

Michael Dippon

**BESTIMMUNG DER BETRIEBSGRENZEN
FÜR DAS SCHNELLADEN
VON LITHIUM-IONEN BATTERIEN**

**SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN**

BAND 97

Michael Dippon

**Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen
von Lithium-Ionen Batterien**

**Schriftenreihe
des Instituts für Angewandte Materialien
*Band 97***

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

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

Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen von Lithium-Ionen Batterien

von
Michael Dippon

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Angewandte Materialien

Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen
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 Michael Dippon, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. März 2021
Hauptreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée
Korreferent: apl. Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah

Impressum



Scientific
Publishing

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



*This document – excluding parts marked otherwise, 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 2022 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2192-9963

ISBN 978-3-7315-1123-6

DOI 10.5445/KSP/1000136266

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich in den letzten fünf Jahren bei der Erstellung dieser Dissertationsschrift in unterschiedlichster Form unterstützt haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei Frau Professor Ellen Ivers-Tiffée für das mir entgegengebrachte Vertrauen und den hervorragenden Bedingungen am Institut bedanken. Sie gab mir den nötigen Freiraum, meine Kreativität und Neugier in meine wissenschaftliche Arbeit einfließen zu lassen. Sie forderte und förderte mich von Beginn an und ermöglichte mir, in unterschiedlichen Projekten meine Kompetenzen sowohl interkulturell als auch interdisziplinär weiter zu entwickeln.

Für das Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Korreferats möchte ich mich bei Professor Marc Kamlah vom Institut für Angewandte Materialien – Werkstoff- und Biomechanik bedanken.

André Weber danke ich für seine offene und angenehme Art als Gruppenleiter und der vertrauensvollen Zusammenarbeit. Aus den fachlichen Diskussionen mit ihm sind fruchtbare Ideen entsprungen, welche in diese Arbeit einfließen.

Dr. Thomas Bergfeldt und seinem Team vom Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik danke ich für die chemische Analyse meiner Proben.

Für die finanzielle Unterstützung dieses Promotionsvorhabens möchte ich mich bei der Friedrich und Elisabeth Boysen-Stiftung bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt Michael Weiss. Er hat mich als Betreuer meiner Masterarbeit gefördert und anschließend als Bürokollege nahezu über den gesamten Bearbeitungszeitraum begleitet und unterstützt. Seine kritische und kollegiale Art sowie seine fachliche Kompetenz haben konstruktiv und entscheidend diese Arbeit beeinflusst.

Ein großes Dankeschön gilt Johannes Bucher, der maßgeblich an der Entwicklung der Messtechnik beteiligt war. Die Zusammenarbeit mit ihm hat diese Arbeit entscheidend geprägt und es ist eine tolle Freundschaft daraus entstanden. Für seinen Einsatz möchte ich mich herzlich bedanken.

Jan Philipp Schmidt danke ich für seine stetige Unterstützung und frühen Förderung. Er betreute meine Bachelorarbeit, welche mich letztendlich an das Institut und erstmals mit der Batterieforschung in Kontakt brachte. Auch nach seiner Institutszeit unterstützte er mich als Mentor über den gesamten Bearbeitungszeitraum dieser Dissertationsschrift.

Meinen langjährigen Kolleginnen und Kollegen aus der Batteriegruppe danke ich für die fachlichen Diskussionen, den kollegialen und freundschaftlichen Umgang sowie den erlebnisreichen Dienstreisen. Besonders hervorheben möchte ich hier Sophia Gantenbein, Michael

Schönleber, Philipp Braun und Jochen Joos. Weiter danke ich all meinen Studierenden, ohne ihren Einsatz diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre. Besonders hervorheben möchte ich Dennis Wyschka, Nina Prokopp, Simon Meier, Benjamin Hauck und Bastian Pham für ihren unermüdlichen Einsatz. Zugleich möchte ich mich für die Unterstützung bei der gesamten Werkstatt unter der Leitung von Stefan Ziegler, Sarah van den Hazel-Zemann und Annette Schucker im Chemielabor, für den IT-Support bei Torsten Johannsen und Christian Gabi und bei Andrea Schäfer und Marika Schäfer im Sekretariat bedanken. Ein Dankeschön gilt natürlich auch all meinen Kollegen aus der Brennstoffzellen Gruppe, welche die Promotionszeit sowohl am Institut als auch auf den vielen Ausflügen, Geschäfts- und Konferenzreisen rund um den Globus geprägt haben. Besonders hervorheben möchte ich hierbei Sebastian Dierickx, Florian Wankmüller, Niklas Russner und Julian Szász.

All meinen Freunden möchte ich danken, dass sie mir regelmäßig den benötigten Abstand zu meiner wissenschaftlichen Arbeit gaben.

Meinen größten Dank möchte ich meinen Eltern Heide und Rolf widmen, die mich in meinem ganzen Leben immer unterstützt und mir das Studium sorgenfrei ermöglicht haben. Für das und alles andere, was Sie mir ermöglicht haben, bin ich Ihnen von Herzen dankbar. Meinen beiden älteren Geschwistern Meike und Patrick sowie meiner Schwägerin Carolin danke ich dafür, dass Sie mir Ihre Räumlichkeiten während des Zusammenschreibens uneingeschränkt zur Verfügung stellten, um dem Stadtlärm zu entkommen. Meiner Nichte Luna danke ich für die regelmäßige und schöne Ablenkung in den letzten Wochen beim Erstellen dieser Dissertationsschrift.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Freundin Nicole von ganzem Herzen danken für ihre stetige Unterstützung und ermutigenden Worte, gerade wenn die Frustration bei mir mal tief saß. Sie gab mir Kraft und das nötige Durchhaltevermögen, vor allem im letzten Jahr dieser Arbeit.

Vielen Dank!

Michael Dippon

Grabs (CH), im April 2021

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	7
2.1 Lithium-Ionen Batterie	7
2.1.1 Funktionsweise	8
2.1.2 Aufbau und Komponenten	9
2.1.3 Grundlegende Begrifflichkeiten	16
2.1.4 Alterungsmechanismen	19
2.1.5 Lithium-Plating	21
2.1.6 Ladeverfahren	24
2.2 Elektrische Charakterisierungs- und Analysemethoden	26
2.2.1 Kennlinienanalyse	27
2.2.2 Coulomb-Wirkungsgrad	28
2.2.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	28
2.2.4 Kramers-Kronig-Residuen (LIN-KK-Test)	30
2.2.5 Verteilung der Relaxationszeiten (DRT)	31
2.3 Physikalisch-chemische Analyseverfahren	33
2.3.1 Rasterelektronenmikroskopische Analyse (REM)	33
2.3.2 Tomographieverfahren FIB/SEM	34
2.3.3 Nasschemische Analyse am IAM-AWP	34
2.4 Elektrische Ersatzschaltbildmodellierung	35
2.4.1 Elektrische Ersatzschaltbildelemente	35
2.4.2 Kettenleitermodell TLM	39
2.4.3 Complex Nonlinear Least Square Fit (CNLS)	41
3 Stand der Technik	43
4 Experimentell	49
4.1 Kommerzielle Kokam Pouchzelle	49
4.2 Experimentalzellen	52
4.2.1 Zellöffnung und Elektrodenpräparation	52

4.2.2	Zellkonfigurationen	55
4.3	Messstand	60
4.3.1	Messtechnik	60
4.3.2	Temperiereinheiten und Einschubsystem	62
4.3.3	Zellschlitten	64
4.4	Mechanische Zellkontaktierung	66
4.4.1	Aufbau	66
4.4.2	Ausdehnungsmessung über Präzisions-Druckfeder	69
4.4.3	Kalibrierung	71
5	Voruntersuchungen	79
5.1	Grundcharakterisierung Kokam Pouchzelle	79
5.1.1	Nachformierung	80
5.1.2	Kennlinien	82
5.1.3	Impedanzanalyse	87
5.2	Vollzellaufbau mit Originalseparator und Ringreferenz	97
5.2.1	Stabilitätsprüfung und Formierung	98
5.2.2	Validierung	98
5.3	Mechanische Zellkontaktierung	100
5.3.1	Funktionalitäts- und Plausibilitätsprüfung	100
5.3.2	Analyse und Diskussion der Zellausdehnung	104
5.4	Zusammenfassung	111
6	Ergebnisse und Diskussion	113
6.1	Zellverhalten bei Lithium-Plating	113
6.1.1	Zyklisierung und Charakterisierungsroutine	113
6.1.2	CC-CV Profile	115
6.1.3	Kapazitätsverlust und Coulomb-Effizienz	117
6.1.4	Post-mortem-Analyse	123
6.1.5	Impedanzanalyse	126
6.1.6	Zusammenfassung	132
6.2	Simulative Bestimmung der Betriebsgrenzen	133
6.2.1	Modellansatz	133
6.2.2	Modellparametrierung	135
6.2.3	Modellvalidierung	139
6.2.4	Optimiertes MSCC-Ladeprofil	140
6.3	Validierung der Betriebsgrenzen	144
6.3.1	Kapazitätsverlust und Coulomb-Effizienz	145
6.3.2	Post-mortem Analyse	146
6.3.3	Impedanzanalyse	147
6.3.4	Zusammenfassung	151
6.4	Einfluss einer Vorspannkraft auf die Betriebsgrenzen	153
6.4.1	Einfluss einer Kraft auf die Polarisationsprozesse	154

6.4.2	Zellausdehnung durch Lithium-Plating	156
6.4.3	Bestimmung der Betriebsgrenzen unter Krafteinfluss	163
6.4.4	Optimiertes MSCC-Ladeprofil bei einer Vorspannkraft	165
6.4.5	Validierung und Diskussion	166
7	Zusammenfassung und Ausblick	169
A	Anhang	173
A.1	Betreute Studentische Arbeiten	173
A.2	Veröffentlichungen	174
A.3	Tagungsbeiträge	174
A.4	Zelldatenbank	176
A.5	Abkürzungen und Symbole	177
	Literaturverzeichnis	181

1. Einleitung

Im Jahr 1780 erzeugte der italienische Physiker Alessandro Volta, auf dessen Namen die Maßeinheit der elektrischen Spannung beruht, erstmals Strom mit Hilfe einer Batterie, die aus den Metallen Kupfer und Zink sowie einem Elektrolyt bestand. Somit war es erstmals gelungen, Strom aus der gespeicherten elektrochemischen Energie zu erzeugen [Kor13].

1854 erfand Wilhelm Josef Sinsteden die Blei-Säure-Batterie (Pb-Batterie), welche 1859 durch den französischen Physiker Gaston Planté zu einem massentauglichen Produkt weiterentwickelt wurde und somit als einer der ältesten wiederaufladbaren Speichersystemen gilt [Win99]. Geringe Herstellungskosten und eine hohe Stoßstromfähigkeit machen die Blei-Batterien bis heute attraktiv für den Einsatz in Kraftfahrzeugen, wo kurzzeitig hohe Ströme für den Anlasser benötigt werden. Aufgrund des hohen Gewichts von Blei erreichen die Batterien jedoch nur geringe praktische Energiedichten zwischen 30 – 40 Wh/kg.

Der schwedische Ingenieur Waldemar Jungner entwickelte 1899 die Nickel-Cadmium-Zelle (Ni-Cd), mit welcher sich aufgrund der hohen spezifischen Ladung von Cadmium praktische Energiedichten von etwa 60 Wh/kg erreichen lassen. Zur Bekämpfung der Umweltbelastung durch Cadmium verabschiedete das EU-Parlament 2006 eine Richtlinie, die ein Verbot von Akkumulatoren mit mehr als 0,002 Gewichtsprozent an Cadmium vorsieht¹. Diese wurde 2009 von der deutschen Bundesregierung im Batteriegesetz² verabschiedet. Seit Ende der 80er Jahre ist der Nickel-Metallhydrid-Akku (Ni-MH) kommerziell eingeführt. Aufgrund der besseren Umweltverträglichkeit gegenüber Cadmium sowie einer praktischen Energiedichte von bis zu 80 Wh/kg sind Ni-MH-Akkus bis heute Standard in haushaltsüblichen Geräten.

Bereits in den 70er Jahren entdeckte der britisch-amerikanische Chemiker Stanley Whittingham Titandisulfid (TiS_2) als kathodenseitiges Interkalationsmaterial für Lithium. Dabei versteht man in der Chemie unter Interkalation den reversiblen Einbau eines Ions oder Moleküls in ein Kristallgitter, ohne dass sich dieses bis auf eine geringfügige Ausdehnung oder Kontraktion verändert. Anodenseitig wurde dabei metallisches Lithium verwendet, was die Zyklenstabilität einschränkt und aufgrund von Dendritenwachstum ein erhöhtes Sicherheitsrisiko darstellt, sodass ein kommerzieller Durchbruch der neuen Batterietechnologie ausblieb. In den 80er ersetzte John B. Goodenough das Metallsulfid durch das besser händelbare Metalloxid Kobalt (LiCoO_2), um die Lithium-Ionen Batterie weiter zu verbessern [Whi12]. Im Jahre 1985 entwickelte der japanische Ingenieur Akira Yoshino die erste kommerzielle Lithium-Ionen Batterie, indem er das hochreaktive Lithium auf der Anode durch ein weiteres Interkalationsmaterial

¹Richtlinie 2006/66/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 6. September 2006

²Batteriegesetz- BattG vom 25. Juni 2009

(Graphit) ersetzte, welches bis heute als Standardmaterial gilt. Die im Vergleich zu anderen Batterietypen geringe Masse und hohe Zellspannung ermöglicht höhere theoretische und praktische Energiedichten, beispielsweise doppelt so hoch wie die Ni-MH-Batterie [Yos12]. Mit der Kommerzialisierung 1991 durch Sony startete schließlich der Siegeszug der Lithium-Ionen Batterie [Kor13]. Stanley Whittingham, John B. Goodenough und Akira Yoshino gelten als die Erfinder der heutigen Lithium-Ionen Batterie und wurden für diese Forschungstätigkeiten im Jahr 2019 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Motivation

Der Vermesser und Wissenschaftler John Tyndall konnte bereits um 1860 experimentell die Absorption von Wärmestrahlen einiger Gase in der Atmosphäre nachweisen [Tyn61]. Heutzutage ist bekannt, dass für den Treibhauseffekt die Art und Menge bestimmter Spurengase in der Atmosphäre entscheidend dafür ist, ob und mit welcher Geschwindigkeit der Klimawandel weiter voranschreitet. Das bedeutendste Treibhausgas CO_2 wird durch die zunehmende und bis heute ungebremschte Verbrennung fossiler Rohstoffe wie Kohle, Erdöl und Erdgas an die Atmosphäre abgegeben [Wöh20]. Bereits 2005 trat das Kyoto-Protokoll in Kraft, mit welchem sich viele Industrienationen verpflichteten, den Ausstoß von Treibhausgasen zu verringern. Im Jahr 2010 legte die Bundesregierung für Deutschland das Ziel fest, die Treibhausgasemissionen bis 2050 im Vergleich zu 1990 um 80 – 95 % zu reduzieren. Die Elektrizitäts- und Wärmeerzeugung sowie der Personen-, Güter- und Warentransport machen dabei weltweit insgesamt 67 % des gesamten CO_2 -Ausstoßes aus, siehe Abbildung 1.1 (Stand 2018). Der weitere Ausbau der erneuerbaren Energien und Elektromobilität sind also entscheidend, um die nötige Dekarbonisierung weltweit umzusetzen. Die Speicherung der Energie ist dabei ein wesentlicher Bestandteil. Aufgrund ihrer hohen Energie- und Leistungsdichte wird der Lithium-Ionen Batterie dafür eine besondere Schlüsselrolle zuteil.

Laut einer Umfrage³ im Jahr 2020 waren zu hohe Anschaffungskosten (72 %), zu wenig Ladestationen (69 %), zu geringe Reichweiten (60 %) und lange Ladezeiten (60 %) die Hauptgründe, sich gegen den Kauf eines batteriebetriebenen Elektroautos zu entscheiden. Wobei die aktuellen Reichweiten zwischen 300 – 500 km durch noch kürzere Ladezeiten auf eine größere Akzeptanz treffen würden. Hersteller heutiger E-Autos geben Zeiten für eine Schnellladung von 0 – 80 % zwischen 30 Minuten⁴ und 42 Minuten⁵ an.

Neben der Ladeinfrastruktur, die eine hohe Leistungsübertragung gewährleisten muss, limitieren in der Zelle ablaufende Nebenreaktionen die Schnellladefähigkeit einer Lithium-Ionen Batterie. Hohe Ladeströme und/oder niedrige Temperaturen führen bei heutigen Lithium-Ionen Batterien zu metallischen Lithiumabscheidungen auf der Anodenoberfläche, dem sogenannten Lithium-Plating. Das teilweise irreversibel abgeschiedene Lithium führt zu einem hohen

³IfA Allensbach vom Juli 2020 mit 1237 Befragten, ab 16 Jahre, Face-to-Face Interviews, Quelle: Statista 2020

⁴Tesla: Supercharger

⁵BMW: DC-Schnellladen

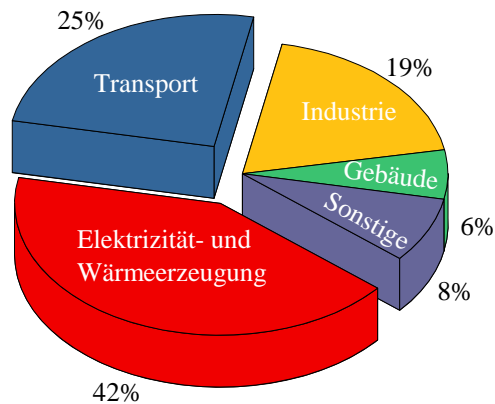


Abbildung 1.1: Verteilung der energiebedingten CO₂-Emissionen weltweit nach Sektor im Jahr 2018. Daten aus Statista 2020 entnommen (Quelle:IEA)

Kapazitätsverlust, was sich in einer verstärkten Alterung der Zelle bemerkbar macht. Weiter scheidet sich das Lithium nicht homogen auf der Oberfläche ab, sondern bildet Dendriten, die im ungünstigsten Fall zu einem Durchstechen des Separators führen und somit ein erhöhtes Sicherheitsrisiko darstellen. Das Auftreten von Lithium-Plating bestimmt daher die Betriebsgrenze für das Schnellladen heutiger Lithium-Ionen Batterien und tritt während eines Ladevorgangs auf, sobald das Anodenpotential gegenüber Lithium negativ wird. Da die Elektrodenpotentiale in einer kommerziellen Zelle nicht getrennt voneinander gemessen werden können, sind die Betriebsgrenzen für das Schnellladen unbekannt. Neben der Laderate, Betriebstemperatur und dem allgemeinen Zellzustand beeinflussen auch materialspezifische und mikrostrukturelle Eigenschaften das Platingverhalten [Yan19, Tom19], sodass die Betriebsgrenzen nicht pauschal gültig sind, sondern individuell für einen Zelltyp bestimmt werden müssen. Ein Ladeprofil wird in der Praxis daher meist empirisch für einen Zelltyp bestimmt. Sind die Betriebsgrenzen jedoch bekannt, so kann ein entsprechend optimiertes Ladeprofil entworfen werden, was eine maximale Laderate ermöglicht, ohne dabei Lithium-Plating zu verursachen.

Zielsetzung

Ziele dieser Arbeit sind ausgehend von kommerziellen Lithium-Ionen Pouchzellen,

- a) das Zellverhalten bei Lithium-Plating zu untersuchen und zu quantifizieren,
- b) die Betriebsgrenzen für das Schnellladen mit einem Ersatzschaltbildmodell zu bestimmen und
- c) den Einfluss einer Vorspannkraft auf die Betriebsgrenzen und somit auf die Schnellladefähigkeit zu untersuchen.

a) Im ersten Teil dieser Arbeit soll der Einfluss von Lithium-Plating auf das Zellverhalten einer kommerziellen Zelle untersucht werden. In einer Langzeitzyklierung soll dabei Lithium-Plating absichtlich provoziert werden, indem die vom Hersteller angegebene maximale Laderate (Konstantstrom) verdoppelt wird. Als Referenz wird in einer weiteren Zyklierung die vom Hersteller empfohlene maximale Konstantstromladung eingehalten. Zur Quantifizierung des Kapazitätsverlustes kommt die am IAM-WET entwickelte Kennlinienanalyse zum Einsatz. Post-mortem sollen rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen den Einfluss von Lithium-Plating an der Anodenoberfläche optisch darstellen und die Interpretation des Kapazitätsverlustes und der Impedanzanalyse bestärken. Der Nachweis von Lithium findet anschließend an ausgewählten Proben nasschemisch am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) statt. Zur Analyse der Zellimpedanz findet die etablierte elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) sowie die an diesem Institut entwickelte DRT-Analyse (engl. distribution of relaxation times) ihre Anwendung. Zur Quantifizierung der einzelnen Verlustprozesse wird das in der Dissertation Weiss [Wei19] für die untersuchte Zelle entwickelte und vollständig parametrierte Kettenleitermodell herangezogen. Dieses Modell ermöglicht erstmals den Einfluss von Lithium-Plating auf die einzelnen elektrochemischen Prozesse unter Berücksichtigung der porösen Elektrodenstruktur zu quantifizieren.

b) Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Ersatzschaltbildmodell (ESB) entwickelt und parametriert werden, welches das Anodenpotential der untersuchten Zelle gegenüber Lithium in Abhängigkeit des Ladestroms und Ladezustands beschreibt. Für die Parametrierung des ESB-Modells soll ein Drei-Elektroden Set-up in einem Experimentalzellgehäuse der Firma EL-Cell zum Einsatz kommen, welches ein zusätzliches Integrieren einer Lithium-Ringreferenz ermöglicht. Damit das Verhalten der Experimentalzelle (Vollzelle) möglichst dem der kommerziellen Zelle entspricht, wird neben den beiden Elektroden zusätzlich der Originalseparator aus der kommerziellen Zelle entnommen. Das Entnehmen und Präparieren der Elektroden aus kommerziellen Zellen sowie der Aufbau von Experimentalzellen mit entsprechenden Separatoren ist ein am IAM-WET standardisiertes Verfahren. Hingegen wurde die Entnahme, Präparation und der funktionsfähige Einbau eines 25 µm dicken Originalseparators bisher nicht durchgeführt, weshalb hier auf keine Erfahrungen zurückgegriffen werden kann. Eine geeignete Messroutine im Experimentalzellaufbau soll schließlich das Parametrieren des Anodenmodells ermöglichen, sodass die Betriebsgrenzen für das Schnellladen simulativ und in Abhängigkeit der Laderate sowie des Ladezustands bestimmt werden können. Basierend darauf soll ein optimiertes Ladeprofil entwickelt werden, welches eine schnellstmögliche Ladung der kommerziellen Zelle ermöglicht, ohne dabei die Betriebsgrenzen zu überschreiten. Abschließend soll in einer Langzeitzyklierung das optimierte Ladeprofil an der kommerziellen Pouchzelle validiert werden. Die gewonnen Erkenntnisse aus Zielsetzung a) bilden dabei die Grundlage zur Bewertung der Lebensdaueranalyse.

c) In realen Anwendungen werden häufig mehrere Lithium-Ionen Zellen zu einem Batteriepack verbaut. Um eine definierte Stapelgeometrie zu erzeugen und das Ausdehnen der

Zellen während des Betriebs zu minimieren, werden die einzelnen Zellen meist in einem Rahmen verspannt [VDM15]. Das Atmen der Elektroden während dem Lade- bzw. Entladevorgang wird dadurch eingeschränkt, was einen direkten Einfluss auf die Zellperformance hat [Can14, Mus18]. Des Weiteren führen Degradationsmechanismen über die Betriebsdauer zu einer irreversiblen Volumenzunahme der Zellen, was den Druck im Pack inneren weiter erhöht [Kab17].

Um den Einfluss einer Vorspannkraft auf die Betriebsgrenzen und somit Schnellladefähigkeit zu untersuchen, soll im Rahmen dieser Arbeit eine mechanische Zellkontaktierung entwickelt werden, die es erlaubt, die untersuchte kommerzielle Zelle mit einer definierten Kraft zu verspannen. In einem ersten Schritt soll die Gültigkeit der simulativ ermittelten Betriebsgrenzen aus Zielsetzung b) für den verspannten Zustand geprüft werden, um so einen möglichen Krafteinfluss auf die Schnellladefähigkeit der untersuchten Zelle aufzuzeigen. Weiter sollen die Betriebsgrenzen unter Krafteinfluss messtechnisch über die Zellausdehnung bestimmt werden, weshalb die mechanische Zellkontaktierung zusätzlich die Detektion einer Volumenänderung von wenigen Mikrometern im Betrieb ermöglichen soll.

Gliederung

Die Vorgehensweise zum Erreichen der Ziele ist in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt und entspricht im Wesentlichen der Gliederung der vorliegenden Dissertation. Die zum Einsatz kommenden Mess- und Analyseverfahren werden in den Grundlagen dieser Arbeit eingeführt und beschrieben. Im experimentellen Teil (erste Ebene) wird die zu untersuchende kommerzielle Zelle (blau), der Vollzellaufbau mit Originalseparator und Lithium-Ringreferenz (grün) sowie die mechanische Zellkontaktierung (orange) vorgestellt. Ausgehend von diesen drei Blöcken ergeben sich die Voruntersuchungen (zweite Ebene), welche als Grundlage in den jeweiligen Ergebnisteil (dritte Ebene) einfließt. Die Abhängigkeiten der einzelnen Blöcke sind mit Pfeilen in der entsprechenden Farbe angegeben.

Im ersten Block der Voruntersuchungen wird die kommerzielle Zelle Grundcharakterisiert, was in allen drei Ergebnisteilen einfließt. Der Vollzellaufbau wird in den Voruntersuchungen auf Stabilität geprüft und validiert, was für die Parametrierung des Anodenmodells in Ergebnisteil b) relevant ist. Im dritten Block der Voruntersuchungen wird die mechanische Zellkontaktierung auf Funktionalität und Plausibilität überprüft, sodass diese für die Untersuchung der Betriebsgrenzen bei einer Vorspannkraft eingesetzt werden kann.

4. Experimentell (Einführung) ·····

4.1 Kommerzielle Zelle

- Kokam Pouchzelle

4.2 Experimentalzelle

- Vollzellaufbau

4.3 Messstand

- mech. Zellkontaktierung

5. Voruntersuchungen ·····

5.1 Kokam Pouchzelle

- Grundcharakterisierung

5.2 Vollzellaufbau

- Stabilitätsprüfung
- Validierung

5.3 Mech. Zellkontaktierung

- Funktionalitäts- und
- Plausibilitätsprüfung

6. Ergebnisse ·····

6.1 Zellverhaltens bei Lithium-Plating

- a)
- elektrische- und physikalisch-chemische Analyse
- Berücksichtigung des ionischen Pfads in der porösen Elektrode

6.2 Simulative Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen

- Entwurf und Parametrierung eines Anodenmodells (ESB-Modell)
 - Bestimmung der Betriebsgrenzen
- Entwurf eines optimierten Ladprofils für die Kokam Pouchzelle

b)

6.3 Validierung der Betriebsgrenzen

- Langzeitzyklisierung Kokam Pouchzelle

6.4 Einfluss einer Vorspannkraft auf die Betriebsgrenzen

- c)
- Untersuchung des Platingverhaltens bei einer Vorspannkraft
 - messtechnische Bestimmung der Betriebsgrenzen bei einer Vorspannkraft
- Entwurf und Validierung eines optimierten Ladprofils bei einer Vorspannkraft

Abbildung 1.2: Schematische Gliederung und Aufbau der vorliegenden Dissertation.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel sind die Grundlagen für das Verständnis der vorliegenden Dissertation aufgeführt. Dazu soll zu Beginn auf den Aufbau, die Funktionsweise und schließlich die grundlegenden Begrifflichkeiten einer Lithium-Ionen Batterie eingegangen werden. Bevor eine Vorstellung der in dieser Arbeit relevanten Charakterisierungs- und Analysemethoden erfolgt, wird das konventionelle Ladeverfahren einer Batterie erläutert. Abschließend werden die Modellierungspraktiken, welche in dieser Arbeit zum Einsatz kommen, eingeführt.

