for an Efficient and Reliable Electricity Supply (CITRES), 2010*, IEEE, Piscataway, NJ, S. 349–356
- [Nag05] NAGASUBRAMANIAN, G. und DOUGHTY, D. H.: 18650 Li-ion cells with reference electrode and in situ characterization of electrodes. *Journal of Power Sources* (2005), Bd. 150:S. 182–186
- [Nar13] NARAYANRAO, Ramakrishnan; JOGLEKAR, M. M. und INGUVA, Sudhakar: A Phenomenological Degradation Model for Cyclic Aging of Lithium Ion Cell Materials. *Journal of The Electrochemical Society* (2013), Bd. 160(1):S. A125–A137
- [Nin03] NING, Gang; HARAN, Bala und POPOV, Branko N.: Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates. *Journal of Power Sources* (2003), Bd. 117(1-2):S. 160–169
- [Ora08] ORAZEM, Mark E. und TRIBOLLET, Bernard: *Electrochemical impedance spectroscopy*, The Electrochemical Society series, Wiley and Wiley Online Library, Hoboken (N.J.) (op. 2008)
- [Osa03] OSAKA, T.; MOMMA, T.; NAKADE, S. und RAJAMÄKI, M.: Influence of capacity fading on commercial lithium-ion battery impedance. *Journal of Power Sources* (2003), Bd. 119-121:S. 929–933, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303002337>
- [Pen00] PENG, Jinchun; CHEN, Yaobin und EBERHART, R.: Battery pack state of charge estimator design using computational intelligence approaches, in: *2000 15th Annual Battery Conference on Applications and Advances*, I E E E, Piscataway, S. 173–177

- [Pet15] PETZL, Mathias; KASPER, Michael und DANZER, Michael A.: Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study. *Journal of Power Sources* (2015), Bd. 275:S. 799–807
- [Pie93] PIERSON, Hugh O.: *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: Properties, processing and applications*, Noyes Publ, Park Ridge, NJ (1993), URL <http://www.loc.gov/catdir/description/wap041/93029744.html>
- [Rag08] RAGSDALE, Matthew; BRUNET, J. und FAHIMI, B.: A novel battery identification method based on pattern recognition, in: *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, 2008*, IEEE, Piscataway, NJ, S. 1–6
- [Ram05] RAMASAMY, Ramaraja P.; WHITE, Ralph E. und POPOV, Branko N.: Calendar life performance of pouch lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* (2005), Bd. 141(2):S. 298–306
- [Ren18] RENAULT: Batteriemiete: Elektromobilität ist erschwinglich (2018), URL <https://www.renault-bank.de/batteriemiete>
- [Sar04] SARRE, Guy; BLANCHARD, Philippe und BROUSSELY, Michel: Aging of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2004), Bd. 127(1-2):S. 65–71
- [Sch02] SCHICHLEIN, H.; MÜLLER, A. C.; VOIGTS, M.; KRÜGEL, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* (2002), Bd. 32(8):S. 875–882
- [Sch03] SCHICHLEIN, Helge: *Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC: Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 2003*, Bd. 1 von *Werkstoffwissenschaft @ Elektrotechnik*, Mainz, Aachen, 1. Aufl. Aufl. (2003)
- [Sch11] SCHMIDT, Jan Philipp; CHROBAK, Thorsten; ENDER, Moses; ILLIG, Jörg; KLOTZ, Dino und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Studies on LiFePO<sub>4</sub> as cathode material using impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(12):S. 5342–5348
- [Sch13] SCHMIDT, Jan Philipp: *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, Dissertation (2013), URL <http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/1000036622>
- [Sch14] SCHÖNLEBER, M.; KLOTZ, D. und IVERS-TIFFÉE, E.: A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests. *Electrochimica Acta* (2014), Bd. 131:S. 20–27
- [Sch15a] SCHÖNLEBER, M. und IVERS-TIFFÉE, E.: Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis. *Electrochemistry Communications* (2015), Bd. 58:S. 15–19