2.1. Lithium-Ionen Batterie

Aufgrund ihrer überlegenen Energie- und Leistungsdichte sind Lithium-Ionen Batterien aus dem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken. In einem Ragone-Diagramm kann dies auf eine anschauliche Weise gezeigt werden. In dieser Darstellung wird die gravimetrische bzw. volumetrische Energiedichte über die Leistungsdichte aufgetragen, sodass eine Vergleichbarkeit von unterschiedlichen Batterietechnologien möglich ist, siehe Abbildung 2.1.

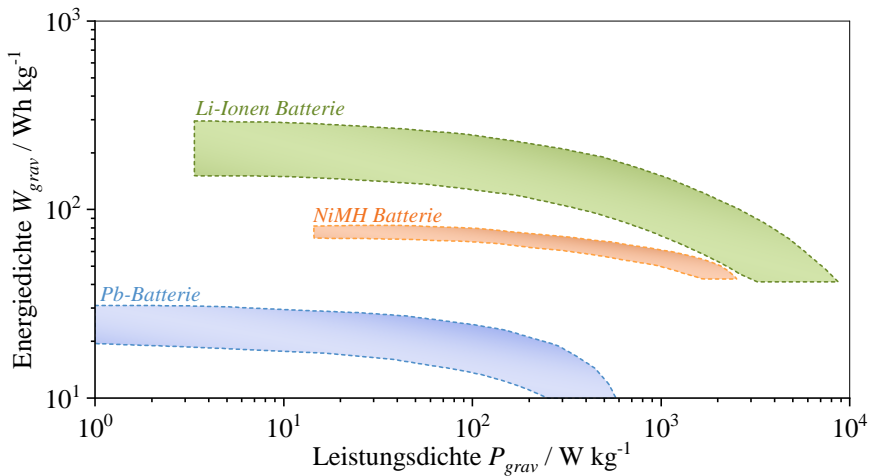


Abbildung 2.1: Ragone-Diagramm aus [Bra19]. Auftragung der gravimetrischen Energie- über der Leistungsdichte einer Blei (Pb)-, Nickel-Metallhydrid (NiMH) und Lithium-Ionen Batterie.

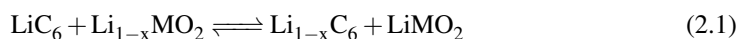
2.1.1. Funktionsweise

In Abbildung 2.2 ist der allgemeine Aufbau einer Lithium-Ionen Zelle dargestellt. Die beiden Elektroden – die Kathode und Anode – sind durch einen Separator mechanisch voneinander getrennt, sodass ein elektrisches Kurzschließen beider Potentiale verhindert wird. Um jedoch einen Ladungsaustausch zwischen beiden Elektroden zu ermöglichen, ist der poröse Separator mit einem ionenleitenden Elektrolyt befüllt.

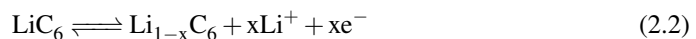
Befindet sich Lithium im Anodenmaterial, so wird durch Schließen des äußeren Stromkreises über ein Verbraucher die Zelle entladen. In diesem Fall diffundiert ein Lithium-Atom an die Grenzfläche zwischen Anodenmaterial und Elektrolyt, wo letztendlich die Oxidation stattfindet, also die Aufspaltung in ein Elektron (e^-) und Lithium-Ion (Li^+). Damit auch ableiternahe Partikel an den Reaktionen teilnehmen können, müssen die Elektroden eine gewisse Porosität aufweisen und mit Elektrolyt befüllt sein. Während das Lithium-Ion solvatisiert durch den Elektrolyten in Richtung Kathode transportiert wird, bewegt sich das Elektron zum anodenseitigen Ableiter (Minuspol), wo es über den äußeren Stromkreis abtransportiert und am kathodenseitigen Ableiter (Pluspol) der Zelle wieder zugeführt wird. An der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Kathodenmaterial findet dann die Reduktion statt, indem das Lithium-Ion ein Elektron wieder aufnimmt. Dieser Ladungstransfer wird auch als Interkalation bezeichnet, da das Lithium-Atom in das Wirtsgitter der Kathode eingebaut wird. Beim Laden finden die Reaktionen entsprechend in die andere Richtung statt, wobei in diesem Fall die dazu benötigte Energie über den äußeren Stromkreis bereitgestellt werden muss.

Im folgenden sind die ablaufenden Reaktionen an den Elektroden einer Lithium-Ionen Batterie beschrieben, bestehend aus einer Graphit-Anode (C_6) und einem Metalloxid MO_2 auf der Kathode für den Lade- bzw. Entladefall.

Zellreaktion:



Anodenreaktion:



Kathodenreaktion:



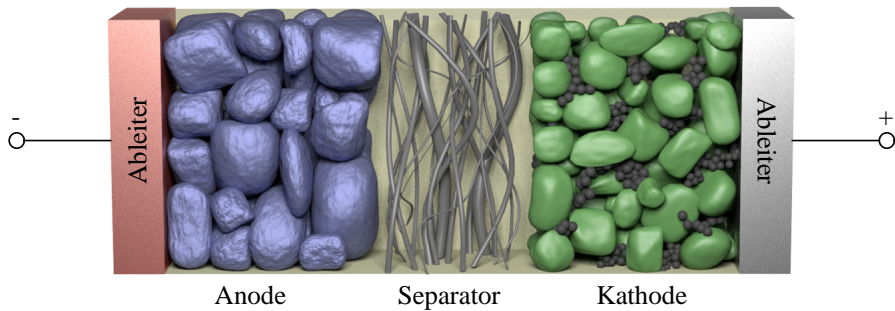


Abbildung 2.2: Aufbau einer Lithium-Ionen Zelle aus [End14].

Die Zellspannung einer Lithium-Ionen Batterie ergibt sich aus der Differenz der beiden Elektrodenpotentiale gegenüber metallischem Lithium und ist somit abhängig von den eingesetzten Materialien.

Zellspannung:

$$U_{\text{Zelle}} = \phi_{\text{Kathode vs. Li}} - \phi_{\text{Anode vs. Li}} \quad (2.4)$$

2.1.2. Aufbau und Komponenten

Zellformate

Für Lithium-Ionen Zellen gibt es drei Bauformen mit entsprechenden Vor- und Nachteilen, siehe Abbildung 2.3. Im folgenden werden diese eingeführt und kurz erläutert.

a) Zylindrische Zellen Bei den zylindrischen oder häufig auch Rundzellen genannt, werden die Elektroden und der Separator in das Metallgehäuse gewickelt, was die Herstellung einfach und somit kostengünstig gestaltet. Das standardisierte Format bei dieser Bauform ist die 18650- bzw. 21700-Zelle. Die ersten beiden Ziffern entsprechen dabei dem Zelldurchmesser und die beiden darauf folgenden der Höhe jeweils in Millimeter.

b) Prismatische Zellen Bei dieser Bauform wird die Zellchemie in einem Flachwickel oder als Zellstapel in das prismatische Metallgehäuse eingebracht. Vorteil gegenüber der zylindrischen Bauform ist das kompaktere Packaging und eine bessere Wärmeabfuhr. Als Nachteil gilt dabei eine aufwendigere Zellfertigung. [Rah15]

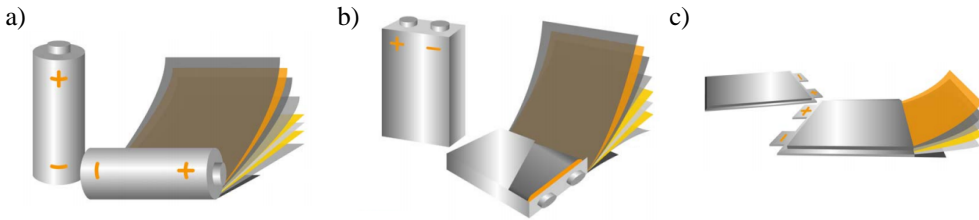


Abbildung 2.3: Zellformate für Lithium-Ionen Batterien aus [Rah15]. a) zylindrische Zelle b) prismatische Zelle und c) Pouchzelle.

c) Pouchzellen Bei einer Pouch- oder Coffeebagzelle sind die Elektroden und der Separator als Stapel in eine Aluminiumfolie eingeschweißt. Aufgrund der flexiblen Außenhülle können die Zelldimensionen leicht an die jeweilige Anwendung angepasst werden, sodass es bei dieser Bauform keine standardisierten Maße gibt. Neben der guten Skalierbarkeit weist diese Bauform eine gute Wärmeableitung auf. Aufgrund des geringen Gewichts der Pouchbag können bei dieser Bauform hohe Energiedichten bei vergleichsweise günstiger Fertigung realisiert werden.

Kathode (positive Elektrode)

Als Kathodenmaterialien kommen Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen zum Einsatz, die als Oxide oder Phosphate vorliegen. Das meist untersuchte System für Kathodenmaterialien sind die sogenannten „Layered Oxides“ mit einer chemischen Formel von LiMO_2 , wobei M dem Übergangsmetall aus einer Kombination aus Kobalt (Co) und/oder Nickel (Ni) und/oder Mangan (Mn) entspricht. Aufgrund seiner hohen spezifischen Kapazität ist Lithiumcobaltoxid LCO ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$) seit der ersten Kommerzialisierung der Lithium-Ionen Batterie im Jahr 1991 ein gängiges Kathodenmaterial. Bei diesem Material erfolgt die Interkalation des Lithium-Ion zweidimensional und senkrecht zur Stapelrichtung zwischen den Kobalt-Oktaederschichten in das Kristallgitter. Bei vollständiger Deinterkalation der Lithium-Ionen aus dem Wirtsgitter weist LCO eine theoretische Kapazität von 274 mAh/g auf. Aufgrund der Instabilität der lithiumarmen Phase ($x < 0,7$) ist man im Spannungsbereich beim Laden auf $< 4,2$ V gegenüber Li/Li^+ begrenzt, sodass die nutzbare Kapazität auf etwa 150 mAh/g beschränkt ist [Kor13, Wan99]. Bei den Kriterien Sicherheit und Stabilität weist LCO deutliche Schwächen im Vergleich zu anderen Verbindungen auf. Aufgrund der Bandstruktur kommt es bei einer Spannung von über 4,6 V gegenüber Li/Li^+ zu einer Sauerstofffreisetzung. Da dieses aus der Zelle nicht entweichen kann, besteht die Gefahr einer heftigen und flammenbildenden Reaktion mit dem Elektrolyten. Neben einer geringeren Sicherheit und Stabilität ist Kobalt zudem teuer aufgrund seines seltenen Vorkommens verglichen zu anderen Übergangsmetallen. Um die Schwächen dieser Verbindung zu minimieren wurden daher einige Modifikationen eingeführt. Ersetzt man Kobalt beispielsweise durch das kostengünstigere Nickel, so ergibt sich LNO ($\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$) mit einer spezifischen Kapazität von 200 mAh/g. Bereits bei der Herstellung dieser Verbindung kommt es jedoch zu einer Mischbesetzung von 12 % auf den Lithiumpositionen, sodass beim Entladen

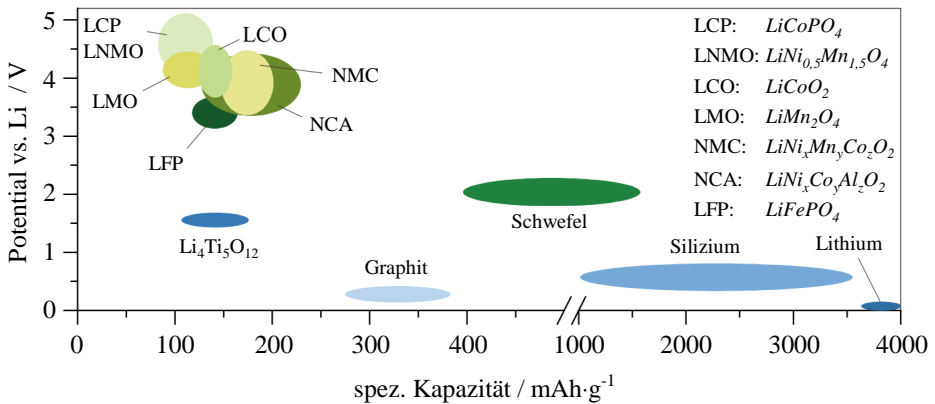


Abbildung 2.4: Potentiallage gegenüber Lithium von verschiedenen Anoden- und Kathodenmaterialien über ihre spezifische Kapazität aus [Bra19].

die verfügbare Menge von Lithium in der Struktur verringert wird. Weiter kann aufgrund der Bandstruktur auch bei dieser Verbindung eine Sauerstofffreisetzung nicht vollständig ausgeschlossen werden. Indem Kobalt nur partiell durch Nickel ersetzt wird, können so die positiven Effekte beider Verbindungen mit einander vereint werden. Die Minimierung einer möglichen Sauerstofffreisetzung und somit eine Verbesserung der Stabilität und Sicherheit wird durch den Einbau von Aluminium erreicht $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, kurz NCA. NCA bietet somit eine hohe spezifische Kapazität von 185 mAh/g bei einer hohen Stabilität und Sicherheit.

Bei den Lithium-Metallphosphaten ist Lithiumeisenphosphat LiFePO_4 der bekannteste Vertreter. Die Sauerstoffatome bilden eine fast ideale hexagonale Kugelpackung in deren Oktaederlücken sich Lithium- (4a-Lage) und Eisenatome (4c-Lage) geordnet befinden. Die Phosphoratom befinden sich dabei in Tetraederlücken. Die hohe thermische Stabilität, das sehr gute Alterungs- und Sicherheitsverhalten sowie eine nutzbare Kapazität von 160 mAh/g sind wesentliche Vorteile dieser Verbindung. Nachteilig ist hingegen die schlechte elektrische und ionische Leitfähigkeit sowie eine im Vergleich zu den anderen Verbindungen geringes mittleres Potential von 3,4 V gegenüber Li/Li^+ . [Cla11, Kor13]

Blendelektroden In sogenannten Blendelektroden werden zudem verschiedene Materialsysteme miteinander vermischt, um so die Vorteile einzelner Stoffsysteme zu kombinieren und die Nachteile zu minimieren. Für eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit wird dem Kathodenmaterial Leitruß beigemischt. Da Leitruß an keiner elektrochemischen Reaktion teilnimmt, wird dieses als inaktive Komponente bezeichnet. Neben der spezifischen Kapazität ist die Energie- und Leistungsdichte ein weiteres Kriterium für die Wahl eines geeigneten Elektrodenmaterials. Da sich die Zellspannung aus der Differenz beider Elektrodenpotentiale ergibt, kommen kathodenseitig Materialsysteme mit einem hohen und anodenseitig mit einem

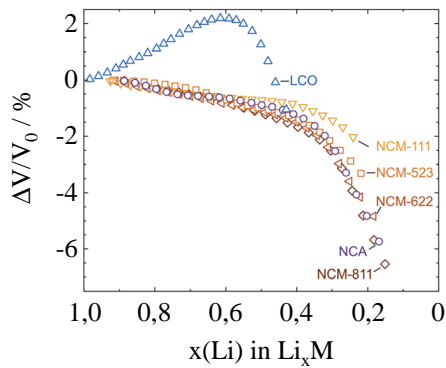


Abbildung 2.5: Volumenänderung von LCO, NMC und NCA abhängig vom Lithierungsgrad x (aus [Koe18] entnommen).

geringen Potential gegenüber Lithium zum Einsatz. Zur Übersicht sind in Abbildung 2.4 die Potentiallagen gängiger Kathoden- und Anodenmaterialien gegenüber Lithium über ihre jeweilige spezifische Kapazität dargestellt.

Dilatation von Kathodenmaterialien Von aktiven Elektrodenmaterialien ist bekannt, dass sie Volumenänderungen in Abhängigkeit vom Lithiumgehalt aufweisen und diese stark von der Einlagerungsstruktur abhängen. Während feste Lösungen meist relativ kleine Volumenänderungen aufweisen, können Zweiphasensysteme (mit Ausnahme) deutlich größere Volumeneffekte zeigen. Die Kristallstrukturen von geschichteten Kathodenmaterialien wie Lithium-Cobalt-Oxide (LCO) oder chemisch ähnlichen Mischkristallen wie Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxide (NMC) und Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxide (NCA) zeigen reversible Volumenänderungen, wobei die Abhängigkeiten vom Lithiumgehalt nicht unbedingt linear ist. Zusätzlich sind die Änderungen der Gitterparameter in der Regel nicht iso-tropisch, weshalb sich die Materialien entlang der verschiedenen kristallographischen Achsen unterschiedlich ausdehnen bzw. schrumpfen. Man würde erwarten, dass die Aktivmaterialien eine Kontraktion des Gittervolumens während der Delithierung erfahren. Tatsächlich schrumpfen die meisten Materialien auch während dieses Vorgangs. LCO ist dabei eine seltene Ausnahme, da sich das Volumen bei der Delithierung von LiCoO_2 zu $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ um etwa 2 % vergrößert und bereits von Reimers und Dahn [Rei92] mittels XRD (engl. x-ray diffraction) nachgewiesen wurde. Die Anwesenheit der positiv geladenen Li-Ionen zwischen den CoO_2 -Platten erhält die Kohäsion der Schichtstruktur aufrecht. Während der Delithierung, wenn die Li-Ionen aus dem Zwischenraum der CoO_2 -Platten entfernt werden, nimmt die abschirmende Wirkung der Li-Ionen ab und der entsprechende Gitterparameter steigt monoton an [Muk14]. Bei weiterer Lithumentnahme wird angenommen, dass die mittlere Ladung an den Sauerstoffionen abnimmt, was zu einer geringeren Abstoßung der Sauerstoffschichten führt und somit in einer Abnahme des Volumens resultiert. Insbesondere bei nickelreichen Verbindungen ist die Volumenänderung stärker, da sie in einem gegebenen Potentialbereich in höherem Maße delithiert werden können

und Nickel bei der Übergangsmetalloxidation die größte Änderung des Ionenradius erfährt. Im Gegensatz zu LCO nimmt NMC und NCA daher über den gesamten Zusammensetzungsbereich ab (anisotrop) [Koe18], siehe Abbildung 2.5.

Anode (negative Elektrode)

Als ideales Anodenmaterial resultiert metallisches Lithium aufgrund der großen spezifischen Kapazität von 3860 mAh/g und einer geringsten Potentiallage von 0 V. Da in diesem Fall die Lithium-Atome nicht in ein Wirtsgitter eingebaut werden, kommt es im Entladefall zu einem Abtragen und im Ladefall entsprechend zu einem Abscheiden von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche. Über die Zyklierung kann es zu einem Dendritenwachstum kommen, was im ungünstigsten Fall zu einem Durchstechen des Separators und somit zu einen internen Kurzschluss führt. Daher wird metallisches Lithium heutzutage lediglich in Primär- und Experimentalzellen verwendet.

Graphit In kommerziellen Zellen wird meistens kristalliner Kohlenstoff C_6 als anodenseitiges Interkalationsmaterial eingesetzt. Das Potentialfenster, in welchem die Lithium-Ionen in das Graphitgitter eingebaut werden, bewegt sich dabei zwischen 0 – 0,8 V gegenüber Lithium. Die elektrochemische Interkalation erfolgt dabei in verschiedenen, gut definierten zwei-Phasen-Plateaus, was zu einem stufenförmigen und für Graphit charakteristischen Potentialverlauf führt, siehe Abbildung 2.6. Zu Beginn und am Ende eines Plateaus (Stufe) herrschen gut definierte chemische Verbindungen, während entlang der Plateaus beide Phasen gleichzeitig vorliegen. Das Graphit-Gitter verändert dabei seine Struktur von einer hexagonalen (ABABAB) über eine rhomboedrische (ABCABC) in eine Graphenstruktur (AAAAAA), während sich das Lithium in der Mitte der C_6 -Ringe zwischen zwei Graphit-Lagen befindet. Für sehr gut strukturierte Graphite wie z.B. Naturgraphite kann bei geringen Strömen nahezu die theoretische Kapazität von 372 mAh/g erreicht werden. [Kor13]

In Abbildung 2.6 ist neben dem Potentialverlauf von Graphit die Einlagerungsstruktur der Lithium-Atome zwischen den Graphitschichten schematisch nach dem Rüdorff-Modell für die Stufen 3,2 und 1 dargestellt. Die Stufenanzahl entspricht dabei der Anzahl an Graphit-Lagen, welche sich zwischen den Lithium-Atomen befinden. Das L weist darauf hin, dass die Lithium-Atome zufällig eingebaut und somit ungeordnet in der jeweiligen Schicht vorliegen. In der Stufe 1L liegt demnach eine zufällige Anordnung der Lithium-Atomen in allen Graphitschichten vor. Beim Übergang in Stufe 4 folgt dann eine geordnete Einlagerung in jede vierte Graphitschicht und in Stufe 3 schließlich in jede dritte. Die Einlagerung in jede zweite Schicht hingegen zu Beginn ungeordnet (2L) und anschließend geordnet (2) statt. In Stufe 1 ist letztendlich jede Lage gefüllt. Dieser Zustand Li_1C_6 entspricht der maximalen Belegung von Lithium-Atomen im Graphitgitter bei Raumtemperatur. [Dah91, Win98, Heß13, Sol14, Ase20]

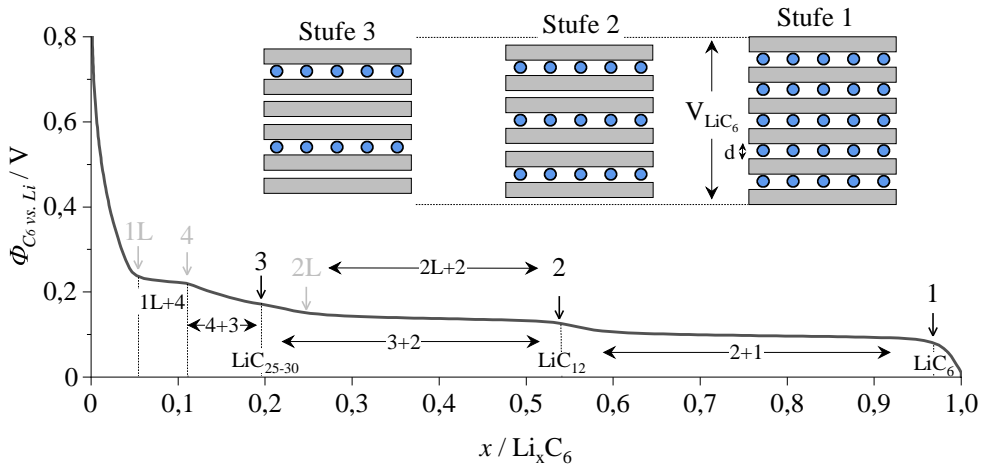


Abbildung 2.6: Graphitpotential gegenüber Lithium in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration. Schematische Darstellung des Graphit-Staging nach dem Rüdorff-Modell aus [Sol14].

Dilatation von Graphit Durch den Einbau der Lithium-Atome kommt es entsprechend zu einer Vergrößerung der Abstände d zwischen den Graphit-Lagen. Die Phasenumwandlungen bei Lithiierung führt neben einem stufenförmigen Potentialverlauf daher auch zu einer charakteristischen Volumenänderung. In Tabelle 2.1 ist der mittlere Lagenabstand sowohl für reines Graphit C_6 , als auch für die Stufen 3, 2 und 1 angegeben. Die Werte sind aus [Kam79] und [Dah90] entnommen und gemittelt. Die Abweichung beider Quellen ist als Ungenauigkeit mit aufgeführt.

Zwischen den Stufen, sprich innerhalb der zwei-Phasen-Regionen, kann bis auf den Übergangsbereich von $2L$ zu 2 die Volumenänderung bei Lithiierung als linear angenommen werden. Da in der zwei-Phasen-Region $2L \rightarrow 2$ lediglich eine Umschichtung von unsortiert zu sortiert stattfindet, muss durch weitere Interkalation von Lithium keine neue Lage geöffnet werden. In diesem Bereich kommt es trotz Einbau von Lithium-Atomen in die Graphitstruktur daher zu keiner messbaren Volumenänderung [Dah91, Lou17].

Tabelle 2.1: Mittlerer Abstand der Graphitschichten abhängig vom Lithiierungsgrad. Die Werte sind aus Kambe et al. [Kam79] und Dahn et al. [Dah90] entnommen und gemittelt. Die Abweichungen sind entsprechend mit angegeben.

Stufe	mittlerer Lagenabstand	Volumenänderung zu C_6
n	d	ΔV
Graphit	3,355 Å	0 %
3	3,455 Å \pm 0,005 Å	+2,98 %
2	3,525 Å \pm 0,005 Å	+5,07 %
1	3,703 Å \pm 0,003 Å	+10,37 %

Solid Electrolyte Interface (SEI) Durch das niedrige Potential gegenüber Lithium ($< 0,8 \text{ V}$) wird das Stabilitätsfenster des Elektrolyten unterschritten, sodass es auf der Anodenoberfläche zur Bildung einer Festkörperschicht kommt, der sogenannten SEI (engl. solid electrolyte interface). Diese besteht aus anorganischen und organischen Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und wird bereits im ersten Ladezyklus ausgebildet.

In organischen polaren Lösungsmitteln liegen die Lithium-Ionen als komplexe Kation-Lösungsmittel-Addukte vor. Eine Solvathülle schirmt dabei die Ladung des Lithium-Ions bei der Migration durch den Elektrolyten ab. Aufgrund der extrem reduzierenden Bedingungen werden die Lösungsmittelbestandteile beim Auftritt der Lithium-Ionen an der Anode zersetzt. Die organischen Carbonate werden dabei zu schwer löslichen Lithium-Alkylcarbonate auf der Anodenoberfläche reduziert. Die SEI-Schicht ist für Lithium-Ionen durchlässig, wirkt aber gleichzeitig elektrisch isolierend und verhindert somit eine weitere Zersetzung des Elektrolyten. Zudem fungiert diese desolvatisierend, da die Lithium-Ionen am Übergang ihre Solvathülle abstreifen und so als „nacktes“ Kation in die Elektrode wandern. Einmal ausgebildet, verhindert im Idealfall die SEI eine weitere Zersetzung des Elektrolyten und wirkt somit passivierend für die Graphitanode. Aufgrund des Atmens der Graphitpartikel beim De- und Interkalieren von Lithium kommt es im Betrieb jedoch immer wieder zu einem Aufbrechen und Neubilden der Passivierungsschicht, sodass es sich hierbei um einen sehr dynamischen Prozess handelt. Da die Bildung der Reaktionsschicht unter einem Verbrauch von zyklisierbarem Lithium und Leitsalz stattfindet, ist die Zyklenfestigkeit einer Zelle stark von der SEI abhängig. Allerdings kann durch ausgewählte Additive die Qualität und Zusammensetzung der SEI und somit die Langzeitstabilität einer Zelle verbessert werden. [Aur94, Aur96, Ver10, Kor13, Agu14]

Elektrolyt

Die Anforderungen an einen Flüssigelektrolyten in heutigen Lithium-Ionen Batterien sind vielfältig. Neben einer hohen ionischen Leitfähigkeit in einem weiten Temperaturbereich (-40 bis $+80 \text{ }^{\circ}\text{C}$) muss dieser eine hohe Zyklenfestigkeit und eine gute chemische und elektrochemische Kompatibilität mit den anderen verwendeten Materialien aufweisen. Die eingesetzten Elektrolyte bestehen dabei aus drei Hauptsubstanzen:

- Leitsalz
- organische Lösungsmittel
- Additive

Gewöhnlich wird LiPF_6 als Leitsalz eingesetzt, um die benötigte ionische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Da LiPF_6 mit Wasser zu Fluorwasserstoffsäure reagiert, müssen bereits geringste Wasserrückstände bei der Zellfertigung verhindert werden. Das Leitsalz wird anschließend in organische Lösungsmittel wie Ethylencarbonat (EC) und teilweise Propylencarbonat (PC) gelöst. Zur weiteren Verringerung der Viskosität werden häufig weitere Lösungsmittel beigemischt. Dabei kommen Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) oder Diethylcarbonate

(DEC) zum Einsatz bzw. eine Mischung dieser Lösungsmittel. Die Verwendung von weiteren Additiven kann zudem die Stabilität des Elektrolyten und somit die Lebensdauer der Zelle entscheidend beeinflussen. [Cla11, Kor13]

Separator

Der Separator hat außer einer mechanischen Trennung beider Elektroden keine weitere Aufgabe. Aus diesem Grund liegt der Anspruch an den Separator, bei einer minimalen Dicke eine maximale mechanische Festigkeit zu erreichen. Abhängig vom Zellformat weisen in der Regel kommerziell eingesetzte Separatoren eine Dicke zwischen 10 – 40 µm auf. Weiter muss ein Separator Eigenschaften wie eine gute Benetzbarkeit und Elektrolytaufnahme sowie eine hohe Porosität besitzen, um den Ionentransport zu ermöglichen. Eine hohe Porosität bei niedriger Tortuosität verringert zum einen den ohmschen Anteil und zum anderen gewährleistet sie ein größeres Elektrolytreservoir. Typischerweise besteht eine Separatorfolie aus Kunststoffen wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE). [Kor13]

Stromableiter

In einer Lithium-Ionen Zellen sind die Ableiter im Zellinneren mit dem Elektrodenmaterialien beschichtet und zur elektrischen Kontaktierung nach außen geführt. Die wesentliche Anforderung an die Ableiter besteht also darin, die Elektronen abzuleiten und dabei elektrochemisch stabil zu bleiben. Aufgrund des hohen Potentials der Kathode wird an der positiven Elektrode eine beschichtete Metallfolie aus Aluminium eingesetzt. Abhängig vom Zellformat weisen diese eine Dicke zwischen 10 – 25 µm auf. Aufgrund des geringen Potentials der negativen Elektrode würden sich die Lithium-Ionen im Ladefall nicht nur im Graphit festsetzen, sondern auch in den Ableiter eindringen, wodurch das Aluminium legieren würde. Aus diesem Grund wird auf der Anodenseite das teurere Kupfer als Ableiter verwendet. [Kor13]

2.1.3. Grundlegende Begrifflichkeiten

Nennkapazität C_N

Die Nennkapazität C_N wird vom Zellhersteller angegeben und entspricht der Ladungsmenge, die bei Nennbedingungen (Temperatur und Stromrate) der Zelle entnommen werden kann. Da die entnehmbare Ladungsmenge abhängig von der vorangegangenen Ladung ist, wird in der Regel ein Ladeprotokoll vom Hersteller mit angegeben.

Ladezustand (SoC)

Der Ladezustand SoC (engl. state-of-charge) gibt die Ladungsmenge Q , bezogen auf die tatsächliche Zellkapazität C_{init} , in Prozent an.

$$SoC = \frac{C_{init}}{Q} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

Die tatsächliche Kapazität C_{init} wird in dieser Arbeit für jede Zelle vor dem Einsatz bestimmt.

C-Rate

Die C-Rate entspricht einem Strom, mit welchem in x Stunden die Nennkapazität der Zelle zugeführt bzw. entnommen werden kann.

$$C = \frac{C_N}{x} \quad (2.6)$$

Diese Normierung ermöglicht es Lade- und Entladeraten für unterschiedliche Zellen verschiedener Kapazitäten mit einander zu vergleichen.

Leerlaufpotential (OCP)

Das Leerlaufpotential OCP (engl. open circuit potential) entspricht im vorliegenden Manuskript ausschließlich dem Potential im lastfreien Fall einer Elektrode gegenüber Lithium.

Leerlaufspannung (OCV)

Die Leerlaufspannung OCV (engl. open circuit voltage) entspricht der Zellspannung im lastfreien Fall und setzt sich aus der Differenz des Leerlaufpotentials der Kathode und Anode zusammen.

$$U_{Zelle,OCV}(SoC) = \phi_{Kathode,OCV}(SoC) - \phi_{Anode,OCV}(SoC) \quad (2.7)$$

Abhängig von ihrem Lithiierungsgrad verändert sich das Elektrodenpotential gegenüber Lithium, sodass sich eine Leerlaufspannung über den Ladezustand ergibt. Eine solche OCV-Kennlinie

kann über eine stationäre oder quasi-stationäre Messung bestimmt werden. Bei der stationären Messroutine wird ein definierter Ladezustand eingestellt und eine ausreichend lange Relaxationszeit abgewartet. Im stationären Zustand entspricht letztendlich die Zellspannung der Leerlaufspannung, sodass diese dem definierten Ladezustand zugeordnet werden kann. Diese Routine muss für weitere Ladezustände durchgeführt werden, um letztendlich den vollständigen SoC-Bereich der Zelle abdecken zu können. Die Anzahl der Stützstellen ist dabei entscheidend für die Genauigkeit der daraus resultierenden Leerlaufkennlinie und den benötigten zeitlichen Aufwand. Deshalb wird bei einer quasi-stationären Messung ein hinreichend kleiner Strom gewählt, in der Regel zwischen $C/10$ und $C/40$, sodass die Verluste bzw. Überspannungen vernachlässigt werden können. Der geringere zeitliche Aufwand sowie die vollständige Abdeckung des SoC-Bereichs überwiegen dem Nachteil der geringeren Genauigkeit im Vergleich zur stationären Messung. In der vorliegenden Arbeit werden die Leerlaufkennlinien (OCV und OCP) ausschließlich quasi-stationär mit einer Entladerate von $C/40$ bestimmt.

Kennlinie und Verluste

Da die intern ablaufenden Prozesse in einer Lithium-Ionen Batterie nicht verlustfrei sind, kommt es abhängig von der Stromhöhe und Stromrichtung (Lade- oder Entladefall) zu einer unterschiedlich starken Erhöhung bzw. Reduzierung der Kennlinie. Die einzelnen Verluste summieren sich im Betrieb zu einer Überspannung η_{Verluste} , sodass für die Zellspannung unter Last folgendes gilt:

$$U_{\text{Zelle}} = U_{\text{Zelle,OCV}} \pm I \cdot R_{\text{Zelle}} = U_{\text{Zelle,OCV}} \pm \eta_{\text{Verluste}} \quad (2.8)$$

Im Ladefall führt dieses Verhalten zu einem früheren Erreichen der oberen Spannungsgrenze und beim Entladen entsprechend der unteren. Dies hat zur Folge, dass die zuführbare bzw. entnehmbare Ladungsmenge einer Zelle unter Last abnimmt.

Der Zellwiderstand R_{Zelle} einer Lithium-Ionen Batterie setzt sich dabei aus folgenden Verlustprozessen zusammen [Ill14, Sch17b, Wei19]:

- **ohm'scher Verlust:** Durch begrenzte elektronische Leitfähigkeit der Ableiter und Elektroden sowie eine begrenzte ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten.
- **Kontaktwiderstand:** Übergang der Elektronen vom Aktivmaterialpartikel zum Ableiter und umgekehrt.
- **Ladungstransfer:** Übergang der Lithium-Ionen vom Elektrolyten in das Aktivmaterial und umgekehrt.
- **SEI-Widerstand:** Übergang der Lithium-Ionen vom Elektrolyten in die anodenseitige Reaktionsschicht.

- **Elektrolytdiffusion:** Transport der solvatisierten Lithium-Ionen im Elektrolyten.
- **Festkörperdiffusion:** Transport der Lithium-Ionen im Aktivmaterial.

Abhängig von den eingesetzten Materialien unterscheiden sich die Beiträge der einzelnen Prozesse am Innenwiderstand der Zelle. Zudem kommt es sowohl im Elektrolyten als auch im Aktivmaterial abhängig von der Stromrate, Belastungsdauer und den mikrostrukturellen Eigenschaften der Elektroden (Dicke, Porosität und Partikelgröße) zu Konzentrationsgradienten. Der damit verbundene Verlustanteil der Konzentrationspolarisation beeinflusst die Zellimpedanz stark [Sch17c].

2.1.4. Alterungsmechanismen

Eine Degradation der Lithium-Ionen Batterie über ihre Lebensdauer ist unvermeidbar und macht sich in einer Abnahme der Kapazität und/oder einer Veränderung des Zellwiderstands bemerkbar. Da die Alterung stark davon abhängt, unter welchen Bedingungen wie Temperatur, Ladezustand, Lade- und Entladerate etc. eine Zelle über ihre Lebensdauer ausgesetzt ist, erweist sich eine genaue Prädiktion der Alterung als schwierig [Bar13, Dar16, Kab17, Pal18]. Im Folgenden sind die wesentlichen Alterungsmechanismen aufgeführt.

Elektrolyt Degradation Lithium-Ionen Batterien werden in einem Spannungsbereich betrieben, welcher außerhalb des Stabilitätsfensters des aktuell eingesetzten Elektrolyts liegt. Die kontinuierliche Zersetzung des Elektrolyten lässt sich daher über die Lebensdauer einer Zelle nicht vermeiden. Beschleunigt wird dieser Vorgang durch erhöhte Temperaturen und durch hohe Zellspannungen. Die Zersetzung findet dabei unter Verbrauch von Lithium-Ionen statt, wodurch sich die Leitfähigkeit erniedrigt und die Viskosität erhöht. Die Folgen sind Kapazitätsverlust und eine Veränderung des Zellwiderstands. Die Reaktionsprodukte bilden dabei eine Passivierungsschicht auf der Oberfläche, insbesondere der Anode, die im Idealfall eine weitere Zersetzung verhindert. Die SoC abhängige Volumenänderung vorwiegend der Anode führt im Betrieb jedoch zu einem ständigen Aufbrechen und wieder Neubilden der Reaktionsschichten, sodass es sich hierbei um einen sehr dynamischen Prozess handelt. Weiter greifen Reaktionsprodukte die SEI an und führen so zusätzlich zu einer Beschädigung der Schicht. Bereits durch geringe Verunreinigungen von Wasser reagiert das Leitsalz LiPF_6 zu Fluorwasserstoff HF, welches sowohl Ableiter als auch Binder- und Aktivmaterial angreift. [WM04, Vet05, Lin15, Bir17]

Kathodenseitige Degradation Die bisher an verschiedenen Elektrodenmaterialien beobachteten Alterungsvorgängen sind in Abbildung 2.8 nach [Vet05] dargestellt. In hohen Potentiallagen ($>3,8$ V gegenüber Li^+/Li [Pal18]) kommt es auch kathodenseitig zur Elektrolytzersetzung und Bildung einer Reaktionsschicht, der sogenannten CEI (engl. cathode electrolyte interface). Diese ist im Vergleich zur anodenseitigen SEI überwiegend reversibel,

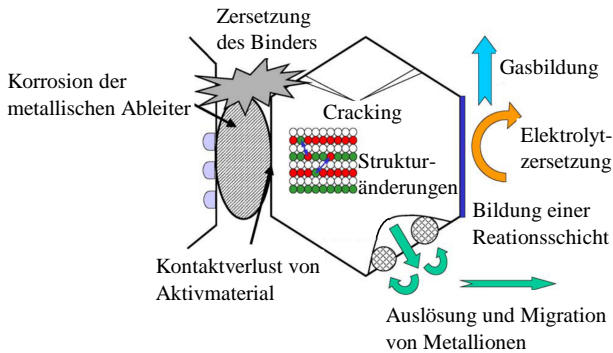


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der kathodenseitigen Alterungsmechanismen entnommen aus [Vet05].

erschwert dennoch den Durchtritt der Lithium-Ionen und führt daher auch zu einer Zunahme der kathodenseitigen Impedanz [Wei19]. Bei der Bildung der CEI entstehen an der Oberfläche sowohl gasförmiges CO_2 als auch Sauerstoffleerstellen im Wirtsgitter. Die damit verbundene Passivierung senkt die Kapazität der Kathode.

Durch den ständigen Ein- und Ausbau von Lithium-Ionen kommt es auch in der Kathode zu Volumenänderungen. Im ungünstigsten Fall ruft dies ein Auf und/oder Abbrechen („Cracking“) der Aktivmaterialpartikel hervor. Zudem treten Phasenübergänge auf, die zu einer Verzerrung des Kristallgitters führen. Ein weiterer Degradationsmechanismus ist das Auslösen von Übergangsmetallionen (abhängig vom Kathodenmaterial) durch Reaktionsprodukte wie Fluorwasserstoff. Hierdurch entsteht eine Migration der Metallionen zur Anode, wo sich diese auf der SEI abscheiden und zu einer weiteren Impedanzzunahme führen. Die Zersetzung von Bindermaterial und die Korrosion der metallischen Ableiter führen zu Kontaktverlust von Aktivmaterialpartikel, sodass eine Zunahme des Kontaktwiderstands die Folge ist und im ungünstigsten Fall Partikel elektrisch isoliert werden. [WM04, Vet05, Lux12, Lin15, Bir17]

Anodenseitige Degradation Während der Formierung entsteht unter Verbrauch von Lithium-Ionen aus dem Elektrolyt die SEI, welche im Idealfall eine weitere Zersetzung des Elektrolyten verhindert. Verschiedene Mechanismen führen jedoch über die Lebensdauer zu einer Destabilisierung der SEI, sodass sich diese ständig neu bildet. Volumenänderungen der Graphitpartikel durch den Ein- und Ausbau von Lithium-Atomen führen während der Zyklierung zu einem ständigen Aufbrechen der SEI. Weiter greifen Reaktionsprodukte aus der Elektrolytzersetzung die SEI an und sorgen so zu einer Zersetzung der Passivierungsschicht. Die Veränderung und teilweise Neubildung der SEI-Schicht ist daher ein sehr dynamischer Vorgang, welcher über die Lebensdauer zu einem stetigen Kapazitätsverlust durch Verbrauch von Lithium und einer Widerstandsänderung des Elektrolyten und der SEI führt. An Stellen, wo die SEI unzureichend ausgebildet ist, kann es hingegen zur irreversiblen Interkalation von solvatisierten Lithium-Ionen in das Graphit kommen. Diese Art von Interkalation weicht die Graphitschichten stark auf, auch eine Delamination oder ein Kontaktverlust zwischen einzelnen Graphitpartikeln

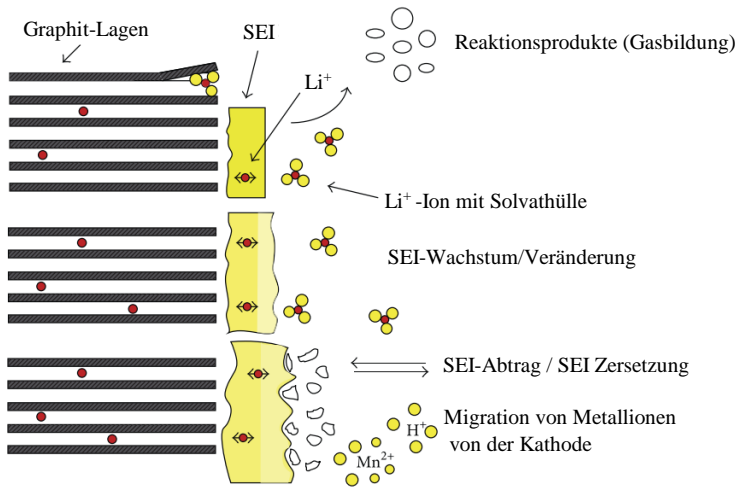


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der anodenseitigen Alterungsmechanismen entnommen aus [Vet05].

ist möglich. Elektrisch vom Ableiter isolierte Partikel entsprechen dabei einem Aktivmaterialverlust und verringern die Kapazität der Zelle. Durch Korrosion der Ableiter kommt es zusätzlich zu Kontaktverlusten von Aktivmaterialpartikeln, was diesen Effekt weiter verstärkt. [Bar13, Vet05, Lin15]

Ein bedeutender Degradationsmechanismus auf der Anodenseite ist Lithium-Plating während eines Ladevorgangs. Da Lithium-Plating entscheidend für die Schnellladefähigkeit einer Lithium-Ionen Batterie ist, wird im Folgenden detailliert auf diesen Mechanismus eingegangen.

2.1.5. Lithium-Plating

Bei Lithium-Plating scheidet sich beim Überschreiten der Betriebsgrenzen metallisches Lithium auf der Oberfläche der Graphitpartikel ab. Bei irreversibler Abscheidung entsteht so ein erheblicher Kapazitätsverlust und das Wachsen von Lithium-Dendriten von der Anode zur Kathode stellt ein erhöhtes Sicherheitsrisiko dar. Im Betrieb kommt es aufgrund anodenseitiger Verluste zu Überspannungen η_{Anode} .

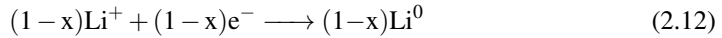
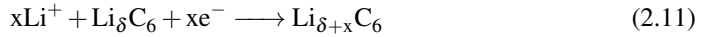
$$\eta_{Anode}(T, I, SoC) = R_{Anode}(T, SoC) \cdot (\pm I) \quad (2.9)$$

Die Reaktionskinetik der Prozesse ist dabei stark temperaturabhängig, sodass die Überspannungen bei geringen Temperaturen entsprechend zunehmen [Lin01, Wal14]. Abhängig vom Ladezustand verändert sich der Ladungstransferprozess an der Grenzfläche zwischen SEI und

Graphit, sodass die Überspannung zusätzlich vom Ladezustand abhängig ist. Im Ladefall führen die Verluste zu einer Reduzierung des Anodenpotentials, sodass

$$\phi_{Anode,Laden}(SoC, T, I) = \phi_{Anode,OCF}(SoC) - \eta_{Anode}(T, I, SoC) \quad (2.10)$$

gilt. Die allgemein geringe Potentiallage von Graphit gegenüber Li/Li^+ ($<100 \text{ mV}$) – in hohen Ladezuständen – kann im ungünstigsten Fall aufgrund hoher Ladeströme und/oder niedrigen Temperaturen das Anodenpotential unter 0 V und somit auf negative Werte sinken lassen. In diesem Potentialbereich wird das Abscheiden von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche (Plating) begünstigt [Pet14, Cha14]. Anstelle der vollständigen Einlagerung des transportierten Lithiums in die Anode (Gleichung 2.11) erfolgt gleichzeitig eine teilweise oder vollständige Abscheidung von Lithiummetall an der Anodenoberfläche (Gleichung 2.12) [Uhl15].



In Abbildung 2.9 ist eine Übersicht der möglichen Mechanismen schematisch nach [Wal17] dargestellt, welche auf der Anodenoberfläche ablaufen. Nach Gleichung 2.11 kommt es anodenseitig zu einer (i) Interkalation von Lithium in das Graphitgitter und beim Überschreiten der Betriebsgrenze nach Gleichung 2.12 zu einem (ii) Abscheiden von metallischem Lithium auf der Graphitoberfläche (Li-Plating). Diese beiden Reaktionen können als parallel ablaufend betrachtet werden, da davon auszugehen ist, dass während einer Ladung, aufgrund eines Konzentrationsgradienten in der porösen Elektrode, lokal unterschiedliche Potentiale vorliegen. Zudem ist zu erwarten, dass erst im Laufe einer Ladung Plating auftritt, da die Potentiallage von Graphit gegenüber Li/Li^+ zu Beginn im delithiierten Zustand noch ausreichend hoch ist. Nach einer Ruhephase findet eine (iii) chemische Re-Interkalation statt, bei der bereits abgeschiedenes Lithium vollständig oder teilweise in das Graphitgitter eingebaut wird. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Mechanismus als reversibles Lithium-Plating bezeichnet.

Da beide Reaktionen (Gleichung 2.11 und 2.12) reversibel ablaufen [Uhl15], kommt es bei einer Entladung neben der regulären (iv) De-Interkalation aus dem Graphitgitter zu einem (v) Abtragen (Stripping) des metallisch abgeschiedenen Lithiums. Lithium-Stripping kann jedoch nur stattfinden, solange das metallische Lithium elektrisch über die Anode an den Ableiter angebunden ist.

In der Theorie stellt Lithium-Plating somit kein wirkliches Problem dar. Die Abscheidung von metallischem Lithium findet jedoch ungleichmäßig auf der Anodenoberfläche statt, wodurch es

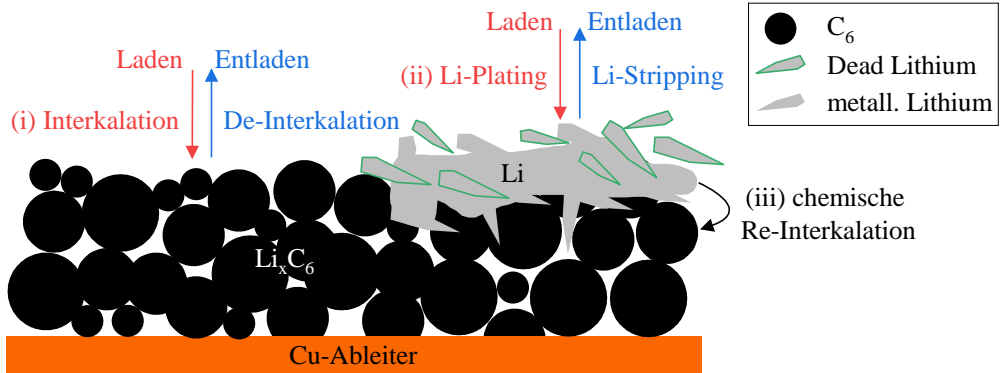


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Ein- und Ausbaus von Lithium in die Graphitpartikel sowie das metallische Abscheiden und Abtragen von Lithium auf der Graphitoberfläche während des Plating/Strippings Mechanismus nach [Wal17].

zu einem Dendritenwachstum und im schlimmsten Fall zu einem Durchstechen des Separators (internen Kurzschluss) kommt [Kor13]. Weiter zersetzt sich der Elektrolyt aufgrund des geringen Potentials an der metallischen Oberfläche und bildet dort eine elektrisch isolierende Passivierungsschicht [Aur02]. Durch das ständige Abtragen (Stripping) und wieder Abscheiden (Plating) kommt es letztendlich zu Lithiumablagerungen, welche durch die Passivierung elektrisch von der Anode isoliert sind [Wal18]. Das sogenannte „Dead Lithium“ steht für die Zyklierung nicht mehr zur Verfügung, woraus letztendlich ein deutlicher Kapazitäts- bzw. Energieverlust resultiert [Vet05, Che17]. Zudem findet die Bildung einer neuen Reaktionsschicht unter Verbrauch von Lithium aus dem Elektrolyten und somit einer Zunahme des Elektrolytwiderstands statt [Pet15].

Aufgrund der enormen Zellschädigung und das hohe Sicherheitsrisiko wird Lithium-Plating eine übergeordnete Rolle zuteil und gilt als limitierender Faktor für die Schnellladefähigkeit von graphitbasierten Lithium-Ionen Batterien [Leg14, Sut15, Som16, Gri17b, Sch18, Cam19, Bug19]. Da die Elektrodenpotentiale gegenüber Lithium in einer kommerziellen Zelle unbekannt sind, kann Lithium-Plating bisher jedoch nicht zuverlässig präzidiert werden, weshalb die Bestimmung heutiger Ladeverfahren (Laderaten) meist empirisch stattfindet.

Volumenzunahme durch Plating Die Volumenänderung der Graphit-Anode ΔV_C durch den Einbau von Lithium in das Kristallgitter kann wie folgt berechnet werden [Bit14]:

$$\Delta V_C = \frac{Q}{e \cdot N_A} \alpha_{LiC} \cdot 6 \cdot V_{m,C} \quad (2.13)$$

wobei Q für die Ladungsmenge, e die Elementarladung, N_A die Avogadro-Konstante, α_{LiC} dem Ausdehnungskoeffizienten und $V_{m,C}$ das molare Volumen von Graphit entspricht. Scheidet sich

hingegen die gesamte Ladungsmenge als metallisches Lithium auf der Anodenoberfläche ab, so gilt für die Volumenzunahme:

$$\Delta V_{Li} = \frac{Q}{e \cdot N_A} \cdot V_{m,Li} \quad (2.14)$$

dabei entspricht $V_{m,Li}$ das molare Volumen von metallischem Lithium. Aus der Differenz von Gleichung 2.13 und Gleichung 2.14 kann letztendlich die Volumenänderung der Anode durch Lithium-Plating berechnet werden:

$$\Delta V_{Plating}(Q) = \frac{Q}{e \cdot N_A} (\Delta V_{m,Li} - \alpha_{LiC} \cdot 6 \cdot \Delta V_{m,C}) \quad (2.15)$$

Die Volumenänderung von Graphit C_6 durch den Einbau von Lithium in das Kristallgitter wird in der Literatur bei LiC_6 mit etwa 10 % angegeben [Kam79, Dah90, Bil96, Qi10a, Set10, Obr14]. Setzt man nun in Gleichung 2.15 das molare Volumen von Lithium mit $13,02 \cdot 10^{-6} m^3 mol^{-1}$ und von Graphit in hexagonaler Struktur mit $5,31 \cdot 10^{-6} m^3 mol^{-1}$ ein, so ergibt sich unabhängig von der Ladungsmenge eine stets positive Differenz:

$$\Delta V_{Plating}(Q) = \frac{Q}{e \cdot N_A} (13,02 \cdot 10^{-6} m^3 mol^{-1} - 0,1 \cdot 6 \cdot 5,31 \cdot 10^{-6} m^3 mol^{-1}) > 0 \quad (2.16)$$

Dies zeigt, dass Lithium-Plating zu einer Volumenzunahme der Anode führt. Bitzer und Gruhler [Bit14] konnten die Kausalität zwischen Lithium-Plating und einer erhöhten Volumenzunahme messtechnisch nachweisen, was im Rahmen dieser Arbeit zur Detektion von Lithium-Plating genutzt werden soll, siehe Unterabschnitt 6.4.2.

2.1.6. Ladeverfahren

Constant Current - Constant Voltage (CC-CV)

Als konventionelles Ladeverfahren wird bei Lithium-Ionen Batterien das CC-CV Verfahren (engl. constant current - constant voltage) eingesetzt, siehe Abbildung 2.10. Hierbei wird die Zelle bis zur oberen Ladeschlussspannung U_{max} mit einem konstanten Strom geladen (CC-Phase). Aufgrund der intern ablaufenden Verluste kommt es zu Überspannungen, welche beim Laden zu einem früheren Erreichen der Ladeschlussspannung führen. Die fehlende Lademenge wird daher im Anschluss an die CC-Phase bei einer konstanten Spannung in die Zelle eingebracht (CV-Phase). Die Ladung gilt als abgeschlossen, sobald der Ladestrom einen

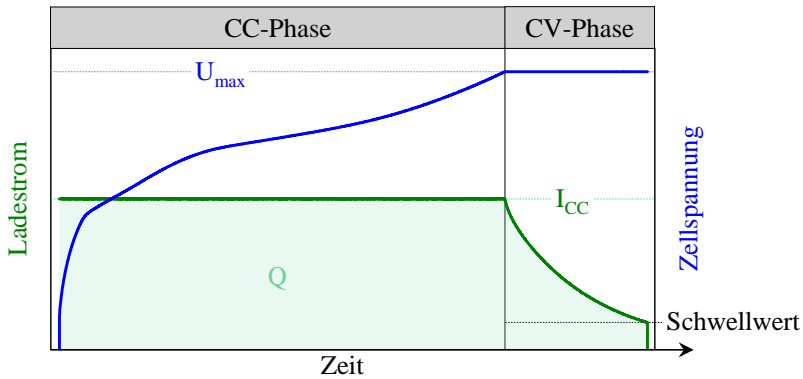


Abbildung 2.10: Konventionelles CC-CV Ladeverfahren einer Lithium-Ionen Zelle. In blau ist die Zellspannung und in grün der Strom während der Ladung aufgetragen.

definierten Schwellwert unterschreitet oder eine definierte Zeit überschritten wird. Die Fläche unterhalb des Ladestroms entspricht dabei der eingebrachten Ladungsmenge Q_{Laden} .

$$Q_{Laden} = \int_{t=0}^t i(t) \cdot dt \quad (2.17)$$

Multistage Constant Current (MSCC)

Im Vergleich zum standardisierten CC-CV Laden wird beim MSCC Verfahren (engl. multistage constant current) die Ladung stufenförmig in die Zelle eingebracht. Eine Stufe besteht dabei aus einer Konstantstromladung und unterscheidet sich zu den anderen in ihrer Stromrate. Abbildung 2.11 a) zeigt schematisch ein solches Verfahren, wobei in diesem Beispiel nach Erreichen der Ladeschlussspannung zusätzlich eine CV-Phase angefügt ist, um eine vollständige Ladung zu gewährleisten. Werden die Stufen in höheren Ladezuständen weiter reduziert, kann auf eine CV-Phase verzichtet werden, was die Implementierungskosten verringert [Kei16]. Aufgrund der vielen frei wählbaren Parametern wie Anzahl, Länge und Höhe der Stufen erweitert dieses Verfahren den Optimierungsraum hinsichtlich einer Ladezeitreduzierung [Kha16]. Ein standardisiertes MSCC-Verfahren besteht jedoch nicht.