- [Sch15b] SCHUSTER, Simon F.; BACH, Tobias; FLEDER, Elena; MÜLLER, Jana; BRAND, Martin; SEXTL, Gerhard und JOSSEN, Andreas: Nonlinear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions. *Journal of Energy Storage* (2015), Bd. 1:S. 44–53
- [Sch16] SCHMIDT, Jan Philipp und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Pulse-fitting – A novel method for the evaluation of pulse measurements, demonstrated for the low frequency behavior of lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* (2016), Bd. 315:S. 316–323
- [Sch17a] SCHÖNLEBER, M.; UHLMANN, C.; BRAUN, P.; WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: A Consistent Derivation of the Impedance of a Lithium-Ion Battery Electrode and its Dependency on the State-of-Charge. *Electrochimica Acta* (2017), Bd. 243:S. 250–259
- [Sch17b] SCHÖNLEBER, Michael: *Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen Batterien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (2017), URL <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0072-709434>
- [Sch18] SCHIMPE, M.; VON KUEPACH, M. E.; NAUMANN, M.; HESSE, H. C.; SMITH, K. und JOSSEN, A.: Comprehensive Modeling of Temperature-Dependent Degradation Mechanisms in Lithium Iron Phosphate Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2018), Bd. 165(2):S. A181–A193
- [Sch19] SCHMIDT, Alexander; SMITH, Anna und EHRENBERG, Helmut: Power capability and cyclic aging of commercial, high power lithium ion battery cells with respect to different cell designs. *Journal of Power Sources* (2019), Bd. 425:S. 27–38
- [She10] SHEN, Yanqing: Adaptive online state-of-charge determination based on neuro-controller and neural network. *Energy Conversion and Management* (2010), Bd. 51(5):S. 1093–1098
- [Shi02] SHIM, J.: Electrochemical analysis for cycle performance and capacity fading of a lithium-ion battery cycled at elevated temperature. *Journal of Power Sources* (2002), Bd. 112(1):S. 222–230
- [Smi06] SMITH, Kandler und WANG, Chao-Yang: Solid-state diffusion limitations on pulse operation of a lithium ion cell for hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources* (2006), Bd. 161(1):S. 628–639
- [Snc92] SNCHEZ MARTNEZ, E.; DAZ CALLEJA, R. und GUNER, W.: Complex polarizability as used to analyze dielectric relaxation measurements. *Colloid & Polymer Science* (1992), Bd. 270(2):S. 146–153
- [Son08] SONN, V.; LEONIDE, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni/8YSZ Cermet Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* (2008), Bd. 155(7):S. B675

- [Sti14a] STIASZNY, Barbara; ZIEGLER, Jörg C.; KRAUSS, Elke E.; SCHMIDT, Jan P. und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn2O4–Li(Ni0.5Mn0.3Co0.2)O2/graphite lithium ion batteries. Part I: Cycle aging. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 251:S. 439–450
- [Sti14b] STIASZNY, Barbara; ZIEGLER, Jörg C.; KRAUSS, Elke E.; ZHANG, Mengjia; SCHMIDT, Jan P. und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn2O4–NMC/graphite lithium ion batteries part II: Calendar aging. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 258:S. 61–75
- [Stu17] STURM, Johannes; SPINGLER, F. B.; RIEGER, B.; RHEINFELD, A. und JOSSEN, Andreas: Non-Destructive Detection of Local Aging in Lithium-Ion Pouch Cells by Multi-Directional Laser Scanning. *Journal of The Electrochemical Society* (2017), Bd. 164(7):S. A1342–A1351
- [Tak05] TAKENO, Kazuhiko; ICHIMURA, Masahiro; TAKANO, Kazuo und YAMAKI, Junichi: Influence of cycle capacity deterioration and storage capacity deterioration on Li-ion batteries used in mobile phones. *Journal of Power Sources* (2005), Bd. 142(1-2):S. 298–305
- [Tat14] TATZEL, Leonie: *Elektrochemische Charakterisierung einer kommerziellen Hochleistungspouchzelle*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (2014)
- [Tat17] TATZEL, Leonie: *Untersuchung der niederfrequenten Prozesse in Lithium-Ionen Batterien*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (2017)
- [Tik95] TIKHONOV, A. N.; v. GONCHARSKY, A.; v. STEPANOV, V. und YAGOLA, A. G.: *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems*, Bd. 328 von *Mathematics and Its Applications*, Springer, Dordrecht (1995), URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-015-8480-7>
- [Trö06] TRÖLTZSCH, Uwe; KANOUN, Olfa und TRÄNKLER, Hans-Rolf: Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* (2006), Bd. 51(8-9):S. 1664–1672
- [Tun06] TUNCER, Enis und MACDONALD, J. Ross: Comparison of methods for estimating continuous distributions of relaxation times. *Journal of Applied Physics* (2006), Bd. 99(7):S. 074106
- [Umw18] UMWELTBUNDESAMT: *Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto-Protokoll 2018* (2018), URL [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2018-05-24\\_climate-change\\_12-2018\\_nir\\_2018.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2018-05-24_climate-change_12-2018_nir_2018.pdf)