Constant Power - Constant Voltage (CP-CV)

Beim sogenannten CP-CV Verfahren (engl. constant power- constant Voltage) wird die Ladeleistung konstant gehalten bis die obere Ladeschlussspannung erreicht wird. Aufgrund einer kontinuierlichen Zunahme der Zellspannung nimmt in der CP-Phase der Ladestrom entsprechend ab, was einer automatisierten Stromreduzierung entspricht. Abbildung 2.11 b) zeigt

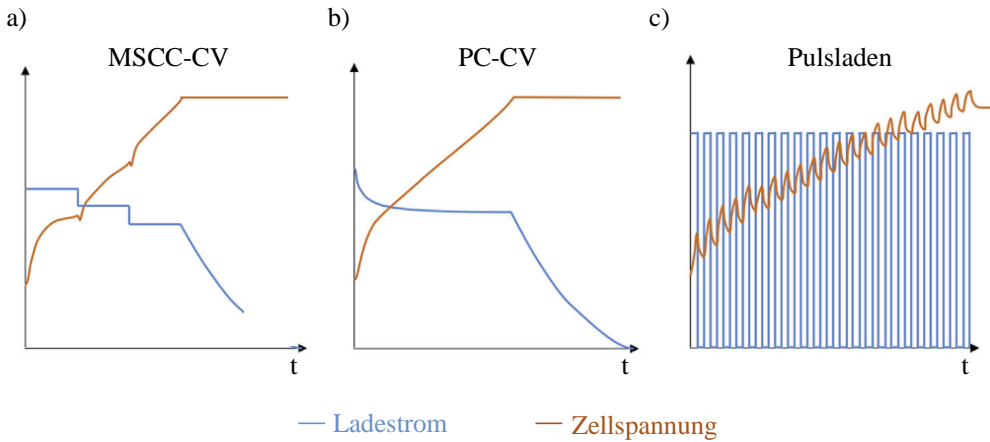


Abbildung 2.11: Schematische Strom- und Spannungsverläufe für ein a) MSCC-CV-, b) PC-CV- und c) Pulsladeprofil entnommen aus [Tom19].

schematisch eine solche Ladung, wobei auch in diesem Beispiel ein CV-Phase nach Erreichen der Ladeschlussspannung angehängt wird, um eine vollständigen Ladung zu erzielen.

Pulsladen

Beim Pulsladeverfahren kann für eine bestimmte Zeit der Ladestrom reduziert, unterbrochen oder durch kurze Entladepulse ersetzt werden [Kei16], um Inhomogenitäten in der Zelle abzubauen. Motorola lies sich bereits 1996 ein Pulsladeverfahren für das Schnellladen von Lithium-Ionen Batterien patentieren [Mar96], bei welchem auf Ladepulse kurze Pausen und Entladepulse folgen. Abbildung 2.11 c) zeigt schematisch ein Pulsladeverfahren, welches kurze Pausen zwischen den Ladepulsen besitzt. Aufgrund der vielen wählbaren Parameter gibt es bei diesem Verfahren kein standardisiertes Profil.

2.2. Elektrische Charakterisierungs- und Analysemethoden

Zur elektrischen Charakterisierung und zur physikalisch-chemischen Analyse einer Lithium-Ionen Zelle werden im Folgenden Methoden vorgestellt, die in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kommen.

2.2.1. Kennlinienanalyse

In der vorliegenden Arbeit wird zur Quantifizierung des Kapazitätsverlustes die am Institut entwickelte Kennlinienanalyse herangezogen [Sch13b], welche im Folgenden erklärt wird. Eine Leerlauf- bzw. OCV-Kennlinie beinhaltet im Idealfall keine Verlustanteile. Aus diesem Grund wird häufig die OCV einer Zelle zur Bestimmung der Zellkapazität herangezogen [Blo05, Dub06, Hon08, Blo10, Lew17]. Die verlustfreie Zellspannung eignet sich zusätzlich zur Quantifizierung des Kapazitätsverlustes. Bei der sogenannten Kennlinienanalyse müssen neben der Leerlaufkennlinie der Vollzelle auch die beiden Elektrodenpotentiale gegenüber Lithium vorliegen. Diese werden über Halbzellmessungen bestimmt, indem die zu untersuchende Elektrode gegen metallisches Lithium in einem Experimentalzellgehäuse aufgebaut wird. Die Potentialbereiche, in welchem die Elektroden in der kommerziellen Zelle betrieben werden, sind jedoch unklar. Aus diesem Grund werden die Elektrodenpotentiale so gegeneinander verschoben und gestaucht, dass ihre Differenz gerade der Vollzellspannung entspricht. Aufgrund des geringen und flach verlaufenden Potentials der Anode, im Vergleich zur Vollzellspannung, führt das sogenannte „Kennlinien-Matching“ über die Potentialkennlinien zu keiner eindeutigen Lösung. Zur Hilfe wird hierzu die ICA (engl. incremental capacity analysis) sowie die DVA (engl. differential voltage analysis) herangezogen. In beiden Signalen werden die charakteristischen Merkmale wie Stufen und Plateaus einer Potentialkennlinie hervorgehoben. Die Umrechnung erfolgt vollständig aus der jeweiligen OCV-Kennlinie, sodass keine zusätzlichen Informationen benötigt werden. Die ICA, auch als differentielle Kapazität bezeichnet, ist die Ableitung der Ladung nach der Spannung.

$$ICA = \frac{dQ}{dU_{OCV}} \quad (2.18)$$

Bei der differentiellen Kapazität erscheinen Potentialplateaus als Peak.

Die DVA entspricht gerade der differentiellen Spannung nach der Ladung, sodass bei diesem Signal Potentialstufen als Peak dargestellt werden, siehe Abbildung 5.5 in Unterabschnitt 5.1.2.

$$DVA = \frac{dU_{OCV}}{dQ} \quad (2.19)$$

Zur Beschreibung der Vollzellspannung aus den beiden Elektrodenpotentialen gilt nach [Sch13a] folgender Modellansatz:

$$U_{OCV}(Q) = \phi_{Kathode} \cdot (\alpha_{Kathode} \cdot Q - v_{Kathode}) - \phi_{Anode} \cdot (\alpha_{Anode} \cdot Q - v_{Anode}) \quad (2.20)$$

Hierbei entspricht α dem jeweiligen Skalierungs- und v dem Verschiebungsfaktor. Die Änderung des Verschiebungsfaktors ausgehend vom Neuzustand beschreibt den Verlust von aktivem Lithium, während die Änderung der Skalierungsfaktoren dem Aktivmaterialverlust der jeweiligen Elektrode zugesprochen werden kann. Dieser Ansatz ermöglicht, den Kapazitätsverlust einer gealterten Zelle zu identifizieren und zu quantifizieren, ohne diese aufwendig post-mortem öffnen zu müssen. Für die Kennlinienanalyse sind für die zu untersuchende Zelle lediglich die Elektrodenpotentiale im Neuzustand notwendig. Zu beachten ist jedoch, dass dieser Modellansatz nur gültig ist, solange die Alterung die Form der Elektrodenkennlinien nicht verändert. In diesem Fall ist eine Nachbildung der gealterten Vollzellspannung durch die Elektrodenpotentiale im Neuzustand nicht mehr möglich [Wei19].

2.2.2. Coulomb-Wirkungsgrad

Die Coulometrie ist eine in der Elektrochemie etablierte Methode, bei der die Anzahl an Elektronen bestimmt wird, die im Zuge einer chemischen Reaktion umgesetzt werden. Grundlage hierfür sind die Faraday'schen Gesetze, bei welchen die Stoffmenge proportional zur elektrischen Ladung gilt [Rit20].

Der Coulomb-Wirkungsgrad oder auch die Coulomb-Effizienz genannt, betrachtet dabei gerade das Verhältnis zwischen der entnommenen Q_{dis} und der zuvor eingebrachten elektrischen Ladung Q_{ch} je Zyklus i :

$$\eta_{C,i} = \frac{Q_{dis,i}}{Q_{ch,i}} \cdot 100\% \quad (2.21)$$

Das Verhältnis gibt Aufschluss über die umgesetzte Ladungsmenge an der Kathode im Ladefall und der Anode im Entladefall, sodass folgende und einfache Fallunterscheidung gilt:

$$\eta_{C,i} \begin{cases} > 100\% & \text{Verlust im Entladefall} \\ = 0\% & \text{kein Verlustunterschied} \\ < 100\% & \text{Verlust im Ladefall} \end{cases}$$

In der Literatur wird der Coulomb-Wirkungsgrad häufig unterstützend zur Charakterisierung von Reaktionsmechanismen eingesetzt, bei welchen es verstärkt zu Kapazitätsverlust kommt [Ohz95, Smi10, Bur15].

2.2.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein in der Elektrochemie etabliertes Verfahren zur Untersuchung und Charakterisierung von elektrochemischen Systemen, welche

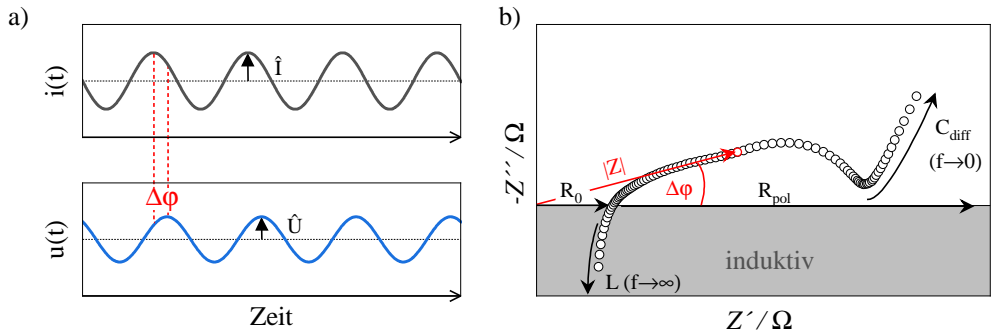


Abbildung 2.12: a) Schematische Darstellung einer galvanostatischen Anregung und der daraus resultierenden Spannungsantwort. b) Schematische Darstellung eines Impedanzspektrums dargestellt in Nyquist-Diagramm. Z' entspricht dem Realteil und Z'' dem Imaginärteil der komplexen Impedanz. Abbildung nach [Bra18].

sich aus Prozessen mit unterschiedlicher Zeitkonstante zusammensetzen. Das zu untersuchende System wird hierzu aus seinem stationären Arbeitspunkt ausgelenkt und das Antwortsignal gemessen. Dabei handelt es sich um ein Kleinsignalverhalten. In der Regel findet die Anregung sinusförmig bei einer definierten Frequenz statt und man unterscheidet zwischen einer potentiostatischen und galvanostatischen Anregung. Im potentiostatischen Betrieb wird das System mit einem sinusförmigen Spannungssignal angeregt und die Stromantwort gemessen. Bei galvanostatischer Anregung entsprechend umgekehrt.

In Abbildung 2.12 ist das Anregungssignal (galvanostatisch) und die resultierende Spannungsantwort (blau) schematisch für eine Frequenz f gezeigt. Aus den beiden Zeitsignalen ergibt sich aus den Grundlagen der Elektrotechnik die komplexe Impedanz bei der jeweiligen Kreisfrequenz ($\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$):

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{u(t)}{\underline{i}(t)} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \cdot e^{j\Delta\phi} = |Z| \cdot e^{j\Delta\phi} = Z' + jZ'' \quad (2.22)$$

Die gemessene Impedanz wird anschließend im Nyquist-Diagramm dargestellt, in welchem der Imaginär- (Z'')- über den Realteil (Z') aufgetragen ist. Wird das System, in diesem Fall die Lithium-Ionen Zelle, entsprechend für verschiedene Frequenzen angeregt, so ergibt sich ein Impedanzspektrum (schwarze Kreise). Aufgrund der kapazitiven Prozesse in elektrochemischen Systemen wird für gewöhnlich die Imaginärachse im Nyquist-Diagramm gespiegelt. Das Spektrum einer Lithium-Ionen Zelle ist aus dem Ursprung um den rein ohm'schen Anteil R_0 auf der realen Achse verschoben. Dieser Anteil kann auf eine begrenzte elektronische sowie ionische Leitfähigkeit der Zelle zurückgeführt werden. Aufgrund induktiver Einflüsse durch den Messaufbau, Verkabelung und einer entsprechenden Zellgeometrie konvergiert das Spektrum für $f \rightarrow \infty$ in den positiven Imaginärteil. Für kleine Frequenzen $f \rightarrow 0$ konvergiert das Spektrum hingegen in den rein kapazitiven Bereich. Dieses Verhalten ist charakteristisch für eine Batterie und kann auf die differentielle Kapazität C_{diff} zurückgeführt werden. Eine Erweiterung des

Frequenzbereichs hin zu höheren Frequenzen ist in Anbetracht der Induktivität nicht sinnvoll, da keine weiteren Informationen gewonnen werden. Im niederfrequenten Bereich kommt die EIS-Methode hingegen an ihre Gültigkeitsgrenze, da für kleine Frequenzen die Periodendauer und somit die eingebrachte bzw. entnommene Ladungsmenge pro Halbwelle zunimmt. In diesem Fall kann eine Auslenkung aus dem Arbeitspunkt nicht mehr ausgeschlossen werden, was zu einer Verletzung der Linearität führt. Um dem entgegenzuwirken, kann das Anregungssignal für kleine Frequenzen zwar verringert werden, letztendlich ist aber auch hier die Reduzierung der Anregung durch ein schlechtes Signal zu Rauchverhältnis SNR (engl. signal-to-noise ratio) limitiert. Zusätzlich führen Anregungen mit sehr kleinen Frequenzen zu langen Messzeiten, wodurch das Kriterium einer Zeitinvarianz nicht mehr gewährleistet werden kann. Ein typischer Frequenzbereich für Impedanzmessungen einer Flüssigelektrolyt-Lithium-Ionen Zelle erstreckt sich daher von wenigen Millihertz bis hin zu mehreren Kilohertz.

2.2.4. Kramers-Kronig-Residuen (LIN-KK-Test)

Die Verknüpfung zwischen Real- und Imaginärteil einer komplexen Impedanz kann über die Kramers-Kronig Transformation nach [Kro26, KRA27] unter der Voraussetzung der Stabilität, Kausalität und Linearität hergestellt werden. Diese Beziehung wird in [Sch14] in leicht veränderter Form wie folgt beschrieben:

$$\operatorname{Re}(Z(\omega)) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot \operatorname{Im}(Z(\omega'))}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.23)$$

$$\operatorname{Im}(Z(\omega)) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot \operatorname{Re}(Z(\omega'))}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.24)$$

Abweichungen werden als Kramers-Kronig-Residuen bezeichnet und können als Gütekriterium einer gemessenen Impedanz betrachtet werden. Eine analytische Lösung ist allerdings aufgrund einer Divergenz der Brüche in den Integralen nicht möglich. In der Praxis werden daher Kramers-Kronig konforme Ersatzschaltbildmodelle, bestehend aus einer Reihenschaltung von RC-Gliedern zur Beschreibung der Impedanz eingesetzt [Aga92, Aga95, Bou95]. Dies beruht auf der Annahme, dass ein RC-Glied die Kramers-Kronig Beziehung erfüllt. Die Abweichung zwischen Modellfit und Messung entspricht somit gerade den Kramers-Kronig-Residuen. Im Rahmen der Dissertation Schönleber [Sch17c] erfolgte eine Weiterentwicklung des Verfahrens nach [Bou95]. Der daraus entstandene und robuste LIN-KK-Test [Sch14] wird in der vorliegenden Dissertation zur Überprüfung der Messdatenqualität eingesetzt.

2.2.5. Verteilung der Relaxationszeiten (DRT)

Die Methode der Verteilung der Relaxationszeiten DRT (engl. distribution of relaxation times) überführt die Impedanzdaten in eine andere Darstellungsform, bei welcher die Polarisationsanteile über ihre charakteristische Frequenz bzw. Zeitkonstanten aufgetragen werden. Eine erhöhte Intensität oder Anhäufung von Verlustanteilen um eine diskrete Frequenz kann dabei auf einen Polarisationsprozess zurückgeführt werden. Im Vergleich zur Darstellung im Nyquist-Diagramm ermöglicht die DRT somit, Prozesse mit ähnlicher Zeitkonstante besser voneinander zu trennen und gegebenenfalls eine geeignete Modellordnung zu bestimmen.

Dieser Ansatz wurde bereits Anfang des 20. Jahrhunderts von Schweidler [vS07] und Wagner [Wag13] für Dielektrika und Kondensatoren angewandt. Der Einzug dieser Methode für elektrochemischer Systeme fand dabei erst Anfang des 21. Jahrhunderts statt [IT17]. Schichlein [Sch02, Sch03] übernahm diese Methode zur Analyse der Impedanz einer Festelektrolyt-Brennstoffzelle. Illig und Schmidt [Ill12, Ill13, Ill14, Sch11, Sch13a] zeigten die Anwendbarkeit der DRT auf Flüssigelektrolyt- und Braun [Bra19] schließlich auf die Festelektrolyt-Lithium-Ionen Batterie.

Die Verteilung der Relaxationszeiten kann wie folgt berechnet werden [Sch03]:

$$\underline{Z}(\omega) = R_0 + R_{pol} \int_0^\infty \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (2.25)$$

dabei entspricht ω der Kreisfrequenz ($2 \cdot \pi \cdot f$), R_0 dem rein ohm'schen Anteil, R_{pol} dem Gesamtpolarisationswiderstand, τ der Relaxationszeit und $\gamma(\tau)$ der Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten. Wobei für eine Dichtefunktion

$$\int_0^\infty \gamma(\tau) d\tau = 1 \quad (2.26)$$

gilt. Nach [Son08] wird für die einheitslose Dichtefunktion folgender Ansatz gewählt:

$$\int_0^\infty \gamma(\tau) d\tau = R_{pol} \quad (2.27)$$

sodass für die Impedanz

$$\underline{Z}_{pol}(\omega) = \int_0^\infty \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (2.28)$$

folgt. Da jedes Kramers-Kronig konforme System durch seriell verschaltete RC-Glieder beschrieben werden kann, erfolgt der Übergang zur diskreten DRT schließlich über eine endliche Summe:

$$Z_{pol}(\omega) = \sum_{n=1}^N \frac{R_n}{1 + j\omega\tau_n} \quad (2.29)$$

wobei die Zeitkonstanten τ_n logarithmisch verteilt sind. Die Lösung der Gleichung stellt jedoch ein schlecht gestelltes inverses Problem dar, weshalb zur Berechnung eine Regularisierung nach Tikhonov [Tik95] durchgeführt wird [Son08]. Die Berechnung der DRT findet in dieser Arbeit ausschließlich über die inhouse-entwickelte Software „All-Fit“ statt. Der Regularisierungsfaktor muss dabei vom Nutzer so eingestellt werden, dass Artefakte unterdrückt werden, eine korrekte Abbildung der Impedanz aber nicht verfälscht wird.

In Abbildung 2.13 a) ist die Impedanz von zwei in Serie geschalteten RC-Elementen im Nyquist-Diagramm dargestellt. Die charakteristischen Frequenzen $f_{RC,n}$ beider RC-Elemente liegen in diesem Beispiel ausreichend weit auseinander, sodass eine klare Trennung beider Prozesse gegeben ist. Die Zeitkonstante eines Prozesses ergibt sich dabei wie folgt:

$$\tau_n = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{RC,n}} = R_n \cdot C_n \quad (2.30)$$

In b) ist die berechnete DRT der beiden in Serie verschalteten RC-Elementen gezeigt. Nach analytischer Berechnung würde sich für ein RC-Glied ein Dirac-Impuls an der entsprechenden charakteristischen Frequenz ergeben. Aufgrund der numerischen Berechnung und der Regularisierung ergibt sich hingegen ein Peak mit dem Maximum bzw. Scheitelpunkt an der jeweiligen charakteristischen Frequenz. Die Fläche unterhalb eines Peak (blau eingefärbt) stellt dabei den Prozesswiderstand R_n dar.

In Abbildung 2.13 c) ist die Impedanz einer Lithium-Ionen-Zelle und somit eines realen elektrochemischen Systems dargestellt. Der Polarisationsanteil lässt zwar unterschiedliche Prozesse aufgrund der Form vermuten, eine eindeutige Trennung im Nyquist-Diagramm ist jedoch nicht möglich. In der DRT lassen sich hingegen die Prozesse durch ihre unterschiedliche charakteristische Frequenz separieren, siehe Abbildung 2.13 d). Der rein kapazitive Anteil kann mit der DRT grundsätzlich berechnet werden, eine physikalische Interpretierbarkeit in diesem Bereich (grau eingefärbt) ist aber aufgrund der Konvergenz nicht gegeben. Der induktive Anteil kann hingegen mit der Summe aus endlich vielen RC-Gliedern nicht beschrieben werden, weshalb in diesem Bereich $\gamma = 0 \Omega s$ gilt. Die eingeschlossene Fläche (grün eingefärbt) entspricht somit gerade dem mit der DRT auswertbaren Polarisationsanteil $R_{pol'}$.

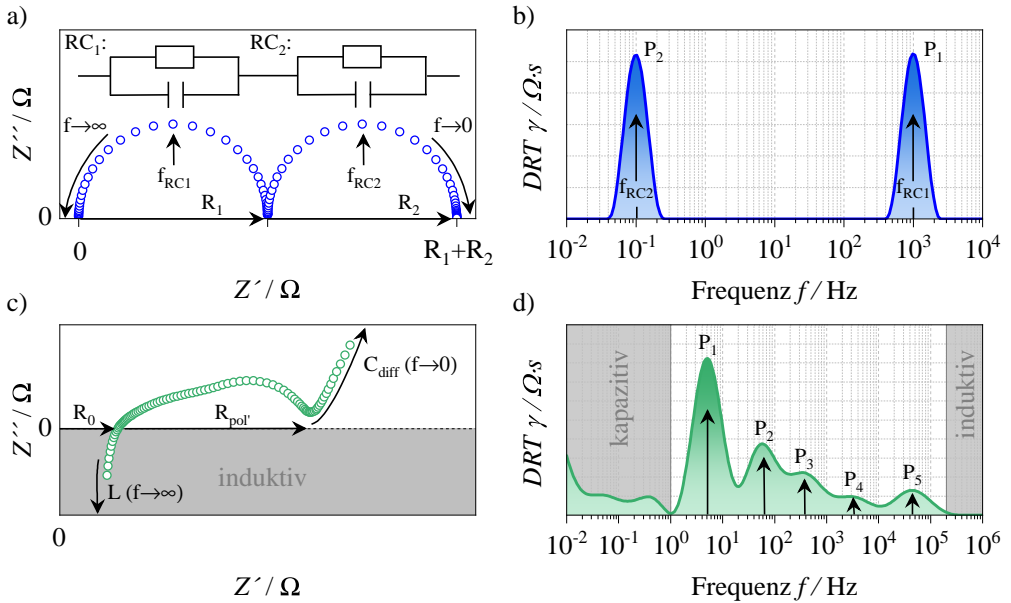


Abbildung 2.13: Impedanzspektrum zwei in Serie geschalteter RC-Glieder im a) Nyquist-Diagramm und b) in der DRT. In c) ist ein Impedanzspektrum einer Lithium-Ionen Batterie im Nyquist-Graph und in d) in der DRT gezeigt.

2.3. Physikalisch-chemische Analyseverfahren

Zur Analyse werden in der vorliegenden Dissertation ausgewählte Zellen in einer Glovebox unter Argonatmosphäre geöffnet und zerlegt. Zum Zeitpunkt der Öffnung befinden sich die Zellen in einem vollständig entladenen und somit untereinander vergleichbaren Zustand. Bevor die Analyse erfolgt werden die Elektrodenoberflächen von möglichen Elektrolytresten durch ein DMC-Bad befreit. Die nasschemische Analyse findet an ausgewählten Proben am Institut für Angewandte Materialien–Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) statt.

2.3.1. Rasterelektronenmikroskopische Analyse (REM)

Bei einem Elektronenmikroskop werden zur Bilderfassung anstelle von Licht Elektronen eingesetzt. Die Auflösung eines Mikroskops, also den kleinsten unterscheidbaren Abstand zwischen zwei Punkten, ist durch die Wellenlänge λ definiert. Da schnelle Elektronen eine sehr viel kürzere Wellenlänge besitzen (3 – 12 pm) als sichtbares Licht (violett, $\lambda \approx 400 \text{ nm}$), werden mit einem Elektronenmikroskop deutlich höhere Auflösungen (etwa 0,1 nm) erreicht. Die in einer Elektronenquelle erzeugten freien Elektronen werden bei einem Rasterelektronenmikroskop üblicherweise mit Spannungen zwischen 1 – 40 kV beschleunigt und als gebündelter Strahl mit

einem Durchmesser <10 nm auf die Probe geschossen. Sobald der primäre Elektronenstrahl (PE) auf die Probe auftrifft, streuen die Elektronen innerhalb eines definierten Bereichs, dem sogenannten Wechselwirkungsvolumen. Dadurch entstehen Sekundärprodukte, die zur Abbildung und Analyse verwendet werden können. Wird beispielsweise ein Elektron aus einer der inneren Schalen des Atoms in der Probe herausgeschlagen, so wird die entstandene Lücke (instabiler Zustand) durch ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die durch die Energiedifferenz freigesetzte Röntgenstrahlung ist dabei charakteristisch für das Element und kann daher zur Identifizierung von Materialien herangezogen werden, die sogenannte energiedispersive Röntgenspektroskopie kurz EDX. Zur reinen Bilderzeugung werden meistens jedoch Sekundärelektronen (SE) mit einer Austrittsenergie unter 50 eV und rückgestreute Elektronen (RE, engl. BSE) mit einer Austrittsenergie über 50 eV verwendet. Indem der Elektronenstrahl sequentiell über die Probe läuft, wird letztendlich das Gesamtbild geformt. [Joo17]

2.3.2. Tomographieverfahren FIB/SEM

Die Analyse der Mikrostruktur findet hier am Institut mittels FIB/SEM- Tomographie (engl. focused ion beam/scanning electron microscope) statt. Bei diesem Verfahren wird der freie Porenraum der Elektrode mit einem Silikonharz infiltriert, um später bessere Kontrastunterschiede der jeweiligen Volumenanteile zu erreichen. Anschließend wird die Probe geschliffen und mit Gold besputtert, was das Abfließen der Elektroden im REM ermöglicht und Aufladungen vermeidet. Mittels FIB wird im Rasterelektronenmikroskop eine definierte Schicht abgetragen und eine erneute Aufnahme der neuen, freiliegenden Oberfläche rasterelektronenmikroskopisch aufgenommen. Der über die Tiefe der Elektrode entstandene 2D-Bilderstapel ermöglicht es im Anschluss eine 3D-Rekonstruktion des untersuchten Volumens durchzuführen. Die hohe Auflösung eignet sich gut zur Analyse und Bestimmung von Mikrostrukturparametern bei kleinen Partikeldurchmessern sowie dem oft vorhandenen Leitruß von wenigen Nanometern [Joo11, End11a, Joo17, Alm19, Wei19].