- [UNF15] UNFCCC: Historic Paris Agreement on Climate Change - 195 Nations Set Path to Keep Temperature Rise Well Below 2 Degrees Celsius (2015)
- [Vet05] VETTER, J.; NOVÁK, P.; WAGNER, M. R.; VEIT, C.; MÖLLER, K.-C.; BESENHARD, J. O.; WINTER, M.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.; VOGLER, C. und HAMMOUCHE, A.: Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2005), Bd. 147(1-2):S. 269–281
- [vS07] v. SCHWEIDLER, Egon Ritter: Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. *Annalen der Physik* (1907), Bd. 329(14):S. 711–770
- [Waa13] WAAG, Wladislaw; KÄBITZ, Stefan und SAUER, Dirk Uwe: Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application. *Applied Energy* (2013), Bd. 102:S. 885–897
- [Wag13] WAGNER, Karl Willy: Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika. *Annalen der Physik* (1913), Bd. 345(5):S. 817–855
- [Wal14] WALDMANN, Thomas; WILKA, Marcel; KASPER, Michael; FLEISCHHAMMER, Meike und WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret: Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 262:S. 129–135
- [Wan07] WANG, Chia-Wei und SASTRY, Ann Marie: Mesoscale Modeling of a Li-Ion Polymer Cell. *Journal of The Electrochemical Society* (2007), Bd. 154(11):S. A1035
- [Wan11] WANG, John; LIU, Ping; HICKS-GARNER, Jocelyn; SHERMAN, Elena; SOUKIAZIAN, Souren; VERBRUGGE, Mark; TATARIA, Harshad; MUSSER, James und FINAMORE, Peter: Cycle-life model for graphite-LiFePO<sub>4</sub> cells. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(8):S. 3942–3948
- [Wat14] WATANABE, Shoichiro; KINOSHITA, Masahiro; HOSOKAWA, Takashi; MORIGAKI, Kenichi und NAKURA, Kensuke: Capacity fade of LiAl<sub>y</sub>Ni<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life tests (surface analysis of LiAl<sub>y</sub>Ni<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> cathode after cycle tests in restricted depth of discharge ranges). *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 258:S. 210–217
- [Wep77] WEPPNER, W.: Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li[<sub>sub</sub>3]Sb. *Journal of The Electrochemical Society* (1977), Bd. 124(10):S. 1569
- [WM04] WOHLFAHRT-MEHRENS, M.; VOGLER, C. und GARCHE, J.: Aging mechanisms of lithium cathode materials. *Journal of Power Sources* (2004), Bd. 127(1-2):S. 58–64
- [Wul16] WULF, Andrea: *Alexander von Humboldt und die Erfindung der Natur*, C. Bertelsmann, München, 1. auflage Aufl. (2016)

- [Xu13] XU, Jun; MI, Chunting Chris; CAO, Binggang und CAO, Junyi: A new method to estimate the state of charge of lithium-ion batteries based on the battery impedance model. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 233:S. 277–284
- [Xu18] XU, Bolun; OUDALOV, Alexandre; ULBIG, Andreas; ANDERSSON, Goran und KIRSCHEN, Daniel S.: Modeling of Lithium-Ion Battery Degradation for Cell Life Assessment. *IEEE Transactions on Smart Grid* (2018), Bd. 9(2):S. 1131–1140
- [Zha06] ZHANG, Sheng Shui: The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery. *Journal of Power Sources* (2006), Bd. 161(2):S. 1385–1391
- [Zha07] ZHANG, Qi und WHITE, Ralph E.: Calendar life study of Li-ion pouch cells. *Journal of Power Sources* (2007), Bd. 173(2):S. 990–997
- [Zha09] ZHANG, Yancheng: Cycle-Life Characterization of Automotive Lithium-Ion Batteries with LNO cathode. *Journal of The Electrochemical Society* (2009), Bd. 2009(156):S. A527–A535
- [Zha11] ZHANG, Yancheng; WANG, Chao-Yang und TANG, Xidong: Cycling degradation of an automotive LiFePO<sub>4</sub> lithium-ion battery. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(3):S. 1513–1520