2.3.3. Nasschemische Analyse am IAM-AWP

Aufgrund der geringen Dichte ist die Identifizierung von Lithium mittels EDX-Analyse nicht möglich, weshalb in der vorliegenden Arbeit der Nachweis von Lithium in ausgewählten Proben am Institut für Angewandte Materialien- Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) mittels nasschemischer Analyse stattgefunden hat. Das Element Lithium wurde dabei durch die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt. Dafür kam das Modell iCAP 7600DUO der Firma Thermo Fisher Scientific Inc. zum Einsatz. Aus etwa 100 mg der Proben (Wiegegenauigkeit $\pm 0,5$ mg) wurde Lithium in 10 ml Salzsäure in einem Graphitofen bei 354 K über Nacht extrahiert. Die Analyse der Elemente wurde mit vier verschiedenen Kalibrierlösungen und einem internen Standard (Sc) durchgeführt. Der

Bereich der Kalibrierlösungen blieb dabei unter einer Dekade. Die beiden Hauptwellenlängen des Elements werden anschließend für die Berechnung verwendet. [IAM-AWP]¹

2.4. Elektrische Ersatzschaltbildmodellierung

Zur Modellierung von Lithium-Ionen Batterien finden sich in Literatur verschiedene Ansätze, welche sich in ihrer Komplexität und physikalischer Interpretierbarkeit voneinander unterscheiden. Die Einordnung kann dabei in nicht-parametrische (Black-Box), parametrische (Grey-Box) und mathematische Modelle (White-Box) zusammengefasst werden [Sch17a]. Die White-Box-Modelle beschreiben im Bezug auf die Batterie alle ablaufenden Prozesse mit physikalischen bzw. elektrochemischen Differentialgleichungen und besitzen somit die höchste Komplexität [Doy93, Wan07]. Die zahlreichen notwendigen Parameter werden aus der Literatur entnommen oder durch entsprechende experimentelle Messungen ermittelt, was sich häufig als schwierig erweist. Des Weiteren ist der Rechenaufwand bei solchen Modellen sehr hoch und zeitaufwendig [Wei19]. Bei den Black-Box-Modellen liegt hingegen keine physikalische Interpretierbarkeit der Modellparameter vor, sodass lediglich das Verhalten, sprich die Beziehung zwischen Ein- und Ausgangsverhalten dargestellt wird [Sch17a]. Die Modellparameter lassen sich in der Regel sehr leicht ermitteln und die geringe Komplexität ermöglicht zudem schnelle Rechenzeiten. Bei den Grey-Box-Modellen handelt es sich oft um Ersatzschaltbildmodelle, bei denen die Elemente physikalisch motiviert sind und die elektrische/elektrochemische Verlustprozesse ausreichend gut beschrieben werden [Wei19]. In der vorliegenden Arbeit wird zur Quantifizierung der Verlustprozesse ein solcher Modellansatz gewählt. Im Folgenden soll auf die einzelne Ersatzschaltbildelemente (ESB) und ihre physikalische Bedeutung eingegangen werden.

2.4.1. Elektrische Ersatzschaltbildelemente

In Abbildung 2.14 sind die Ersatzschaltbildelemente eines ohm'schen Widerstands, einer Induktivität und Kapazität sowie deren Impedanzen in einem Nyquist-Diagramm dargestellt.

a) Ohm'scher Widerstand R Über den ohm'schen Widerstand werden die Verluste durch eine begrenzte Leitfähigkeit abgebildet. Dieser ist frequenzunabhängig und besitzt lediglich einen Realteil.

$$\underline{Z}_R(\omega) = R \quad (2.31)$$

¹Versuchsbeschreibung durch das IAM-AWP

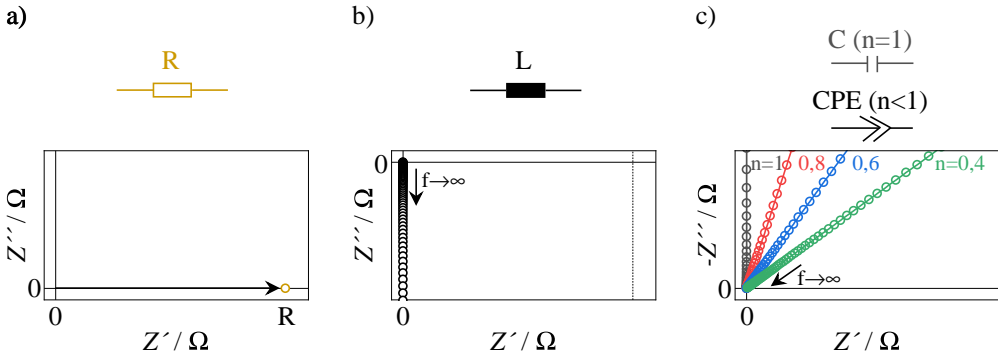


Abbildung 2.14: In a) ist die Impedanz im Nyquist-Diagramm eines rein ohm'schen Widerstands R , in b) einer Induktivität L , in c) eines Konstantphasenelements CPE ($n < 1$) und einer idealen Kapazität $n = 1$ dargestellt.

b) Induktivität L Leitungen im Messaufbau führen zu Induktivitäten, welche über eine Spule beschrieben werden. Eine Induktivität verursacht dabei eine Phasenverschiebung des Stroms um 90° gegenüber der Spannung, welche dem Strom voraus eilt. Die Impedanz weist keinen realen, sondern einen frequenzabhängigen Imaginärteil auf. Aus diesem Grund spricht man auch von einem Blindwiderstand. Dieser konvergiert für $f \rightarrow \infty$ in den positiven Imaginärteil und kann wie folgt beschrieben werden:

$$\underline{Z}_L(\omega) = j\omega L \quad (2.32)$$

c) Kapazität C Eine Kapazität verursacht eine Phasenverschiebung der Spannung um 90° gegenüber dem Strom. In diesem Fall eilt jedoch der Strom voraus. Bei einer Kapazität wird ebenfalls von einem Blindwiderstand gesprochen, welcher für $f \rightarrow \infty$ in den Ursprung konvergiert. In der Elektrochemie wird eine Kapazität zur Beschreibung einer idealen Doppelschicht verwendet.

$$\underline{Z}_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} = -j \frac{1}{\omega C} \quad (2.33)$$

Konstantphasenelement Q_{CPE} Das Konstantphasenelement CPE (engl. constant phase element) oder häufig auch als Q_{CPE} bezeichnet, ist ein empirisches Element, welches zur Beschreibung einer nicht idealen Doppelschicht herangezogen werden kann [Col42]. Diese besitzt folgenden Impedanzausdruck:

$$\underline{Z}_{Q_{CPE}}(\omega) = \frac{1}{Q_{CPE}(j\omega)^n} \quad (2.34)$$

Der Exponent liegt dabei im Bereich zwischen $0 < n < 1$. Für $n = 1$ entspricht das Konstantphasenelement einer reinen Kapazität und beschreibt somit eine ideale Doppelschicht. Für $n < 1$ ändert sich entsprechend der Phasenwinkel. Über den exakten Ursprung des Exponenten herrscht in der Literatur jedoch keine Einigkeit. So wird dieser beispielsweise in [De 65] mit der Oberflächenrauheit, in [Nyi85] mit der fraktalen Oberfläche und in [Rez16] mit der anormalen Diffusion in Verbindung gebracht [Bra19].

RC- und RQ-Glied Die Parallelschaltung einer Kapazität mit einem ohm'schen Widerstand zu einem RC-Glied wird zur Beschreibung eines idealen physikalischen Übergangsprozess an einer Grenzschicht verwendet. Zur Beschreibung eines realen Grenzflächenprozess wird die ideale Kapazität letztendlich durch ein Konstantphasenelement ersetzt. In diesem Fall spricht man auch von einem RQ-Glied. Der jeweilige Impedanzausdruck ist wie folgt definiert:

$$\underline{Z}_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad (2.35)$$

$$\underline{Z}_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega RQ_{CPE'})^n} = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)^n} \quad (2.36)$$

wobei die Zeitkonstante der Parallelschaltung $\tau = RC$ bzw. $\tau = RQ_{CPE'}$ entspricht. In Abbildung 2.15 a) ist die Impedanz sowohl eines idealen RC-Glied ($n = 1$) als auch eines RQ-Glied ($n < 1$) im Nyquist-Diagramm dargestellt. Für $n < 1$ flacht der Halbkreis ab, wobei unabhängig vom Exponenten für $f \rightarrow \infty$ die Impedanz in den Ursprung und für $f \rightarrow 0$ gegen R konvergiert. In der DRT kann die charakteristische Frequenz f_{RC} eines RC- bzw. f_{RQ} eines RQ-Glieds am Scheitelpunkt des Peaks abgelesen werden. Dabei gilt:

$$\tau_{RQ} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{RQ}} \quad (2.37)$$

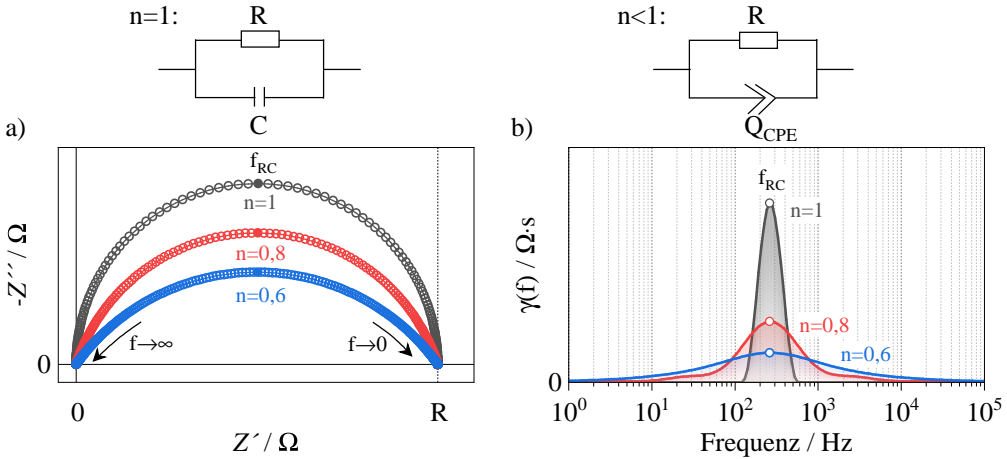


Abbildung 2.15: In a) ist das Impedanzspektrum eines RC- ($n = 1$) und RQ-Glieds für $n = 0,8$ und $n = 0,6$ im Nyquist-Diagramm dargestellt. b) zeigt die dazugehörigen DRTs.

Für $n < 1$ kommt es zu einer deutlichen Verbreiterung und zum Absinken des Peaks. Der Prozesswiderstand ist unabhängig vom Exponenten, sodass sich die Fläche (eingefärbt) nicht unterscheidet. Für $n = 0,6$ ist die Verbreiterung des Peaks bereits so weit ausgeprägt, dass sich die Prozessanteile über mehrere Frequenzdekaden erstrecken. In der Regel werden daher Exponenten $n \geq 0,7$ angenommen.

Warburg-Element Die Diffusionsvorgänge können mit Warburg-Elementen beschrieben werden, welche auf den Fick'schen Diffusionsgesetzen basieren [Jac95]. Die Herleitung der Warburg-Elemente unterscheidet sich dabei abhängig von der Diffusionsdimension sowie den gesetzten Randbedingungen während eines Diffusionsvorgangs [Ill14]. Zur Beschreibung der Diffusion im Festkörper wird in dieser Arbeit das verallgemeinerte 1-dimensionale Finite-Length-Warburg Element (FLW) angewandt. Der Impedanzausdruck ergibt sich wie folgt [Sch17b]:

$$Z_{FLW}(\omega) = R \cdot \frac{\tanh((j\omega\tau)^n)}{(j\omega\tau)^n} \quad (2.38)$$

wobei

$$\tau = \frac{l^2}{D_{Diff}} \quad (2.39)$$

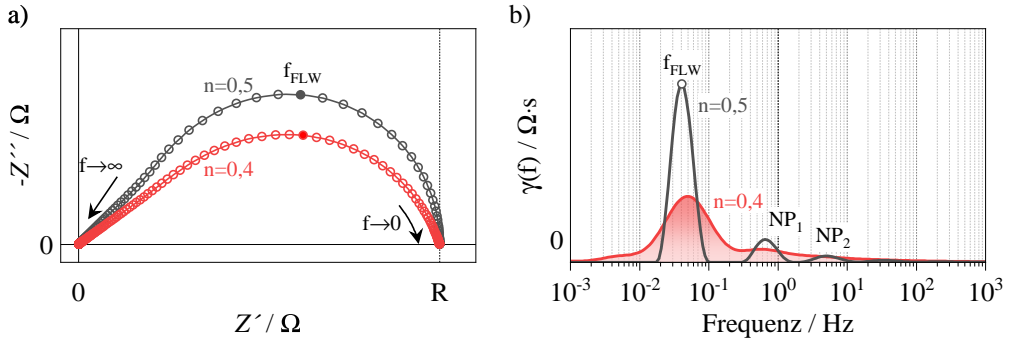


Abbildung 2.16: In a) ist das Impedanzspektrum eines 1D-Finite-Length-Warburg-Elements für $n = 0,5$ und $n = 0,4$ im Nyquist-Diagramm dargestellt. In b) sind die dazugehörigen DRTs gezeigt.

gilt. R entspricht dabei dem Polarisationswiderstand der Diffusion, l der Diffusionslänge und D_{Diff} dem materialspezifischen Diffusionskoeffizienten. Der Exponent n beschreibt eine nicht ideale Diffusion und liegt im Bereich zwischen $0 < n < 0,5$. In Abbildung 2.16 ist die Warburg-Impedanz im Nyquist-Diagramm sowohl für eine ideale ($n = 0,5$) als auch für eine nicht-ideale ($n < 0,5$) Diffusion dargestellt. Bei einer idealen Diffusion weist der Phasenwinkel im linearen Bereich ($f \rightarrow \infty$) einen Anstieg von 45° auf. Für $f \rightarrow 0$ geht die Impedanz in einem Halbkreis über und konvergiert gegen R . Bei einer nicht-idealen Diffusion verläuft der Anstieg und der Halbkreis hingegen flacher. In der DRT finden sich neben dem Hauptpeak zusätzlich noch Nebenpeaks NP_n bei höheren Frequenzen mit geringerer Polarisation, welche für $n < 0,5$ „verschwimmen“. Dies zeigt, dass ein Peak in der DRT nicht zwangsläufig auf einen physikalischen Verlust zurückzuführen ist. Zur eindeutigen Identifikation sind daher systematische Parametervariationen sowohl an Voll- als auch an Halbzellen notwendig.

2.4.2. Kettenleitermodell TLM

Mit den oben eingeführten Ersatzschaltbildelementen lassen sich die einzelnen elektrochemischen Prozesse beschreiben. Zur Berücksichtigung der porösen Elektrodenstruktur kann nun aus den einzelnen Elementen eine Kettenleiterstruktur aufgebaut werden, siehe Abbildung 2.17. Der elektronische Pfad durch das Aktivmaterial wird hier über den Leitungspfad χ_1 und der ionische Pfad durch den Elektrolyten über χ_2 beschrieben. Die Sprossenimpedanz ζ beschreibt entsprechend den Übergang von einem Leitungspfad in den anderen. Diese Art der Ersatzschaltbildmodellierung wurde bereits durch Euler und Nonnenmacher [Eul60] beschrieben und von De Levie [dL63] weiterentwickelt. Die Abkürzung TLM kommt dabei aus dem englischen und bedeutet übersetzt Übertragungsleitungsmodell (engl. transmission line model).

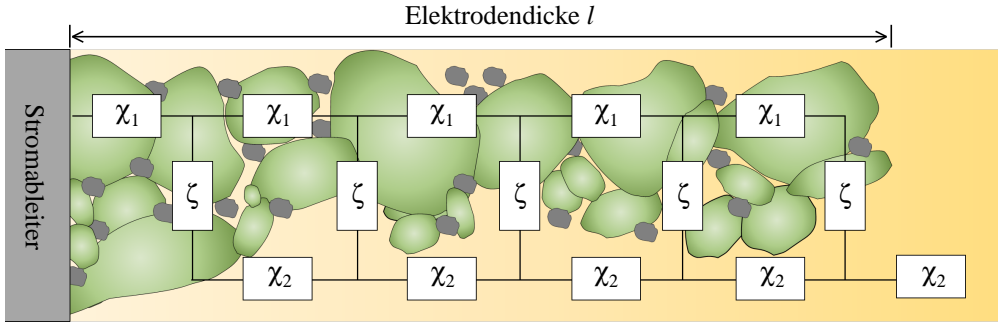


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung eines Kettenleitermodells für poröse Elektrodenstrukturen mit den Leitungspfaden χ_1 (elektrisch) und χ_2 (ionisch) sowie dem Sprossenwiderstand ζ .

Der Impedanzausdruck ist wie folgt definiert:

$$\underline{Z}_{TLM}(\omega) = \frac{\chi_1 \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \left(l + \frac{2\kappa}{\sinh(\frac{l}{\kappa})} \right) + \kappa \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \coth\left(\frac{l}{\kappa}\right) \quad (2.40)$$

Die beiden Leitungspfade χ_1 und χ_2 ergeben sich aus den jeweiligen Leitfähigkeiten σ der Elektrodenfläche A und den Mikrostrukturparametern Tortuosität τ_{Pore} und Materialanteil ε .

$$\chi_1 = \frac{1}{\sigma_{el}} \cdot \frac{\tau_{Pore,el}}{\varepsilon_{el}} \cdot \frac{1}{A} \quad (2.41)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sigma_{ion}} \cdot \frac{\tau_{Pore,ion}}{\varepsilon_{ion}} \cdot \frac{1}{A} \quad (2.42)$$

Die exakte Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit einer Kathode ist jedoch schwierig, da dem Aktivmaterial meist Leitruß beigemischt wird und sie sich dadurch aus mindestens zwei Materialien mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten zusammensetzt. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, die effektive Schichtleitfähigkeit einer Elektrode anzunehmen, welche durch direkte Messung bestimmt werden kann [End13]. Für die ionische Leitfähigkeit können Werte eines Standardelektrolyten aus der Literatur angenommen werden. Die Mikrostrukturparameter müssen hingegen aufwendig über eine 3D-Rekonstruktion bestimmt werden. Für die in dieser Arbeit untersuchte Zelle wurden in der vorangegangenen Dissertation Weiss [Wei19] die Mikrostrukturparameter der beiden Elektroden bereits ermittelt, sodass eine 3D-Rekonstruktion

im Rahmen dieser Arbeit nicht erforderlich ist. Die Eindringtiefe in die Elektrode wird über den Parameter κ beschrieben.

$$\kappa = \left(\frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2} \right)^{1/2} \quad (2.43)$$

Ist dieser Parameter kleiner als die Elektrodendicke, gibt es zwangsläufig inaktive Bereiche, welche nicht an den elektrochemischen Reaktionen teilnehmen [Bra19]. Aufgrund einer begrenzten ionischen Leitfähigkeit im Porenraum werden die elektrochemischen Prozesse an der Partikelgrenzfläche beeinflusst, was mit der Länge des Leitungspfads zunimmt. Weiss [Wei19] konnte für die untersuchte Zelle zeigen, dass bei nicht Berücksichtigung der Leitungspfade die Prozesswiderstände an den Grenzflächen um bis zu 20 % überschätzt werden. Über die Sprossenimpedanz ζ wird die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial beschrieben und ist abhängig vom verwendeten Aktivmaterial. Im einfachsten Fall besteht diese aus einem RC- oder RQ-Glied und einer seriell verschalteten Warburg-Impedanz [Bra19, Wei19].

2.4.3. Complex Nonlinear Least Square Fit (CNLS)

Neben einem gültigen Modell ist der Algorithmus, mit welchem dieses letztendlich an die Messdaten angepasst wird (engl. Fit) entscheidend für die Qualität und Aussagekraft der ermittelten Parameter. In dieser Arbeit wird eine Anpassung mittels der Methode der kleinsten Quadrate CNLS (engl. complex nonlinear least square fit) nach Macdonald und Garber [Mac77] durchgeführt.

$$S = \sum_{k=1}^N \left[\left(\frac{Z'_{Modell}(\omega_k) - Z'_{Messung}(\omega_k)}{|Z'_{Messung}(\omega_k)|} \right)^2 + \left(\frac{Z''_{Modell}(\omega_k) - Z''_{Messung}(\omega_k)}{|Z''_{Messung}(\omega_k)|} \right)^2 \right] \quad (2.44)$$

Die Güte des Fits kann anhand der Abweichungen bzw. Residuen von Real- und Imaginärteil beurteilt werden [Ill14]. Hierbei muss jedoch Berücksichtigt werden, dass für geringe Zellimpedanzen die Berechnung der Residuen gegebenenfalls ungünstig ist.

$$Residuen_{real} = \left(\frac{Z'_{Modell}(\omega) - Z'_{Messung}(\omega)}{|Z'_{Messung}(\omega)|} \right) \quad (2.45)$$

$$Residuen_{imag} = \left(\frac{Z''_{Modell}(\omega) - Z''_{Messung}(\omega)}{|Z''_{Messung}(\omega)|} \right) \quad (2.46)$$

3. Stand der Technik

Das Schnellladen einer Lithium-Ionen Batterie ist aufgrund der anspruchsvollen Anwendungen im Bereich der Power Tools und allem voran der E-Mobilität von hoher Relevanz. Der Stand der Technik hat sich daher im Laufe des Bearbeitungszeitraums dieser Dissertation weiterentwickelt. Durch regelmäßige Teilnahmen an nationalen und internationalen Konferenzen sowie einer beständigen Literaturrecherche konnte der aktuelle Stand der Wissenschaft kontinuierlich in diese Arbeit einfließen.

Physikalisch-chemischer Nachweis von Lithium-Plating Der Nachweis von Lithium ist aufgrund seiner hohen chemischen Reaktionsfreudigkeit mit Wasser sowie seiner geringen Masse herausfordernd. In der Literatur wird Lithium auf der Elektrodenoberfläche, in der Regel post-mortem über eine rasterelektronenmikroskopische Analyse [Bie15, Ste15, Cam19] mittels Glimmentladungsspektroskopie GDOES (engl. Glow Discharge Optical Emission Spektroskopie) [Gha15] oder über die Kernspinresonanzspektroskopie NMR (engl. nuclear magnetic resonance) [Bha10, Ara15] nachgewiesen. Wobei über ersteres kein direkter Nachweis von Lithium möglich ist, sondern eine starke Oberflächenveränderung der Graphitpartikel als Lithium-Plating interpretiert wird. Hohe Lithiumabscheidungen sind beim Öffnen einer Zellen bereits als hell graue Verfärbungen der dunklen Graphitanode erkennbar [Bit14, Bir15, Spi17, Kim17, Cam19]. In der Literatur werden meistens elektrische Charakterisierungsmethoden als indirekter Nachweis von Lithium-Plating eingesetzt. In diesem Fall wird ein hoher Kapazitätsverlust [Yan14b, Wal15, Eck17, Zha17], eine geringe Coulomb-Effizienz [Bur15, Yan19] und/oder eine Zunahme der Impedanz [Eck17, Zha17] auf Plating zurückgeführt. Häufig werden diese Erkenntnisse post-mortem durch Zellöffnung und den oben aufgeführten Analysemethoden verifiziert [Eck17, Zha17].

Der Nachweis von Lithium-Plating erfolgt in der vorliegenden Arbeit elektrisch über Kapazitätsverlust und Coulomb-Effizienz sowie post-mortem an ausgewählten Proben mittels physikalisch-chemischen Verfahren wie REM und ICP-OES¹.

Einfluss von Lithium-Plating auf die einzelnen Verlustprozesse Zur Beschreibung von Impedanzdaten werden in der Literatur oft Modelle aus seriell verschalteten Ersatzschaltbildern herangezogen [Fan06, Zha06, And11, Gom11, Jal15, PF16, Mid20]. Ein solches Ersatzschaltbildmodell (ESB-Modell) beschreibt die gemessene Zellimpedanz im allgemeinen ausreichend

¹nasschemische Analyse am Institut für angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP)

genau, wobei der Einfluss der Elektrodengeometrie bzw. -mikrostruktur unberücksichtigt bleibt. Auf welcher Grundlage die Modellordnung und die Anzahl der Elemente festgelegt wurde, bleibt dabei oftmals unbegründet. Eine wachsende Anzahl an RC-Elementen verbessert dabei die Güte eines ESB-Modells [Sch15]. Auch wenn dieses Verhalten mathematisch begründet werden kann, muss eine physikalische Interpretierbarkeit dabei nicht zwingend gegeben sein. In den Dissertationen [Ill14, Cos18, Gan19, Bra19, Wei19] am IAM-WET wurde an unterschiedlichen Zellsystemen gezeigt, dass unter Verwendung der DRT-Analyse die Bestimmung der Modellordnung grundlegend erleichtert wird. Die Quantifizierung der spezifischen Widerstandswerte unter Berücksichtigung der porösen Mikrostruktur wurde erstmals von Illig in [Ill14] und [Ill15] durchgeführt und von Costard [Cos18] auf Kathoden übertragen. Die Anwendung eines vollständigen Kettenleitermodells (Anode und Kathode) erfolgte schließlich durch Weiss in [Wei19], um die Alterung der individuellen Verlustprozesse zu erfassen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die begrenzte ionische Leitfähigkeit im Porenraum der untersuchten Zelle die elektrochemischen Prozesse an den Grenzflächen maßgeblich beeinflusst und bei nicht Berücksichtigung zu einer Überschätzung der Prozesswiderstände von bis zu 20 % führt. Die Impedanzanalyse in der Vorliegenden Arbeit soll mit dem vollständigen Kettenleitermodell aus der vorangegangenen Dissertation [Wei19] durchgeführt werden. Da es sich um die identische kommerzielle Zelle handelt, bilden die gewonnenen Ergebnisse aus [Wei19] wie Prozessidentifizierung und -zuordnung sowie die Mikrostrukturparameter aus den 3D-Rekonstruktionen die Grundlage dieser Analyse. Dies ermöglicht es erstmals den Einfluss von Lithium-Plating auf die einzelnen Verlustprozesse unter Berücksichtigung der ionischen Leitungspfade in der porösen Elektrodenstruktur zu untersuchen.

Ladeverfahren Der Einfluss von Laderate und Ladeprofil auf die Zellalterung wird in der Literatur üblicherweise durch Langzeitzyklierungen ermittelt [Li01, Zha06, Ans13, Ans16, Kei16, Am17]. Die Bestimmung einer geeigneten Laderate oder eines Ladeverfahrens findet in diesem Fall also empirisch statt. Eine im Vergleich zur Herstellerangabe verstärkte Zellalterung in Bezug auf Kapazitätsverlust und Impedanzzunahme wird dabei als Überschreiten der Betriebsgrenzen interpretiert, wohingegen ein geringes oder gleichbleibendes Alterungsverhalten als gültig betrachtet wird.

Motorola lies sich 1996 ein Pulsadefahren für das Schnellladen von Lithium-Ionen Batterien patentieren [Mar96], bei welchem auf Ladepulse kurze Pausen und Entladepulse folgen. Li et al. [Li01] konnte zeigen, dass ein solches Pulsadeprofil Konzentrationspolarisationen abbaut und somit die Übertragungsleistung erhöht. Neben einer zeitlichen Optimierung konnten die Autoren durch das Pulsadefahren eine geringere Zelldegradation beobachten als bei einer vergleichbaren CC-Ladung. Zhang [Zha06] untersuchte den Einfluss eines CC-CV, CP-CV und eines zweistufigen MSCC-CV Profils auf die Lebensdauer einer 18650-Zelle. Der durchschnittliche Ladestrom wurde bei den drei Verfahren jeweils mit 0,5 C gleichgesetzt, sodass eine unterschiedliche Alterung der Zellen letztendlich auf das Ladefahren zurückgeführt wurde. Dabei konnte ein positiver Effekt auf die Zellalterung bei geringeren Strömen im oberen SoC-Bereich festgestellt werden. Ansean et al. [Ans13] wandte ein zweistufiges MSCC-CV Profil an, um die Ladezeit einer kommerziellen LFP- Hochleistungszelle zu verkürzen, ohne dabei

eine Verlängerung der CV-Phase zu erzeugen. In einem ersten CC-Schritt wurde die Zelle mit dem vierfachen des vom Hersteller empfohlenen Konstantstroms geladen. Nach Erreichen der oberen Spannungsgrenze wurde der Ladestrom anschließend auf die vom Hersteller empfohlene Laderate reduziert und erst nach erneutem Erreichen der Ladeschlussspannung eine CV-Phase durchgeführt. Dieses Verfahren ermöglichte die untersuchte Zelle in 20 min vollständig zu laden, anstelle von etwa 70 min nach Herstellerangabe. Messungen des Innenwiderstands zeigten dabei kaum eine Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit der Zelle. In einer weiteren Langzeitstudie [Ans16] wurde der Einfluss der MSCC-CV Routine auf die Zelldegradation untersucht. Dabei konnten die Autoren keine verstärkte Alterung der Zelle durch die Schnellladeroutine im Vergleich zur Herstellerangabe feststellen. Keil und Jossen [Kei16] untersuchten in einer breit angelegten Studie den Einfluss von sechs verschiedenen Ladeverfahren auf das Zyklenverhalten von drei unterschiedlichen 18650-Zellen, welche sich in ihrer Zellchemie voneinander unterscheiden. Dabei konnten die Autoren zeigen, dass unabhängig vom Zelltyp der Kapazitätsverlust für hohe Laderaten zunimmt und sich der Umfang der Degradation unterscheidet. Weiter konnte festgestellt werden, dass das konventionelle CC-CV Verfahren mit einer geeigneten Laderate generell eine insgesamt gute Performance hinsichtlich der Ladezeit, Kapazitätsausnutzung und Lebensdauer aufweist. In höheren Ladezuständen empfehlen die Autoren, gegebenenfalls eine Reduktion der Laderate durchzuführen, um das Auftreten von Lithium-Plating zu vermeiden. Abdel-Mondem et al. [Am17] zeigte in einer Langzeitstudie, dass dynamische Ladeverfahren in Form eines mehrstufigen MSCC-Profil oder durch Einsetzen von geringen Entladepulsen einen positiven Effekt auf die Lebensdauer einer Zelle haben.

Bei dieser Art von Studien bleiben die Betriebsgrenzen in der Regel unbekannt, weshalb davon auszugehen ist, dass das Optimierungspotential einer Ladung nicht vollständig ausgeschöpft wird. In der vorliegenden Arbeit sollen daher die Betriebsgrenzen für das Schnellladen bestimmt und auf deren Basis ein optimiertes Ladeprofil entworfen werden.

Simulative Bestimmung von Lithium-Plating Zur Modellierung von Lithium-Plating finden sich in der Literatur inzwischen einige Ansätze unterschiedlicher Komplexität von pseudo-zweidimensionaler (P2D) [Tip14, Cha14, Chu17] über pseudo- dreidimensionaler (P3D) [Car20] bis hin zur 3D-orts aufgelösten Modellierung [Hei16]. Hierbei wird die Überspannung an der Grenzfläche zwischen negativer Elektrode und Separator berechnet. Fällt das Anodenpotential gegenüber Li/Li^+ unter 0 V, kommt es auf der Graphitoberfläche zu Lithiumabscheidungen. Die erste Erweiterung des homogenisierten P2D-Modells von Fuller, Doyle und Newman [Ful94] erfolgte zu diesem Zweck bereits durch Arora, Doyle and White Ende der 90er [Aro99].

Tippmann et al. [Tip14] entwickelte ein elektrochemisches P2D-Modell und koppelte dieses mit einem thermischen 0D-Modell, um Plating in Abhängigkeit von Temperatur und Laderate zu simulieren. In einer weiteren Veröffentlichung [Rem14] wurde auf Basis dieses Modells eine Laderoutine simuliert, die den Ladestrom stets auf ein positives Anodenpotential einstellt. Für niedrige Temperaturen konnte hier eine deutliche Reduzierung der Ladezeit erreicht werden. Eine experimentelle Validierung dieser Laderoutine wurde von den Autoren nicht gezeigt. Hein und Latz [Hei16] simulierten orts aufgelöst das Auftreten von Lithium-Plating

und den Einfluss von abgeschiedenem Lithium auf die Charakteristik der Zellspannung und des Anodenpotentials. Dazu erweiterten die Autoren ihre Software BEST (Battery and Electrochemistry of the thermodynamic transport) um ein neues Modell zur Beschreibung einer zusätzlichen Lithiumphase. Die Mikrostruktur wurde basierend auf Literaturwerte mittels GeoDict Software generiert. Die materialspezifischen Eigenschaften wurden ebenfalls aus unterschiedlichen Literaturquellen übernommen. Die Autoren konnten simulativ zeigen, dass Lithium-Plating an der Anoden-Separator Grenzfläche auftritt und für höhere Ladeströme und niedrigere Umgebungstemperaturen früher erfolgt. Weiter konnte das bekannte Spannungsplateau beim Entladevorgang simulativ beschrieben und erwartungsgemäß auf das reversible Lithium-Stripping Verhalten zurückgeführt werden. Carelli und Bessler [Car20] erweiterten ihr P3D-Modell aus [Car19], um reversibles Plating bei einer kleinformatigen kommerzielle Pouchzelle zu beschreiben. Die experimentelle Validierung zeigte jedoch quantitative Abweichungen zu den Messdaten, was eine zuverlässige Prädiktion von Lithium-Plating unter realen Bedingungen verhindert. Diese wurden letztendlich über die morphologischen Merkmalen des abgeschiedenen Lithiums begründet, welche im Modell unberücksichtigt blieben.

Eine experimentelle Bestimmung der zahlreichen Parametern ist schwierig, weshalb bei physikalisch motivierten Modellen teilweise auf Literaturwerte zurückgegriffen oder Abschätzungen durchgeführt werden müssen [Tip14, Hei16, Car20], welche oft nicht vollständig auf das zu beschreibende System zutreffen. Aufgrund des geringen Anodenpotentials (0 – 100 mV) führen bereits kleinste Abweichungen im Modell zu einer ungenauen Prädiktion von Lithium-Plating, weshalb in der vorliegenden Arbeit für das simulative Bestimmen der Betriebsgrenzen auf ein einfaches Verhaltensmodell zurückgegriffen wird.

Experimentelle Bestimmung von Lithium-Plating Osaka et al. [Osa97] untersuchte mittels optischer Zelle die Ablagerung von Lithium auf der Oberfläche einer Nickelelektrode. Uhlmann et al. [Uhl15] entwickelte eine optische Testzelle, mit welcher der Platingmechanismus während eines Ladevorgangs auf einer Graphitanode optisch aufgelöst wurde. Dazu ist der Separator und die Lithiumelektrode ringförmig geschnitten. Ein Glasfenster im Zellgehäuse ermöglicht so den optischen Zugang zur Graphitoberfläche. Diese Art von in-situ Untersuchungen geben wichtige Einblicke in den Platingmechanismus und erweitern das Verständnis. Eine optische Zelle weicht jedoch stark von einem kommerziellen Aufbau ab, weshalb das Auftreten und Verhalten von Lithium-Plating nicht quantitativ auf eine kommerzielle Zelle übertragen werden kann.

Petzl und Danzer [Pet14] quantifizierten Lithium-Stripping beim Entladen einer kommerziellen Zelle mittels DVA (engl. differential voltage analysis). Dieser Vorgang macht sich als Plateau in der Zellspannung bemerkbar, da er mit einem zusätzlichen Phasenübergang verknüpft ist. In der DVA tritt Lithium-Stripping somit als Peak in Erscheinung. Dieser Nachweis ist jedoch nur bei vollständig reversiblen Lithium-Plating möglich. Uhlmann et al. [Uhl15] konnte in einem Halbzellaufbau (Li vs. C₆) beim Auftreten von Lithium-Plating eine charakteristische Krümmung im Anodenpotential detektieren. In einer anschließenden Relaxationsphase wies die Zellspannung nach dem Auftreten von Plating ein zusätzliches Plateau auf, welches über ein Mischpotential durch das Re-Interkalieren von abgeschiedenen Lithiums entsteht. Schindler et al. [Sch16] führte die Analyse dieser Spannungsrelaxation an einer kommerziellen Zelle

durch, um Lithium-Plating in-operando zu detektieren. Bei zu geringen Lithiumabscheidungen konnte das Mischpotential jedoch nicht richtig aufgelöst werden, weshalb diese Methode nur im mittleren SOC-Bereich und bei einer eingebrachten Ladungsmenge zwischen 20 – 40 % anwendbar ist.

Waldmann et al. [Wal15] verwendeten die Elektroden einer kommerziellen 18650-Rundzelle in einem Drei-Elektroden-Set-Up im Pouchzellformat mit zusätzlicher Lithiumreferenz. Dieser Aufbau ermöglichte das Anodenpotential gegenüber Li/Li^+ in-situ zu messen und somit die kritische 0 V-Grenze zu bestimmen. Diese wurde explizit für zwei Laderaten bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C ermittelt. Bei einer Laderate von 0,5 C wurde die Grenze bei einer Zellspannung von 3,93 V und bei 0,2 C bei 4,10 V erstmals erreicht. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die kommerzielle Rundzelle konnte in Langzeitzyklen experimentell validiert werden, indem die Zelle mit der jeweiligen Laderate bis zur entsprechenden Grenze geladen wurde. Sieg et al. [Sie19] nutzte ein Zellgehäuse von EL-Cell, um eine zusätzliche Lithiumreferenz zu integrieren. Die Autoren bestimmten so eine Strom-Map als Funktion des Anodenpotentials einer kommerziellen Pouchzelle. Anschließend wurde für die kommerzielle Pouchzelle ein optimiertes Ladeverfahren entwickelt, welches eine Ladung in etwas mehr als 15 Minuten auf 80 % der Nennkapazität ermöglichte. Im Vergleich zur Herstellerangabe konnte so eine zeitliche Reduzierung von 61 % erreicht werden.

Bitzer und Gruhle [Bit14] konnten mittels Messuhr den Zusammenhang zwischen Auftreten von Lithium-Plating und einer Volumenänderung messtechnisch an einer großformatigen, kommerziellen Hochenergiepouchzelle zeigen. Grismann et al. [Gri17b] bestimmte über die irreversible Ausdehnung einer Pouchzelle die maximal zulässigen Ladestrompulse während der Rekuperationsphase in Elektroautos. Sturm et al. [Spi17] adaptierte diese Methode auf eine kleinformatige, kommerzielle Pouchzelle. Über einen Laserscanner konnte zusätzlich eine lokale Auflösung einer reversiblen Volumenänderung auf der Zelloberfläche erreicht werden, welche über das Re-Interkalieren von bereits abgeschiedenem Lithium begründet wurde. In einer weiteren Veröffentlichung [Spi18] nutzten die Autoren diesen Messaufbau zur Bestimmung der Betriebsgrenzen für ein optimiertes Ladeverfahren. Dabei konnte die Ladezeit einer kommerziellen Pouchzelle verglichen zum konventionellen CC-CV Ladeverfahren nach Hersteller um 11 % reduziert werden bei geringerer Zelldegradation.

Die Parametrierung eines Verhaltensmodells soll in dieser Arbeit in einem Experimentalzellgehäuse der Firma EL-Cell durchgeführt werden. Der experimentelle Aufbau soll dabei in Anlehnung an [Wal15] und [Sie19] erfolgen, was das Messen des Anodenpotentials gegenüber Lithium unter realen Bedienungen ermöglicht. Um erstmals den Einfluss einer Vorspannkraft auf die Betriebsgrenzen für das Schnellladen zu untersuchen soll die Methode aus [Spi18] auf den verspannten Zustand adaptiert werden. Hierzu muss eine mechanische Zellkontaktierung entwickelt werden, welche das Messen einer Zellausdehnung bei einer definierten Vorspannkraft ermöglicht.

4. Experimentell

4.1. Kommerzielle Kokam Pouchzelle

Kokam Pouchzelle (SLPB353452) In der vorliegenden Dissertation wird zur Untersuchung eine kommerzielle Hochenergiepouchzelle (SLPB353452) des Herstellers KOKAM Co., Ltd verwendet. Der Hersteller gibt für diese kleinformatige Zelle eine Nennkapazität C_N von 560 mAh an. In der vorangegangenen Dissertation von Weiss [Wei19] wurde diese Zelle bereits mit den hier am Institut des IAM-WET etablierten und teils eigenentwickelten Methoden charakterisiert. Auf den daraus gewonnenen Ergebnissen und Erkenntnissen baut die vorliegende Arbeit auf, da der vollständige Datensatz zur Verfügung gestellt wurde. Die Zellchemie wurde mittels REM- und EDX-Analyse bestimmt, siehe Abbildung 4.1. Wie in den meisten aktuell verwendeten Lithium-Ionen Zellen besteht die Anode aus Graphit. Auf der Kathodenseite wurde ein Blend aus NCA (LiNiCoAlO_2) und LCO (LiCoO_2) nachgewiesen. Aus den verwendeten Elektrodenmaterialien ergeben sich somit die vom Hersteller angegebenen Spannungsgrenzen zwischen 2,70 – 4,20 V. Der maximale Ladestrom ist für diese Zelle mit 560 mA (1 C) und der maximalen Entladestrom mit 1120 mA (2 C) angegeben. Bei Belastungen innerhalb der Herstellerspezifikationen, siehe nachstehende Tabelle 4.1, garantiert der Hersteller 500 Vollzyklen bei einer verbleibenden Restkapazität von mindestens 80 % der Nennkapazität.

Tabelle 4.1: Herstellerspezifikation der kommerziellen Pouchzelle (KOKAM, SLPB353452) [KOK].

Nennkapazität	C_N	560 mAh
Spannungsgrenzen	U_{\min}	2,70 V
	U_{\max}	4,20 V
Stromgrenzen	I_{Laden}	560 mA (1 C)
	I_{Entladen}	1120 mA (2 C)
Betriebstemperaturen	T_{Laden}	0 bis 40 °C
	T_{Entladen}	-20 bis 60 °C
Dimensionen (außen)	Länge	52,5 mm
	Breite	34 mm
	Dicke	3,7 mm
Gewicht	M	12 g

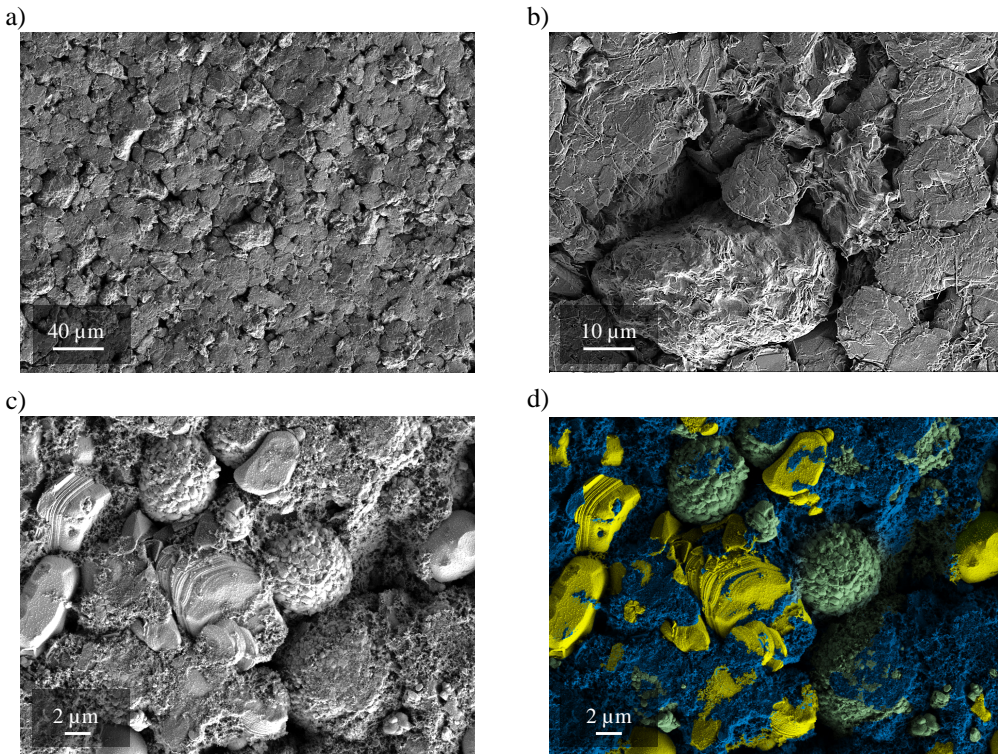


Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen der Elektroden der kommerziellen Pouchzelle (KOKAM, SLPB353452). In a) ist die Graphit-Anode bei 2.000-facher Vergrößerung und in b) bei 10.000-facher Vergrößerung dargestellt. In c) ist die Blendkathode bei 20.000-facher Vergrößerung abgebildet und in d) sind die einzelnen Komponenten NCA (grün), LCO (Gelb) und Leitruss (blau) farblich kodiert. Die Bilder sind aus der Dissertation [Wei19] entnommen.

Mikrostruktur Die Mikrostrukturanalyse der Elektroden wurde in [Wei19] mittels FIB/SEM- und Röntgentomographie durchgeführt. Die Größe des Volumens ist bei der Analyse entscheidend für die Genauigkeit und Aussagekraft der gewonnenen Parameter. Hierzu muss sichergestellt werden, dass ein repräsentatives Volumenelement vorliegt, welches alle relevanten Eigenschaften der Gesamtstruktur aufweist. Die 3D-Rekonstruktion der Anode mit einer Schichtdicke von $90\text{ }\mu\text{m}$ wurde dabei mittels $\mu\text{-CT}$ an einem Volumen der Größe $244\text{ }\mu\text{m} \times 211\text{ }\mu\text{m} \times 75\text{ }\mu\text{m}$ durchgeführt und ist in Abbildung 4.2 a) zu sehen. Die Rekonstruktion der Kathode mit einer Schichtdicke von $75\text{ }\mu\text{m}$ wurde mittels FIB-Tomographie an einem Volumen der Größe $21\text{ }\mu\text{m} \times 10,5\text{ }\mu\text{m} \times 10,5\text{ }\mu\text{m}$ durchgeführt, siehe Abbildung 4.2 b). Die Mikrostrukturparameter wurden nach den am Institut entwickelten Verfahren [Joo11][End12][End14][Joo17] durch Laura Almar und Jochen Joos bestimmt und für die Kathode in [Alm19] veröffentlicht, siehe Tabelle 4.2.

Der Porenanteil $\varepsilon_{\text{Pore}}$ in der Elektrode beschreibt den Anteil an Leerraum, in welchen der flüssige Elektrolyt vollständig eindringen kann. Der Umweg, den ein Lithium-Ion durch den Porenraum erfährt wird dabei als Tortuosität τ_{Pore} angegeben und kann auch als mittlerer

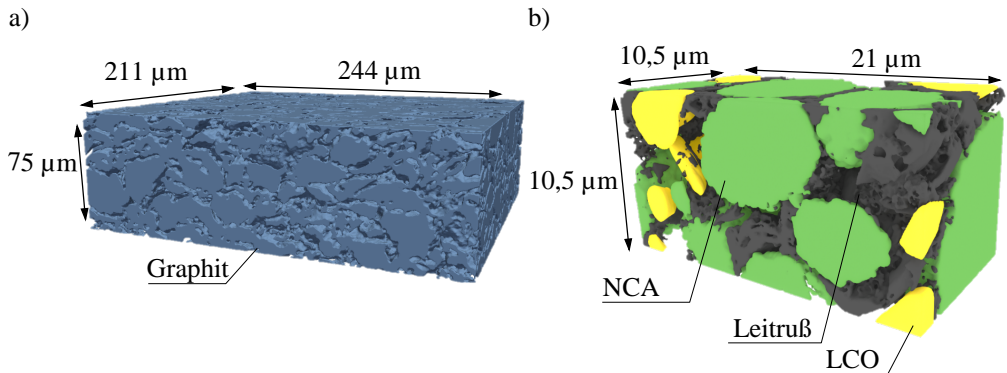


Abbildung 4.2: Mikrostrukturerekonstruktion der Elektroden. In a) ist das rekonstruierte Anodenvolumen in der Dimension $244\text{ }\mu\text{m} \times 211\text{ }\mu\text{m} \times 75\text{ }\mu\text{m}$ dargestellt. In b) ist das rekonstruierte Kathodenvolumen in der Dimension $21\text{ }\mu\text{m} \times 10,5\text{ }\mu\text{m} \times 10,5\text{ }\mu\text{m}$ abgebildet. Die Komponenten NCA (grün), LCO (gelb) sowie der Leitrüß (schwarz) sind farblich kodiert. Die Rekonstruktionen sind aus der Dissertation [Wei19] entnommen.

Umwegfaktor verstanden werden. Die aktive Oberfläche a_{AM} beschreibt die Fläche, an der die Ladungstransferreaktion stattfindet. In diesem Fall entspricht dies genau der Grenzfläche zwischen Elektrolyten und dem Aktivmaterial. Die effektive elektronische Schichtleitfähigkeit der Kathode wurde mit dem am Institut vorhandenen Messstand nach [End13] bestimmt. Dabei wird ein Messstrom an einer Stelle auf der Elektrode eingeprägt und der resultierende Spannungsabfall in radialer Richtung über mehrere äquidistant verteilte Messspitzen gemessen. Über ein Leitfähigkeitsmodell kann schließlich die effektive, elektronische Schichtleitfähigkeit der Elektrode bestimmt werden. Wird hierbei ein Bereich mit einem hohen Leitrüßanteil vermessen, so kann dies zu einer Überschätzung der elektronischen Leitfähigkeit führen. Umgekehrt wird diese deutlich unterschätzt, wenn ein Bereich mit einem geringen Leitrüßanteil vorliegt. Aus diesem Grund wurde in [Wei19] die effektive Schichtleitfähigkeit der Kathode statistisch bestimmt, in dem zum einen mehrere Proben vermessen und zum anderen die Position auf der Elektrodenoberfläche variiert wurde. Für die Kathode konnte so eine mittlere effektive Schichtleitfähigkeit von $11,01\text{ S/m}$ mit einer Standardabweichung von $3,52\text{ S/m}$ bestimmt werden. Die erzielte Genauigkeit wurde als ausreichend empfunden, da die effektive ionische Leitfähigkeit des Flüssigelektrolyten mit etwa 1 S/m die rein ohmschen Verluste in einer Lithium-Ionen-Batterie dominieren. Die elektronische Leitfähigkeit von Graphit wird in [Doh20] bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ entlang der Schichten mit $2,5 \cdot 10^6\text{ S/m}$ angegeben. Im Vergleich zur elektronischen Schichtleitfähigkeit der Kathode und zur ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten kann somit der elektronische Pfad in der Graphit-Anode als Kurzschluss betrachtet werden.

Tabelle 4.2: Mikrostrukturparameter der beiden Elektroden der kommerziellen Pouchzelle (KOKAM, SLPB353452) aus [Wei19] und [Alm19].

Mikrostrukturparameter		Anode	Kathode
Aktivmaterial	AM	Graphit	NCA / LCO
Schichtdicke	l	90 μm	75 μm
Anteil Aktivmaterial	ϵ_{AM}	75 %	57 %
Anteil Leitruß	$\epsilon_{Leitruß}$	0 %	17 %
Anteil Porenraum	ϵ_{Pore}	25 %	26 %
Tortuosität	τ_{Pore}	4,17	4,29
aktive Oberfläche	a_{AM}	0,31 μm^{-1}	0,73 μm^{-1}
elektronische Schichtleitfähigkeit	$\sigma_{el,eff}$	$2,5 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ [Doh20]	11,01 Sm^{-1}

4.2. Experimentalzellen

Die Elektroden für den Experimentalzellaufbau werden in dieser Arbeit ausschließlich aus der kommerziellen Pouchzelle im Neuzustand BoL (engl. beginn of life) entnommen. Das Öffnen der Pouchzelle sowie das Präparieren der Elektroden und letztendlich der Aufbau der Experimentalzellen erfolgt in einer Glovebox unter Argonatmosphäre mit einem Wasser- und Sauerstoffgehalt kleiner 0,1 ppm. Abhängig von der Zellkonfiguration (Halbzell- und Vollzellaufbau) kommen dabei unterschiedliche Experimentalzellgehäuse zum Einsatz. Im folgenden wird auf die einzelnen Arbeitsschritte zur Zellöffnung und Elektrodenpräparation sowie auf die unterschiedlichen Zellkonfigurationen und Experimentalzellgehäuse eingegangen.

4.2.1. Zellöffnung und Elektrodenpräparation

Zellaufbau Die Ableiter der Pouchzelle sind jeweils beidseitig mit Aktivmaterial beschichtet, den sogenannte Elektrodensheets. Diese sind abwechselnd in Separatorfolie gewickelt, sodass Kathode- und Anode jeweils gegenüber und durch einen Separator mechanisch voneinander getrennt liegen. Den Anfang und das Ende bildet jeweils ein einseitig beschichtetes Kathodensheet. Eine Separatorfolie zwischen Zellgehäuse und Kathodenableiter sorgt dafür, dass keine elektrische Kontaktierung zum Gehäuse besteht. Am vorderen Ende der Zelle sind die Kathoden- bzw. Anodensheets jeweils über Schweißnähte miteinander verbunden und über Ableiterfahnen nach außen geführt. Für eine elektrische Kontaktierung der Elektroden im Experimentalzellaufbau muss das Aktivmaterial auf einer Seite des Ableiters entfernt werden. Anschließend können daraus einseitig beschichtete Elektroden für den Experimentalzellaufbau ausgestanzt werden.

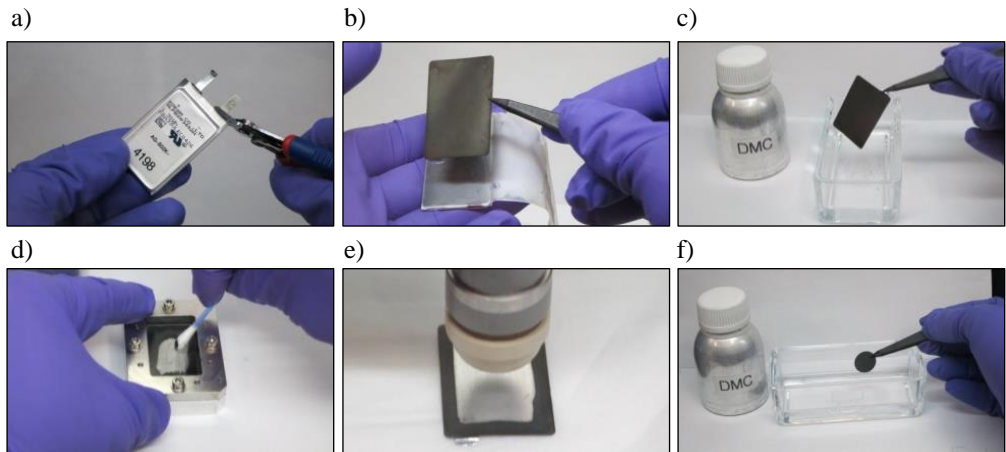


Abbildung 4.3: Bilderfolge vom Öffnen der kommerziellen Pouchzelle und der Präparation der Elektroden. Bilder aus Dissertation [Wei19] entnommen.

Die Zellöffnung und Elektrodenpräparation ist ein an diesem Institut standardisiertes Verfahren und wird im folgenden beschrieben.

Zellöffnung und Elektrodenpräparation Zunächst muss die Pouchzelle vor dem Öffnen vollständig entladen sein. Im Fall eines Kurzschluss liegt somit kein erhöhtes Sicherheitsrisiko vor, da keine Energie mehr im System enthalten ist. Dazu werden die Zellen vor dem Einschleusen in die Glovebox, in einer CC-Phase mit C/2 bis zur unteren Spannungsgrenze entladen. In einer CV-Phase wird anschließend die untere Spannungsgrenze solange gehalten bis der Entladestrom einen Schwellwert von absolut C/40 unterschritten hat.