## **Werkstoffwissenschaft @ Elektrotechnik /**

Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik

---

- Band 1** Helge Schichlein  
**Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC.** 2003  
ISBN 3-86130-229-2
- Band 2** Dirk Herbstritt  
**Entwicklung und Optimierung einer leistungsfähigen Kathodenstruktur für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC.** 2003  
ISBN 3-86130-230-6
- Band 3** Frédéric Zimmermann  
**Steuerbare Mikrowellendielektrika aus ferroelektrischen Dickschichten.** 2003  
ISBN 3-86130-231-4
- Band 4** Barbara Hippauf  
**Kinetik von selbsttragenden, offenporösen Sauerstoffsensoren auf der Basis von Sr(Ti,Fe)O<sub>3</sub>.** 2005  
ISBN 3-86130-232-2
- Band 5** Daniel Fouquet  
**Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC.** 2005  
ISBN 3-86130-233-0
- Band 6** Volker Fischer  
**Nanoskalige Nioboxidschichten für den Einsatz in hochkapazitiven Niob-Elektrolytkondensatoren.** 2005  
ISBN 3-86130-234-9
- Band 7** Thomas Schneider  
**Strontiumtitanferrit-Abgassensoren. Stabilitätsgrenzen / Betriebsfelder.** 2005  
ISBN 3-86130-235-7
- Band 8** Markus J. Heneka  
**Alterung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle unter thermischen und elektrischen Lastwechseln.** 2006  
ISBN 3-86130-236-5

- Band 9** Thilo Hilpert  
**Elektrische Charakterisierung von Wärmedämmschichten  
mittels Impedanzspektroskopie.** 2007  
ISBN 3-86130-237-3
- Band 10** Michael Becker  
**Parameterstudie zur Langzeitbeständigkeit von  
Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC).** 2007  
ISBN 3-86130-239-X
- Band 11** Jin Xu  
**Nonlinear Dielectric Thin Films for Tunable Microwave  
Applications.** 2007  
ISBN 3-86130-238-1
- Band 12** Patrick König  
**Modellgestützte Analyse und Simulation von stationären  
Brennstoffzellensystemen.** 2007  
ISBN 3-86130-241-1
- Band 13** Steffen Eccarius  
**Approaches to Passive Operation of a Direct  
Methanol Fuel Cell.** 2007  
ISBN 3-86130-242-X

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik,  
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 1868-1603)**

bei KIT Scientific Publishing

---

- Band 14**    Stefan F. Wagner  
Untersuchungen zur Kinetik des Sauerstoffaustauschs  
an modifizierten Perowskitgrenzflächen. 2009  
ISBN 978-3-86644-362-4
- Band 15**    Christoph Peters  
Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode  
Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). 2009  
ISBN 978-3-86644-336-5
- Band 16**    Bernd Rüger  
Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die  
Festelektrolytbrennstoffzelle. 2009  
ISBN 978-3-86644-409-6
- Band 17**    Henrik Timmermann  
Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlen-  
wasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC. 2010  
ISBN 978-3-86644-478-2
- Band 18**    André Leonide  
SOFC Modelling and Parameter Identification by Means  
of Impedance Spectroscopy. 2010  
ISBN 978-3-86644-538-3
- Band 19**    Cornelia Endler-Schuck  
Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für  
Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs). 2011  
ISBN 978-3-86644-652-6
- Band 20**    Annika Utz  
The Electrochemical Oxidation of H<sub>2</sub> and CO at Patterned  
Ni Anodes of SOFCs. 2011  
ISBN 978-3-86644-686-1

- Band 21** Jan Hayd  
**Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen.** 2012  
ISBN 978-3-86644-838-4
- Band 22** Michael Kornely  
**Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC-Stacks.** 2012  
ISBN 978-3-86644-833-9
- Band 23** Dino Klotz  
**Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques.** 2012  
ISBN 978-3-86644-903-9
- Band 24** Alexander Kromp  
**Model-based Interpretation of the Performance and Degradation of Reformate Fueled Solid Oxide Fuel Cells.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0006-3
- Band 25** Jan Philipp Schmidt  
**Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0115-2
- Band 26** Moses Ender  
**Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0205-0
- Band 27** Jörg Illig  
**Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0246-3