In Abbildung 4.3 sind dazu die wichtigsten Schritte in einer Bilderfolge gezeigt. Im ersten Schritt werden die Ableiterfahnen mit einem Kabelschneider abgewickelt (a). Die Öffnung der Pouchzelle erfolgt mit einem nichtleitenden Keramikskalpell, um ein Kurzschließen der Zelle zu vermeiden. Das Zellgehäuse aus einer Aluminiumfolie „Pouchbag“ wird dabei an den Seiten ringsherum aufgeschnitten und entfernt. Die Elektrodensheets können dann aus dem „Zickzack“ geformten Separatorwickel einzeln entnommen werden (b). Zum Entfernen möglicher Elektrolytrückstände werden diese anschließend mit Dimethylcarbonat (DMC) gewaschen (c). Im nächsten Schritt werden die beidseitig beschichteten Elektrodensheets in einen dafür angefertigten Rahmen eingespannt. Dieser fixiert die Elektroden und dichtet die Ränder nach außen ab. Mit N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) und einem Wattestäbchen kann das Aktivmaterial auf der freiliegenden Fläche vom Ableiter entfernt werden (d). Dabei muss beachtet werden, dass eine mechanische Beanspruchung der untenliegenden Seite so gering wie möglich auftritt. Eine mögliche Beschädigung des Aktivmaterials würde sich in diesem Fall negativ auf das Verhalten der Experimentalzelle auswirken. Nach Entfernen des Aktivmaterials können in der Regel zwei Elektroden mit einem Durchmesser von 18 mm ausgestanzt werden (e). Abschließend

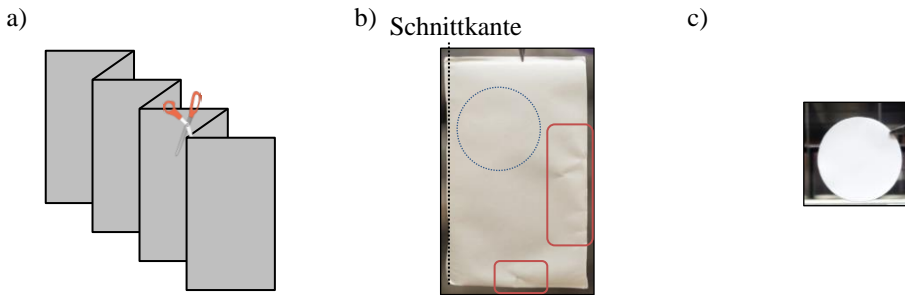


Abbildung 4.4: Präparation des original Separators. In a) ist schematisch die „Zickzackform“ des Separatorwickels und in b) ein zugeschnittenes Separatorsheet aus dem Pouchzellaufbau gezeigt. c) zeigt ein Bild eines ausgestanzten Separators für den Experimentalzellaufbau.

werden die ausgestanzten Elektroden nochmals in einem DMC-Bad gewaschen, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen, welche durch den Stanzvorgang entstehen können (f).

Separator Für den Vollzellaufbau wird der Originalseparator aus der kommerziellen Pouchzelle verwendet. Der 25 μm dicke Separator besteht dabei nicht wie die Elektroden aus einzelnen Sheets, sondern aus einem Wickel. Zur besseren Weiterverarbeitung wird der Separator jeweils nach dem Entfernen eines Elektrodensheets am Faltknick mit einer Schere abgeschnitten, siehe Abbildung 4.4 a). Daraus erhält man letztendlich 18 Separatorsheets. Diese werden anschließend in einem DMC-Bad von möglichen Aktivmaterial- und Elektrolytresten befreit. Selbst bei geringer mechanischer Belastung zeigen die sichtbaren Deformierungen (in Abbildung 4.4 b) rot markiert) die Empfindlichkeit des Separators auf. Die beschädigten Stellen werden nicht weiter berücksichtigt, weshalb aus einem Sheet im allgemeinen nur ein Separator für den Experimentalzellaufbau gewonnen werden kann (blauer Kreis). Für den Experimentalzellaufbau wird der Separator auf eine Kreisfläche mit einem Durchmesser von 21,6 mm ausgestanzt, siehe Abbildung 4.4 c). Die Größe ist durch das verwendete Experimentalzellgehäuse vorgegeben. Auf Grund der geringen Festigkeit lässt sich der dünne Separator nur schwer stanzen ohne ihn dabei zu beschädigen. Zur besseren Stabilität wird ein Separatorsheet zum Stanzen daher zwischen vier Lagen Reinraumpapier gelegt – drei Lagen zwischen Separator und Bodenplatte und eine zwischen Separator und Stanzkrone. Dieses Verfahren ist aus unterschiedlichen Stanzversuchen hervorgegangen und hat das beste Ergebnis geliefert. Nach dem Ausstanzen wird der Separator nochmals in einem DMC-Bad gewaschen, um auch hier mögliche Verunreinigungen durch den Stanzvorgang zu entfernen. In Tabelle 4.3 sind die Dimensionen und Fläche der Elektroden und des Separators sowohl für den kommerziellen als auch für Experimentalzellaufbau aufgelistet.

Tabelle 4.3: Anzahl, Dimensionen und Fläche der Elektrodensheets in der kommerziellen Pouchzelle sowie Radius und Fläche der Elektroden im Experimentalzellaufbau.

Pouchzelle:		Kathode	Anode	Separator
Elektrodensheet	Anzahl einseitig beschichtet	2	0	18
	Anzahl beidseitig beschichtet	7	8	
	Länge	40,0 mm	40,0 mm	40,0 mm
	Breite	30,0 mm	30,0 mm	30,0 mm
	Fläche (einseitig)	13,2 cm ²	13,2 cm ²	13,2 cm ²
	Gesamtfläche	211,2 cm ²	211,2 cm ²	475,2 cm ²
Experimentalzelle:		Kathode	Anode	Separator
Elektrode	Anzahl	1	1	1
	Radius	9,0 mm	9,0 mm	10,3 mm
	Fläche	2,54 cm ²	2,54 cm ²	3,66 cm ²

4.2.2. Zellkonfigurationen

In Abbildung 4.5 sind die in dieser Arbeit verwendeten Zellkonfigurationen schematisch dargestellt. Als Elektrolyt kommt in allen Zellen ein Standardelektrolyt LP30 von BASF SE zum Einsatz. Dieser besteht aus 1 Mol LiPF₆ gelöst in einer EC:DMC Mischung mit einem Verhältnis von 1:1 wt%. Die Elektrolytmenge wird entsprechend dem verwendeten Separator angepasst. Die Nennkapazität der Experimentalzellen $C_{EZ,N}$ entspricht gerade der Elektrodenkapazität und kann somit über das Verhältnis der Elektrodenflächen bestimmt werden.

$$C_{EZ,N} = \frac{A_{EZ}}{A_{PZ}} \cdot C_{PZ,N} = \frac{2,54 \text{ cm}^2}{211,2 \text{ cm}^2} \cdot 560 \text{ mAh} = 6,73 \text{ mAh} \quad (4.1)$$

Halbzellaufbau mit Punktreferenz und Glasfaserseparator

Beim Halbzellaufbau ist die zu untersuchende Elektrode (Anode bzw. Kathode) auch Arbeitselektrode genannt, gegenüber metallischem Lithium aufgebaut, siehe Abbildung 4.5 a) und b). Mit dieser Konfiguration wird das Leerlaufpotential (OCP) einer Elektrode gegenüber Lithium gemessen. Als Gegenelektrode wird dazu eine Lithiumfolie vom Hersteller Sigma-Aldrich mit einer Schichtdicke von 380 µm verwendet. Das Lithium als Gegenelektrode dient in diesem Aufbau als unendlich großes Reservoir für zyklisierbares Lithium, wodurch die Kapazität der

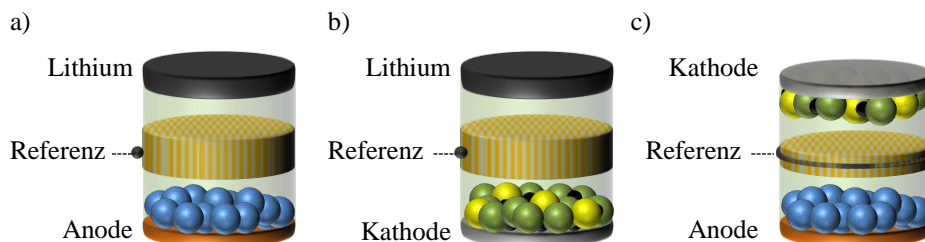


Abbildung 4.5: Zellkonfigurationen. In a) ist der Anoden- und in b) der Kathoden Halbzellaufbau mit jeweils einer Lithium-Punktreferenz und einem Glasfaserseparator schematisch dargestellt. c) zeigt den Vollzellaufbau mit einer Lithium-Ringreferenz und dem Originalseparator aus der Pouchzelle.

Zelle ausschließlich durch die Arbeitselektrode begrenzt ist. Der gesamte Potentialbereich einer Elektrode kann dadurch vollständig ausgeschöpft werden. Aufgrund des geringen Potentials reagiert das metallische Lithium mit dem Elektrolyten, was auf der Oberfläche zu einer Ausbildung der SEI-Schicht führt [Aur02]. Das ständige Lösen und Abscheiden von Lithium während des Zyklierens führt dabei zu einem kontinuierlichen Aufbrechen und Neubilden der Passivierungsschicht. Aus diesem Grund wird eine zusätzliche Lithium-Punktreferenz zwischen den beiden Elektroden platziert. Während der Messung kann so das Potential zwischen der Arbeitselektrode und der unbelasteten Punktreferenz abgegriffen werden, was die Aufnahme einer OCP ohne Einfluss der stetigen Oberflächenänderung auf der Lithiumelektrode ermöglicht. Da mit diesem Aufbau ausschließlich quasi-stationäre Leerlaufkennlinien gemessen werden, kann hier auf den 1,5 mm dicken Glasfaserseparator der Firma EL-Cell GmbH zurückgegriffen werden. Ein zusätzlicher Präparationsschritt des Separators ist somit nicht nötig, da dieser direkt vom Hersteller mit einem benötigtem Durchmesser von 18 mm bezogen werden kann. Neben der hervorragenden Festigkeit weist dieser zudem eine gute Saugfähigkeit auf, was das Aufbauen spürbar erleichtert und ein ausreichend großes Reservoir an Elektrolyt ermöglicht.

ECC-Combi Zellgehäuse Für den Aufbau einer Halbzelle mit einer Punktreferenz wird das ECC-Combi Zellgehäuse der Firma EL-Cell GmbH verwendet, siehe Abbildung 4.6. Die Einzelteile sind aus rostfreiem Edelstahl des Typs 316L sowie aus PEEK (Polyetheretherketon: Kunststoff) gefertigt. Bis auf die Dichtungsringe werden alle Teile über einen Ofenprozess unter Vakuum für 10 Stunden bei 120 °C ausgeheizt und in die Glovebox eingeschleust. Dies soll verhindern, dass selbst geringe Mengen an Wasser nicht im Material zurückbleiben. Die Kontaktierung der Arbeits- bzw. Gegenelektrode findet bei diesem Aufbau über den Sockel bzw. Deckel des Gehäuses statt. Eine PEEK-Hülse mit einem 18 mm Durchmesser wird im Sockel mit einer Griffschraube fixiert. Zuvor muss Lithium in eine dafür vorgesehene Bohrung in der Hülse platziert werden. Diese dient später als Referenz und kann über die Griffschraube von außen kontaktiert werden. Anschließend wird die zu untersuchende Elektrode in die Hülse mit der Ableiterseite Richtung Boden platziert. Der Separator wird anschließend eingesetzt und mit einer Mikropipette mit 300 µl Elektrolyt befüllt. Die gute Saugfähigkeit des Glasfaserseparators bindet den Elektrolyten gut und führt schnell zu einer homogenen Verteilung in der Zelle.

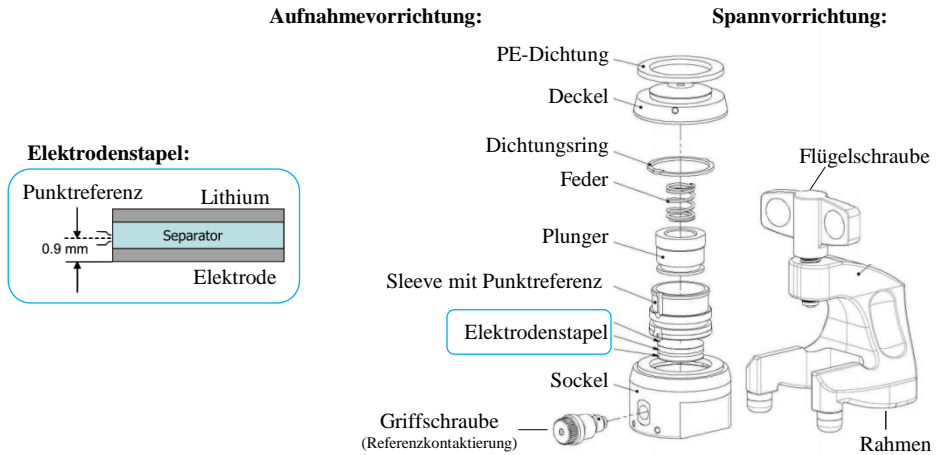


Abbildung 4.6: ECC-Combi Experimentalzellengehäuse der Firma EL-Cell für den Aufbau einer Experimentalhalbzelle. Zeichnung entnommen aus [EC17].

Anschließend wird die Lithiumfolie als Gegenelektrode auf den Separator gesetzt. Ein Plunger (Stempel) aus Edelstahl verschließt den Elektrodenstapel und stellt den elektrischen Kontakt zwischen Lithiumelektrode und Deckelement her. Ein Dichtungsring zwischen Sockel- und Deckel dichtet die Zelle letztendlich luftdicht ab. Der Aufbau wird anschließend in einer Spannvorrichtung positioniert und über eine Flügelsschraube verspannt. Die Feder zwischen Plunger und Deckel sorgt für den nötigen Zusammenhalt des Aufbaus.

Formierung Halbzelle Durch den Präparationsvorgang wird der Elektrolyt vollständig aus den Elektroden gewaschen. Weiter muss davon ausgegangen werden, dass Reaktionsschichten wie die SEI bei diesem Vorgang komplett oder teilweise abgelöst werden und sich im Betrieb erst wieder neu bilden müssen. Daher werden alle Experimentalhalbzellen in dieser Arbeit nach dem Aufbau einer Formierungsroutine unterzogen. Hier kann auf eine Routine zurückgegriffen werden, die bereits in vorangegangenen Arbeiten am IAM-WET entwickelt wurde. Der Zyklus aus Tabelle 4.4 wird in diesem Fall zwei Mal hintereinander mit den Stromraten $C/10$, $C/5$ und $C/2$ bei einer Umgebungstemperatur von $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgeführt. Die Zellspannung entspricht hier dem gemessenen Potentialunterschied zwischen der Arbeitselektrode und der Lithiumreferenz.

Tabelle 4.4: Formierungszyklus einer Experimentalhalbzelle. Zur Formierung wird dieser Zyklus zwei Mal hintereinander mit den Stromraten C/10, C/5 und C/2 bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C ausgeführt.

Schritt	Abruchkriterium	
	Anodenhalbzelle	Kathodenhalbzelle
CC-Laden	$U_{Anode} \leq 0,01 \text{ V}$	$U_{Kathode} \geq 4,30 \text{ V}$
OCV	$t > 15 \text{ min}$	$t > 15 \text{ min}$
CC-Entladen	$U_{Anode} \geq 0,80 \text{ V}$	$U_{Kathode} \leq 3,00 \text{ V}$
OCV	$t > 15 \text{ min}$	$t > 15 \text{ min}$

Vollzellaufbau mit Ringreferenz und Originalseparator

Der Vollzellaufbau wird in der vorliegenden Dissertation verwendet, um das Anodenpotential gegenüber Lithium so vergleichbar wie möglich zu dem der kommerziellen Pouchzelle zu messen. Das Zellverhalten muss daher möglichst dem der kommerziellen Pouchzelle entsprechen. Eine Lithium-Ringreferenz ermöglicht bei diesem Aufbau zusätzlich die Elektrodenpotentiale getrennt gegenüber Lithium und unter Vollzellbedingung zu messen, siehe Abbildung 4.5 c). Da der ionische Pfad und somit die ionischen Verluste einer Zelle maßgeblich durch die Dicke des Separators vorgegeben ist, muss bei diesem Aufbau neben den Elektroden auch der Originalseparator aus der kommerziellen Pouchzelle entnommen und verbaut werden. Im Vergleich zur Experimentalhalbzelle wird in diesem Aufbau das zyklisierbare Lithium vollständig über die Kathode in die Zelle eingebracht. Aus diesem Grund werden in einem Vollzellaufbau die Elektroden ausschließlich aus der selben geöffneten Pouchzelle verbaut. In diesem Fall kann ein fehlerhaftes „Cell-Balancing“ ausgeschlossen werden. Die größte Herausforderung bei diesem Aufbau liegt hauptsächlich darin, den dünnen und empfindlichen Originalseparator funktionsfähig in die Experimentalzelle zu integrieren.

ECC-PAT-Core Zellgehäuse Für den Aufbau einer Vollzelle mit einer Ringreferenz wird das ECC-PAT-Core Gehäuse der Firma El-Cell GmbH verwendet, siehe Abbildung 4.7. Das Außengehäuse und somit auch die Kontaktierung unterscheidet sich dabei nicht von dem ECC-Combi Zellgehäuse. Deckel, Sockel, Dichtung, Referenzkontaktierung und Spannvorrichtung sind identisch und können für beide Zellgehäuse beliebig verwendet werden. Der innere Aufbau besteht hingegen aus einem Lower-Plunger, Insulation-Sleeve und einem Upper-Plunger. Beide Plunger stellen jeweils die elektrische Kontaktierung zwischen unterer Elektrode und Sockel sowie oberer Elektrode und Deckel her. Der Hersteller bietet vom Werk aus den Lower-Plunger in verschiedenen Höhen an. Die korrekte Höhe ergibt sich hierbei aus der unteren Elektrodendicke (inklusive Ableiter) und der Dicke des verwendeten Separators. In dieser Arbeit kommt ein Plunger mit der Höhennummer 150 zum Einsatz. Das Herzstück dieses Aufbaus ist ein wiederverwendbarer Insulation-Sleeve, welcher aus einem äußeren (outer stick) und einem

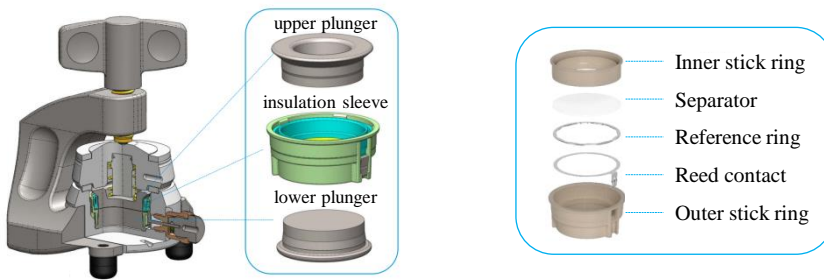


Abbildung 4.7: ECC-PAT-Core Experimentalzellgehäuse der Firma EL-Cell, für den Aufbau einer experimentellen Vollzelle. Zeichnung und Bild entnommen aus [EC16] [EC18].

inneren (inner stick) Ring besteht und jeweils aus PEEK ist. Der Reed-Contact besteht aus einem nickelbeschichteten Edelstahl des Typs 316L und kann wie die Lithium-Ringreferenz nach Einsatz nicht wiederverwendet werden. Der äußere Ring wird aufgrund der besseren Handhabung bereits außerhalb der Glovebox mit dem Reed-Contact bestückt und anschließend mit den übrigen Teilen über den Ofenprozess in die Glovebox eingeschleust. Im ersten Schritt wird die Lithium-Ringreferenz, gefolgt vom Originalseparator auf den Reed-Contact gelegt. Der innere Ring wird dann auf den Separator in den äußeren Ring gesteckt. Dies fixiert den Aufbau und verhindert ein Verschieben des Separators. Durch eine kleine Bohrung im äußeren Ring kann die Nase des Reed-Contacts und somit die Referenz später über die Griffschraube kontaktiert werden. Aufgrund der schlechten Benetzbarkeit des Originalseparators wird der aufgebaute Insulation-Sleeve großzügig mit Elektrolyt befüllt. Die Gravitationskraft führt dazu, dass sich der Elektrolyt nach einer gewissen Zeit durch den porösen Separator drückt. Dabei verliert der Separator seine weißlich matte Erscheinung und wird transparent. Der Vorgang ist abgeschlossen, sobald sich auf der unteren Seite des Separators Elektrolyt tröpfchenförmig bildet. Der überschüssige Elektrolyt wird anschließend abgegossen. Um ein Austrocknen des Separators zu verhindern, muss der Aufbau schnellstmöglich abgeschlossen werden. Dazu wird die Kathode auf den Lower-Plunger gesetzt und der bestückte Insulation-Sleeve darüber gestülpt. Anschließend wird nochmals 10 µl Elektrolyt auf den Separator gegeben, bevor die Anode mit dem Upper-Plunger von oben eingesetzt wird. Die beiden Plunger können in diesem Zustand mit Fingerkraft zusammen gedrückt werden bis ein Einrasten zu vernehmen ist. Abschließend wird der Aufbau in den Sockel des Zellgehäuses gesetzt und analog zum ECC-Combi Gehäuse verschlossen und über den äußeren Rahmen verspannt. Bei diesem Aufbau kann auf keine vorangegangenen Arbeiten und somit Erfahrungen zurückgegriffen werden, weshalb in Abschnitt 5.2 dieser Aufbau auf Stabilität und Validität geprüft und eine geeignete Formierungsroutine bestimmt werden muss.

4.3. Messstand

Zur Durchführung der Langzeittests und den elektrischen Charakterisierungen sowohl an kommerziellen Pouchzellen als auch an Experimentalzellen wurde ein Messstand mit 16 Kanälen aufgebaut. Einige Elemente wurden zu Beginn der Dissertation neu konzipiert und andere sind im Laufe der Zeit entstanden, unter anderem auch im Rahmen von Abschlussarbeiten. Die Weiterentwicklung und Optimierung des Messstandes wurde dabei während der gesamten Bearbeitungszeit vorangetrieben und an die sich ergebenden zusätzlichen Anforderungen stetig angepasst. Die Integration von zwei unterschiedlichen Klimaschranksystemen ermöglicht Zellen in einem Temperaturbereich von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu charakterisieren und zu zyklisieren. Für jede Temperiereinheit wurde ein individuelles Einschubsystem entwickelt, welches aus einer festen Anzahl an Plätzen (Slots) besteht. Jeder Slot kann dabei physisch über ein nach außen geführtes Kabel mit einem Messkanal verbunden werden. Ein für das System konzipierter Messschlitten ermöglicht so ein schnelles und einfaches Kontaktieren der Zellen.

4.3.1. Messtechnik

In Abbildung 4.8 ist der vollständige Messstand abgebildet. Die Messgeräte befinden sich in einem Rack in der Mitte zwischen jeweils einer (links) bzw. zwei (rechts) Temperiereinheiten. Die BaZa16-Einheit wurde in der Diplomarbeit Bucher [Buc14] im Rahmen der Dissertation Weiss [Wei19] in-house entwickelt und eine passende Software in LabVIEW entworfen. Diese vereint das Zelltestsystem CTS Lab der Firma BaSyTec mit dem Impedanzmessgerät IM6 der Firma Zahner sowohl physisch als auch softwaretechnisch. Die Software regelt und steuert die Hardware vollautomatisiert und ermöglicht so das Hin- und Herschalten zwischen beiden Geräten, je nach Anforderung. Dadurch werden die Vorteile beider Geräte miteinander

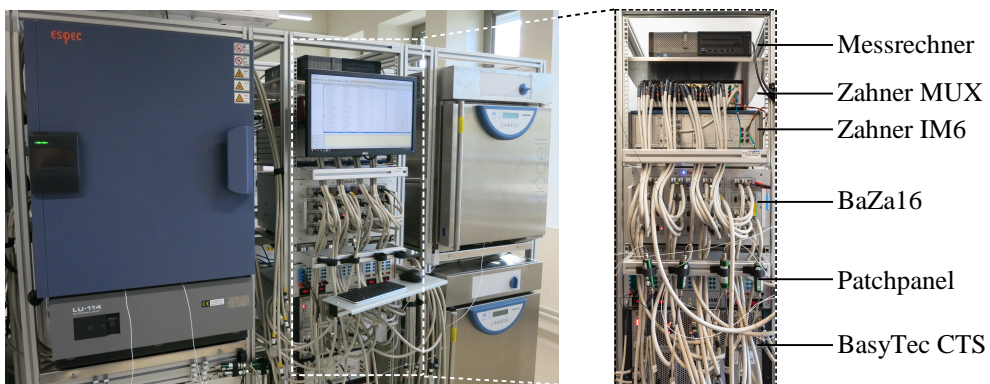


Abbildung 4.8: Messstand bestehend aus Messrechner, Zahner IM6 Impedanzmessbrücke mit 16-Kanal Multiplexer, BaZa16-Einheit, BaSyTec CTS Lab XL 16-Kanal Zyklierer mit CMU, Patchpanel sowie aus einem Espec Klimaschrank und zwei Fricocell Klimaschränken.

vereint und das Einsatzfeld erweitert. Die Soft- und Hardware wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt und an die neuen Anforderungen angepasst. Die BaZa16-Messeinheit besitzt 16 Hauptkanäle und 16 zusätzliche Referenzkanäle, an welchen parallel zyklisiert und seriell am Zahner IM6 AC-Messungen durchgeführt werden können. Um einen Konflikt beim Umschalten vom parallel- in seriell geführten Betrieb zu vermeiden, wird das Prinzip „first come- first serve“ angewandt. Die nachfolgenden Kanäle werden in einer Warteschleife nach dem gleichen Prinzip abgearbeitet. Über die BaZa16-Software werden die Messpläne geladen und gestartet, sodass für den Nutzer letztendlich beide Messgeräte zu einer Messeinheit verschmelzen.

BaSyTec CTS Lab + CMU

Das Zelltestsystem CTS Lab vom Hersteller BaSyTec ist mit 16 Hauptkanälen ausgestattet. Diese können parallel sowohl galvanostatisch als auch potentiostatisch betrieben werden. Hierbei handelt es sich um ein reines DC-Messgerät, welches sich zum Zyklisieren von Batteriezellen eignet. Der Hersteller gibt bei diesem Modell einen Spannungsbereich von ± 6 V an bei einer Genauigkeit von $300 \mu\text{V}$. Der Strombereich liegt bei ± 5 A mit einer Genauigkeit von $200 \mu\text{A}$. Im kleinsten Strombereich (± 5 mA) garantiert der Hersteller eine Genauigkeit von $0,05 \mu\text{A}$. Eine optionale CMU (engl. cell measurement unit) mit 16 Referenzkanälen ermöglicht es weitere Spannungssignale in einem Spannungsbereich von ± 6 V und einer Genauigkeit von $200 \mu\text{V}$ zu messen. Die Referenzkanäle werden in der vorliegenden Dissertation zum einen für das Messen der Elektrodenpotentiale im Experimentalzellaufbau und zum anderen für die Ausgangssignale der Kraftmessdosen benötigt. Ein dazu „in-house“ konzipiertes Patchpanel ermöglicht eine flexible Verteilung der Referenzkanäle auf die 16 Hauptkanäle. Das Patchpanel ist zusätzlich mit zwei Spannungsausgängen ausgestattet, welche manuell zwischen 12 – 24 V eingestellt werden können. Diese werden zur Spannungsversorgung der eingesetzten Kraftsensoren benötigt, siehe Abschnitt 4.4.

Zahner IM6 und Multiplexer

Für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird das einkanalige IM6 der Firma Zahner-Elektrik GmbH & CoKG verwendet. Der Hersteller gibt für dieses Gerät einen messbaren Frequenzbereich von $10 \mu\text{Hz}$ bis 3 MHz an. Bei diesem Modell liegt der Spannungsbereich bei ± 4 V mit einer Genauigkeit von $125 \mu\text{V}$. Der Strombereich ist mit ± 2 A angegeben, mit einer Genauigkeit von 0,1 %. Die Genauigkeit für Impedanzmessungen hängt stark von der Messfrequenz und der Impedanzgröße des Prüflings ab. Aus diesem Grund stellt der Hersteller die Messgenauigkeit in einer sogenannten „Accuracy Map“ dar, siehe Abbildung 4.9. Der Genauigkeitsbereich für die in dieser Arbeit untersuchten Pouchzelle ist zur Orientierung mit eingezeichnet. Ein Multiplexer (MUX) der Firma Zahner legt das IM6 (1 Kanal) auf 16 Ausgangskanäle. Somit kann letztendlich jeder Kanal der BaZa16-Einheit mit dem IM6 physikalisch verbunden werden.