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –  
Werkstoffe der Elektrotechnik  
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 2365-8029)**

bei KIT Scientific Publishing

---

- Band 28** Christian Niedrig  
**Electrochemical Performance and Stability of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$   
for Oxygen Transport Membranes.** 2015  
ISBN 978-3-7315-0437-5
- Band 29** Daniel Manka  
**Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0547-1
- Band 30** Jochen Joos  
**Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation  
of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes.** 2017  
ISBN 978-3-7315-0625-6
- Band 31** Christian Uhlmann  
**Charakterisierung und Modellierung der wässrigen  
Lithium-Luft Batterie.** 2017  
ISBN 978-3-7315-0671-3
- Band 32** Michael Schönleber  
**Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens  
von Lithium-Ionen Batterien.** 2017  
ISBN 978-3-7315-0685-0
- Band 33** Janina Costard  
**Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern  
auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für  
Lithium-Ionen Batterien.** 2018  
ISBN 978-3-7315-0821-2
- Band 34** Lana-Simone Unger  
**Phasenstabilisierung und Oberflächenaktivierung von  
Sauerstoffseparationsmembranen aus dotiertem  
 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$**  2019  
ISBN 978-3-7315-0847-2

- Band 35** Julian Tibor Szász  
**Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC).** 2019  
ISBN 978-3-7315-0861-8
- Band 36** Helge Ingolf Geisler  
**Finite Element Method (FEM) Model and Performance Analysis of Solid Oxide Fuel Cells.** 2019  
ISBN 978-3-7315-0895-3
- Band 37** Philipp Braun  
**Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperbatterien.** 2019  
ISBN 978-3-7315-0929-5
- Band 38** Sebastian Dierickx  
**Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation von mehrschichtigen Brenngaselektroden in Festoxid-Brennstoffzellen.** 2019  
ISBN 978-3-7315-0960-8
- Band 39** Sophia Gantenbein  
**Impedanzbasierte Modellierung von Lithium-Ionen Zellen und deren Degradationsverhalten.** 2019  
ISBN 978-3-7315-0987-5
- Band 40** Michael Weiss  
**Impedanzgestützte Lebensdaueranalyse von Lithium-Ionen Batterien.** 2020  
ISBN 978-3-7315-0991-2



# IAM-WET

SCHRIFTEN DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN –  
WERKSTOFFE DER ELEKTROTECHNIK  
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT) | BAND 40

Lithium-Ionen Batterien sind heute in vielen Anwendungen allgegenwärtig. Aufgrund ihrer hohen Energie- und Leistungsdichte sind sie die Zukunftstechnologie für stationäre Energiespeicher sowie für viele mobile Applikationen. Neben der Leistungsfähigkeit spielt aber auch die Lebensdauer eine entscheidende Rolle. Abhängig von der Anwendung wird die Leistungsfähigkeit der verwendeten Batterien über eine Zeitdauer von mehreren Jahren, einer definierten Betriebsstundenzahl oder beim Elektrofahrzeug auch für eine Kilometerleistung garantiert. Hierzu ist natürlich ein umfassendes Verständnis über die verwendeten Zellen und deren Alterungsverhalten erforderlich. Neben dem Kapazitätsverlust, welcher die verfügbare Energie der Zellen verringert, kommt es in der Regel auch zu einem Anstieg des Innenwiderstandes und somit zu einer Verminderung der Leistung. Ziel der Arbeit ist die Identifikation und Quantifizierung der Degradationsanteile bei kalendarischer und zyklischer Belastung. Im Speziellen soll dies vergleichend an Zellen vom Typ Hochenergie (HE) sowie Hochleistung (HL) erfolgen. Nach Abschluss der Alterungstests sollen auf Basis der analysierten Kapazitätsverluste und Widerstandsveränderungen die dominierenden Degradationsmechanismen identifiziert und darüber hinaus der Einfluss der unterschiedlichen Zelltypen auf das Alterungsverhalten analysiert werden.

ISSN 2365-8029  
ISBN 978-3-7315-0991-2

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0991-2



9 783731 509912 >