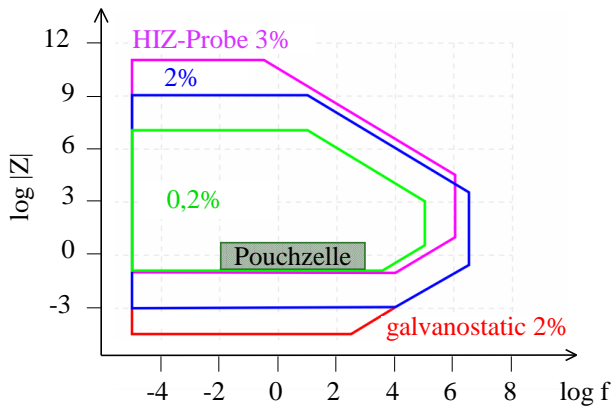


Abbildung 4.9: Zahner IM6 Accuracy Map in Abhängigkeit der Zellimpedanz und Messfrequenz, entnommen aus [Zah]. Grün gibt den Bereich für eine Genauigkeit von 0,2 % und blau von 2 % an. Im galvanostatischen Betrieb kann der Genauigkeitsbereich von 2 % erweitert werden (rot). In rosa ist die Genauigkeit von 3 % unter Verwendung eines HIZ-Probe Sets (high impedance) angegeben. Die grüne Fläche gibt den Bereich der Pouchzelle an.

4.3.2. Temperiereinheiten und Einschubsystem

Das Verhalten einer Lithium-Ionen Batterie ist stark temperaturabhängig. Damit eine Fehlinterpretation des Zellverhaltens durch eine Änderung der Umgebungstemperatur ausgeschlossen werden kann, muss eine definierte und konstante Temperatur zu jeder Zeit sichergestellt sein. Weiter können mit Hilfe von gezielten Temperaturvariationen Abhängigkeiten bestimmt werden. Hochwertige Temperiereinheiten sind daher unabdingbar für das korrekte Vermessen von Lithium-Ionen Batterien. Die durchzuführenden Messreihen werden deshalb ausnahmslos in einem der nachfolgenden und näher beschriebenen Temperaturschränken ausgeführt.

Espec LU-114

Der japanische Hersteller Espec gibt für sein Modell LU-114 mit einem Luftvolumen von 105 Liter einen Temperaturbereich von -20 °C bis $+85\text{ °C}$ an mit einer Temperaturschwankung von weniger als $\pm 1\text{ °C}$. Für die Kabeldurchführung des inhouse-entwickelten Einschubsystems wurden seitlich je zwei Bohrungen übereinander mit einem Durchmesser von 50 mm beim Hersteller beauftragt. Zur Luftzirkulation befindet sich bei diesem Modell werksseitig ein Lüfter im Inneren der Rückwand. Damit trotz Einschubsystems eine ausreichende Luftzirkulation stattfinden kann, wurde auf jeder Ebene des Einschubsystems zusätzlich ein Querstromlüfter in die Rückwand integriert, siehe Abbildung 4.10 a). Ein externes Control-Panel, welches unterhalb der Klimakammer installiert ist, ermöglicht das individuelle Ein- und Ausschalten eines Lüfters sowie die Einstellung der jeweiligen Drehzahl. Nach Installation des Einschubsystems besitzt die Temperiereinheit 20 Slots und somit eine Aufnahmekapazität von 20 Zellen.

Fricocell 55

Das Modell Fricocell 55 vom Hersteller MMM Group hat einen angegebenen Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C und ein Luftvolumen von 55 Liter. Bei einer Temperatur von 10 °C gibt der Hersteller eine mittlere Temperaturschwankung von $\pm 0,5$ °C an. Für diesen Temperaturschrank musste ebenfalls ein geeignetes Einschubsystem konstruiert und installiert werden. Da sich bei diesem Model die Lüfter vom Werk aus an den beiden Innenseiten der Kammer befinden und das Einschubsystem an den Seiten offen ist, werden hier keine zusätzlichen Lüfter benötigt. Zur Kabeldurchführung wurden seitlich unter Berücksichtigung der Lüfter je eine Bohrung mit 50 mm Durchmesser beim Hersteller in Auftrag gegeben. Nach Installation des Einschubsystems besitzt dieses Modell 12 Slots und somit eine Aufnahmekapazität von 12 Zellen, siehe Abbildung 4.10 b).

Einschubsystem

Das Einschubsystem wurde individuell für den jeweiligen Temperaturschrank konstruiert und entwickelt, siehe Abbildung 4.10 a) Espec und b) Fricocell. Mittels Spannschrauben (I) an der Oberseite wird das System im Temperaturschrank fixiert. Die seitlich in die Temperaturschränke eingeführten Messkabel verlaufen hinter dem Einschubsystem außerhalb des Sichtfeldes und verbinden so die einzelnen Slots (III) auf der Rückseite. Ein Messkanal besteht dabei aus einer Leitung mit 6 Adern für Temperatur-, Spannungs- und Stromsignal. Die einzelnen Adern sind über Crimpkontakte in ein Modul der Firma Harting Stiftung & Co.KG fixiert, welches sich jeweils an der Rückwand eines Slots befindet. Eine Führungsbuchse (IV) und ein Führungsstift (V) im Kontaktierungsmodul verhindern ein Verkannten zwischen Slot und Zellschlitten, siehe Abbildung 4.10 c). Zusätzlich sorgen schmale Randleisten im Boden des Einschubsystems für ein geführtes Einschieben des Zellschlittens.

Der Strom wird über zwei Adern geführt, mit einem Querschnitt von jeweils $0,5 \text{ mm}^2$ und am Modul auf 6 Pins aufgetrennt. Die einzelnen Adern sind zueinander abgeschirmt, isoliert und in einem Kabel zusammengefasst. Um Streuungen zu minimieren, wurde die Konfektionierung der Kabel an die Firma Lapp Holding AG beauftragt. Die Hochstromkontakte (VI) sind jeweils über eine Leitung mit einem Querschnitt von 10 mm^2 separat nach außen geführt. Dies ermöglicht bei Bedarf nach DIN VDE 0298-4 [Kas15] eine Strombelastung bis zu 70 A. Die Kontaktierung der Hochstromleitung erfolgt außerhalb der Temperaturkammer und findet über eine Photovoltaik-Steckverbindung statt. Da in der vorliegenden Arbeit keine Ströme über 3 A benötigt werden, sind die Hochstromleitungen für die weitere Betrachtung nicht weiter relevant.

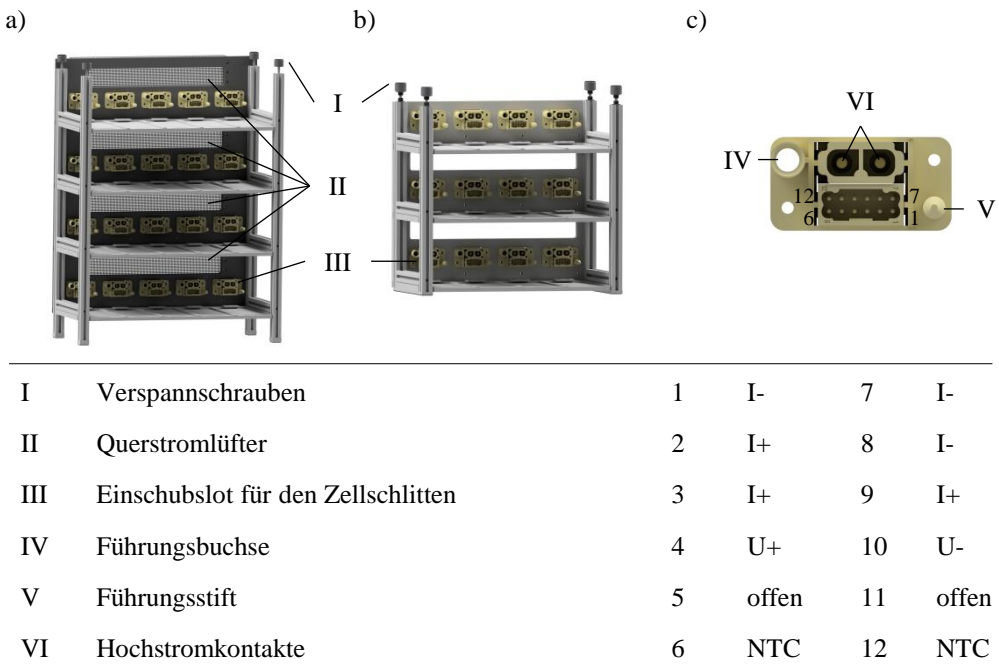


Abbildung 4.10: Einschubsysteme der Temperierschränke. In a) ist die CAD-Zeichnung für das Einschubsystem der Espec und in b) der Fricocell Klimaschrank dargestellt. In c) ist die CAD-Zeichnung der klimaschrankseitigen Zellkontaktierung gezeigt.

4.3.3. Zellschlitten

In Abbildung 4.11 sind die in dieser Arbeit eingesetzten Zellschlitten gezeigt. In a) ist die elektrische Kontaktierung der verwendeten Pouchzelle und in b) der Experimentalzelle im EL-Cell Gehäuse zu sehen. c) zeigt den mechanischen Aufbau, welcher das definierte Einspannen der Pouchzelle erlaubt und das Bestimmen der Volumenänderung über Druckmessdosen im Betrieb ermöglicht. Auf diesen Aufbau wird detailliert in Abschnitt 4.4 eingegangen. Die elektrische Kontaktierung der Experimental- und kommerziellen Pouchzelle unterscheiden sich aufgrund des jeweiligen Zellgehäuses. Schlittenseitig ist die elektrische Kontaktierung unabhängig vom Zelltyp, was eine maximale Flexibilität der Slots gewährleistet. Da im Experimentalzellgehäuse keine sensiblen Impedanzmessungen durchgeführt werden, findet die Zellkontaktierung bei diesem Schlitten rudimentär über 8 cm lange und nach außen isolierte Adern statt, welche einen Querschnitt von jeweils 0,5 mm² aufweisen. Die Kontaktierung der Experimentalzelle ist über Bananenstecker, Durchmesser 2 mm realisiert. Im Sockel- und Deckel des EL-Cell Gehäuses befinden sich zur Kontaktierung entsprechende Bohrungen. An der kommerziellen Pouchzelle werden hingegen sensible EIS-Messungen durchgeführt, weshalb

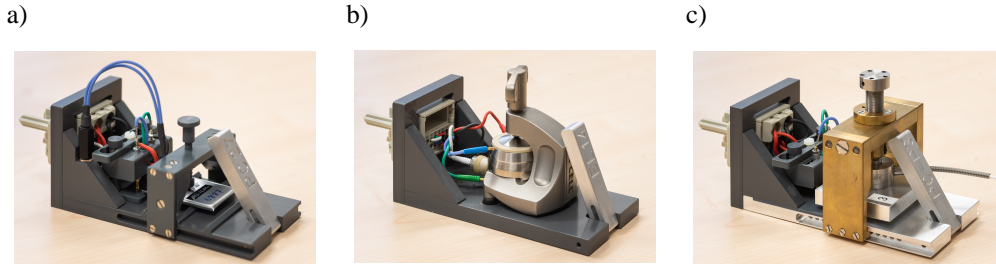
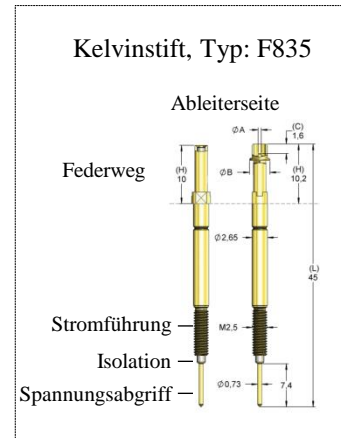
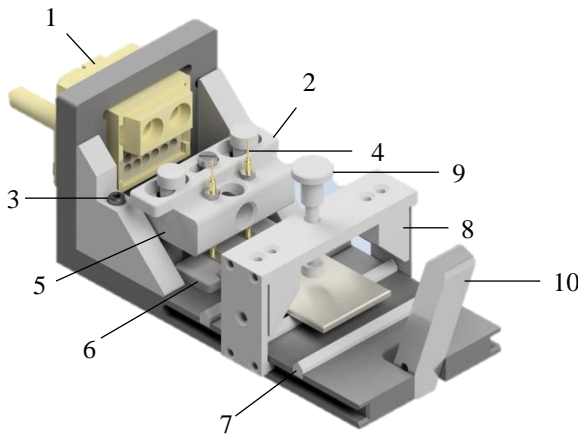


Abbildung 4.11: Fotos der eingesetzten Zellkontaktierungen: a) Pouchzell-, b) EL-Cell Schlitten und c) mechanischer Aufbau zum Verspannen der Pouchzelle.

hier eine geeignete Zellkontaktierung nötig ist, um induktive Einflüsse möglichst gering bzw. reproduzierbar zu halten.

Pouchzellschlitten

Die ursprünglich am Institut eingesetzte elektrische Zellkontaktierung über Kupferblöcke [Sch13a] erwies sich für Langzeitmessungen als ungeeignet aufgrund von Oxidationsverschleiß an der Oberfläche der Kupferblöcke. In vorangegangenen Arbeiten [Buc14] [Wei19] wurde daher eine elektrische Kontaktierung von Pouchzellen über Kelvinstifte realisiert. Diese Zellkontaktierung wurde vollständig übernommen und an die neuen Anforderungen angepasst, siehe Abbildung 4.12. Für die elektrische Kontaktierung der Zelle kommen auch hier die koaxial aufgebauten Kelvinstifte (4) vom Typ F835 der Firma Feinmetall GmbH zum Einsatz. Diese erlauben eine zuverlässige und reproduzierbare Vier-Punkt-Kontaktierung der Zelle. Im inneren und elektrisch isoliert vom äußeren Ring befindet sich ein Stift, welcher als Spannungsabgriff dient. Über den äußeren Ring wird der Strom geführt (max. 10 A). Ein integriertes Federsystem stellt bei einer axialen Kraft sicher, dass sowohl der innere Stift als auch der äußere Ring mit den Zelleableitern kontaktiert ist. Die beiden Kelvinstifte sind passend zur Ableiterweite der untersuchten Pouchzelle starr in einem Kontaktierungsstempel (5) verschraubt. Der Stempel kann hingegen in z-Richtung über ein Federsystem bewegt werden. Dies ermöglicht das elektrische Einspannen und Lösen der Zelleableiter. Eine Verriegelungsschiene (2) hält den Stempel in Position und stellt dabei sicher, dass die Ableiter immer mit einer identischen Kraft kontaktiert werden. Auf der Oberseite des Kontaktierungsstempels ragen die Kelvinstifte heraus. An dieser Stelle wird der Spannungsabgriff (innerer Stift) und die Stromzuführung (äußerer Ring) getrennt voneinander über Kabel mit dem Kontaktierungsmodul verbunden. Zur Temperaturmessung wird ein Brückensystem (8) eingesetzt, welches bei Bedarf auf den Schlitten geschoben werden kann. In der Brücke befindet sich mittig ein Federstempel (9), welcher einen NTC-Temperatursensor auf der Zelloberfläche fixiert. Die Brücke und somit die Position des Sensors kann dabei in Richtung Ableiter beliebig verschoben werden. Die elektrische Verbindung des Sensors erfolgt über eine im Schlitten integrierte Klinkenbuchse (3),



1	Kontaktierungsmodul (Fa. Harting)	6	Ablagefläche für die Zellableiter
2	Verriegelungsschiene	7	Auflageleiste
3	Anschluss NTC- Temperatursensor	8	Temperatursensor Brücke
4	Kelvinstift Typ F835	9	Temperatursensor Stempel
5	Kontaktierungsstempel	10	Schlittenhebel

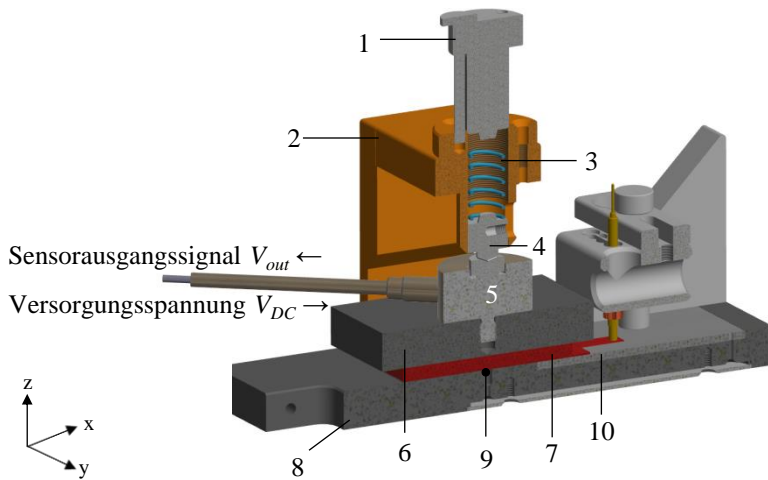
Abbildung 4.12: CAD-Zeichnung der elektrischen Zellkontaktierung für die kommerzielle Pouchzelle. Zeichnung eines Kelvinstifts vom Typ F835 der Firma Feinmetall, entnommen aus [Fei19].

welche über einen eingelassenen Kabelkanal im Messschlitten mit dem Kontaktierungsmodul verbunden ist. Die Auflageleisten (7) sorgen bei einer Eigenerwärmung der Zelle für eine freie Konvektion auf der Zellunterseite und sollen somit einen Wärmestau verhindern. Ein solcher Messschlitten ist kompatibel für jeden Einschubslot und vereinfacht die Kontaktierung einer Zelle enorm, da keine Kabel aufwendig vom Messgerät zur Zelle verlegt werden müssen. Des weiteren verbessert ein solches System die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse deutlich, da Kabellage und Zellkontaktierung unverändert bleiben.

4.4. Mechanische Zellkontaktierung

4.4.1. Aufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in der Masterarbeit Prokopp [Pro18] ein Aufbau entwickelt, welcher das Einspannen der zu untersuchenden Pouchzelle mit einer definierten Kraft ermöglicht, siehe Abbildung 4.13. Über integrierte Präzisionskraftmessdosen der Firma Burster kann



1	Stellschraube mit Feingewinde (0,5 mm)	6	obere Platte (Dicke: 10 mm)
2	Messbrücke aus Messing	7	Prüfling (Lithium-Ionen Zelle)
3	Präzisionsfeder (Fa. Gutekunst)	8	Bodenplatte (Dicke: 10 mm)
4	Zylinder mit kegelförmiger Spitze	9	NTC-Tempersensor
5	Zug- Druckkraftsensor (Fa. Burster)	10	Elektrisch isolierende Auflage

Abbildung 4.13: CAD-Zeichnung: Querschnitt der mechanischen Zellkontaktierung.

die Kraftänderung während des Zyklrierens online gemessen werden. Eine Präzisionsfeder im Aufbau ermöglicht die Korrelation zwischen gemessener Kraftänderung und verrichtetem Federweg, was der erfolgten Zellausdehnung gleichgesetzt werden kann. Der mechanische Aufbau wurde so konstruiert, dass dieser problemlos in das bestehende Einschubsystem integriert werden kann. Die Zelle wird bei diesem Aufbau zwischen einer oberen Spann- (6) und unteren Bodenplatte (8) eingespannt. Die Bodenplatte entspricht dabei gerade der Grundplatte des Schlittens. Damit bei einer Eigenerwärmung der Zelle symmetrische Konvektionsbedingungen herrschen, bestehen beide Platten aus 1 cm dickem Aluminium. Durch die gute Wärmeleitfähigkeit von Aluminium (226 W/mK [Hor06]) wird die in der Zelle erzeugte Wärme gut über die Platten nach außen an die Umgebung transportiert. Die geringere Dichte gegenüber Edelmetallen wirkt sich zudem positiv auf das Gesamtgewicht des Aufbaus aus. Eine elektrisch isolierende Auflage aus PVC verhindert das Kurzschließen der Zellelektroden im eingespannten Zustand (10). Zur Temperaturmessung ist mittig in die Grundplatte ein NTC-Sensor eingelassen und mit Harz versiegelt (9). Das Harz wirkt zur Aluminiumplatte thermisch isolierend und soll sicherstellen, dass der Temperatursensor ausschließlich zur aufliegenden Zelloberfläche Kontakt hat. Die Spann- und Grundplatte wurde zusätzlich poliert, um kleinste Unebenheiten zu beseitigen. Die Kraftänderung wird in diesem Aufbau über einen präzisions Zug-Druckkraftsensor

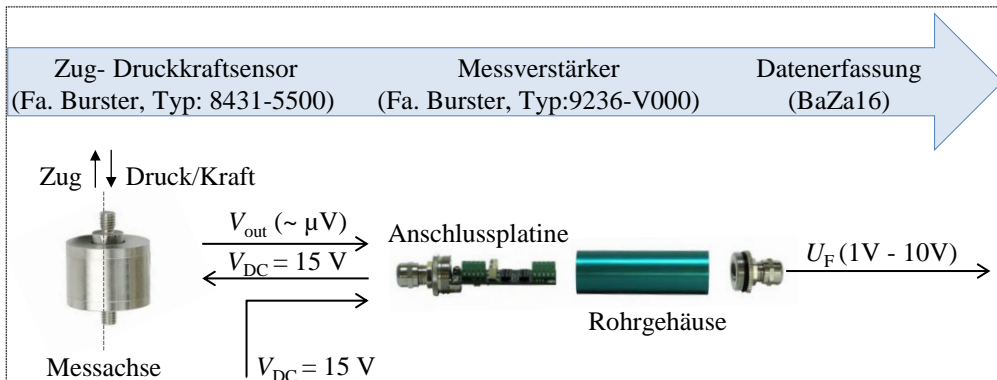


Abbildung 4.14: Messkette des mechanischen Aufbaus.

gemessen, welcher mittig an der oberen Spannplatte befestigt ist (5). Eine Präzisionsfeder (3) im Aufbau ist das einzig elastische Element und soll eine Korrelation zwischen der gemessenen Kraft- und einer Wegänderung ermöglichen. Der Sensor wird bereits vom Werk aus mit einem vorstehenden Schraubgewinde an der Ober- und Unterseite geliefert. Um den Sensor mit der oberen Spannplatte zu verbinden muss lediglich ein passendes Innengewinde in die Spannplatte geschnitten werden. Auf der Oberseite des Sensors wird hingegen das Außengewinde entfernt und durch eine kegelförmige Aussparung ersetzt. Das Gegenstück, ein Zylinder mit kegelförmiger Spitze (4), befindet sich in einer Führung in der Messbrücke (2). Die in Richtung Sensor zeigende Kegelform soll sicherstellen, dass bei einer Belastung der Kraftsensor mittig ausgerichtet ist und es zu keinem Verkannten zwischen den beiden Elementen kommt. Der Zylinder kann sich dabei in der Führung in z-Richtung (axial) frei bewegen. Eine kleine Nut am unteren Ende der Führung verhindert das Herausfallen des Zylinders im ungespannten Zustand. Auf der Oberseite des Zylinders ist eine ringförmige Nut gefräst, um ein Verkannten der Feder zu verhindern. Durch das Eindrehen der Stellschraube (1) wird die Feder gestaucht. Die erzeugte Kraft wirkt auf die Zelle und wird über den Sensor detektiert. Die Stellschraube ist dabei mit einer Gewindesteigung von 0,5 mm versehen. Dies bedeutet bei einer Schraubenumdrehung einen Weg bzw. eine Stauchung der Feder von 0,5 mm. Das Feingewinde ermöglicht somit eine sensitive Einstellung der Vorspannkraft.

Messkette (Zug-Druckkraftsensor und Messverstärker) Die Messkette besteht aus einem Präzisions-Kraftsensor vom Typ 8431-5500 und einem Messverstärker vom Typ 9236-V000 der Firma Burster. Dies ermöglicht eine präzise Kraftmessung auf kleinsten Raum durchzuführen. Der vom Hersteller angegebene Messbereich liegt bei diesem Typ bei einer Nennkraft zwischen 0 – 500N mit einer Genauigkeit von $\pm 0,15 \%$. Bei diesem Sensor wird die zu messende Kraft durch die beiden Außengewinde in den zylinderförmigen Sensorkörper zentrisch und axial eingeleitet, siehe Abbildung 4.14. Ein im Sensor horizontal liegender Federkörper bildet dabei das Messelement. Die Dehnung auf der Oberfläche des Federkörpers wird über Dehnungsmessstreifen (DMS) gemessen. Bei Krafteinwirkung unterliegen die DMS der gleichen Verformung

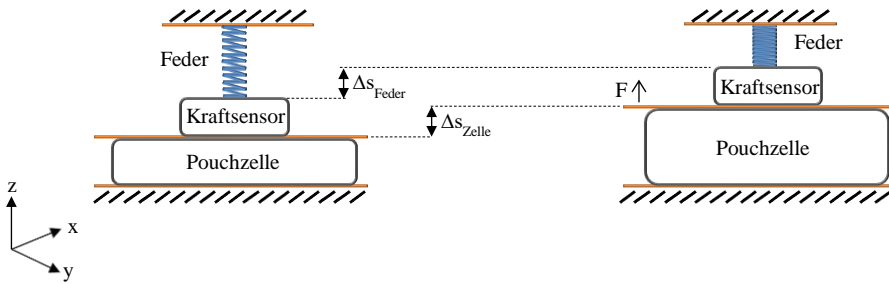


Abbildung 4.15: Messprinzip: Beziehung zwischen Kraftmessung und Volumenänderung der Pouchzelle.

wie der Federkörper. Die Dehnung bzw. Kraft kann auf diese Art elektrisch gemessen werden. Zur Reduzierung von unerwünschten Einflussgrößen sind bei diesem Typ jeweils vier DMS zu einer Wheatstone'schen Brücke verschaltet. Das Ausgangssignal des Sensors V_{out} ist in der Größenordnung von einigen μV . Um Störeinflüsse und somit Messungenauigkeiten zu reduzieren bietet der Hersteller einen sogenannten In-Line-Messverstärker an. Dieser verstärkt das Sensorsignal auf ein Ausgangssignal zwischen $1 - 10\text{ V}$. Bei dieser Art ist der Verstärker in einem Rohrgehäuse im Messkabel integriert. Über eine Anschlussplatine wird das Sensorausgangssignal V_{out} mit dem Eingang des Messverstärkers verbunden. Eine externe Spannungsversorgung V_{DC} wird zusätzlich über die Anschlussplatine mit dem Messverstärker kontaktiert. Dieses dient zum einen zur Spannungsversorgung des Messverstärkers und zum anderen zur Spannungsversorgung des Sensors. Das verstärkte Ausgangssignal U_F wird schließlich über ein Kabel auf der anderen Seite des Rohrgehäuse heraus geführt und mit dem Messgerät verbunden.

4.4.2. Ausdehnungsmessung über Präzisions-Druckfeder

Über eine Präzisionsfeder im Aufbau soll schließlich die Beziehung zwischen einer Volumenänderung der Zelle Δs_{Zelle} und der gemessenen Kraftänderung hergestellt werden. Das Prinzip dazu ist schematisch für eine Volumenzunahme der Pouchzelle in Abbildung 4.15 dargestellt. In diesem Fall führt eine Volumenzunahme der Zelle in z-Richtung zu einer wirkenden Kraft F , welche über den Kraftsensor gemessen wird. Da bei diesem Aufbau die Feder das einzig elastische Element ist, führt die Kraftänderung zwangsläufig zu einer Stauchung der Feder um den Weg Δs_{Feder} . Eine Volumenabnahme der Zelle führt entsprechend zu einer Entspannung der Feder und somit zu einer Reduzierung der Kraft. Für den Be- und Entlastungsfall gilt somit:

$$\Delta s = \Delta s_{Zelle} = \Delta s_{Feder} \quad (4.2)$$

Ein proportionaler Zusammenhang zwischen Verformung Δs und einwirkender Kraft F kann bei einer Feder über das hookesche Gesetz beschrieben werden.

$$F = c_F \cdot \Delta s \quad (4.3)$$

Die Federkonstante c_F oder auch Federrate genannt gibt dabei das Verhältnis zwischen der wirkenden Kraft und dem Federweg an. Bei einer Schraubendruckfeder ergibt sich diese aus der Federgeometrie und den materialspezifischen Eigenschaften und kann wie folgt berechnet werden:

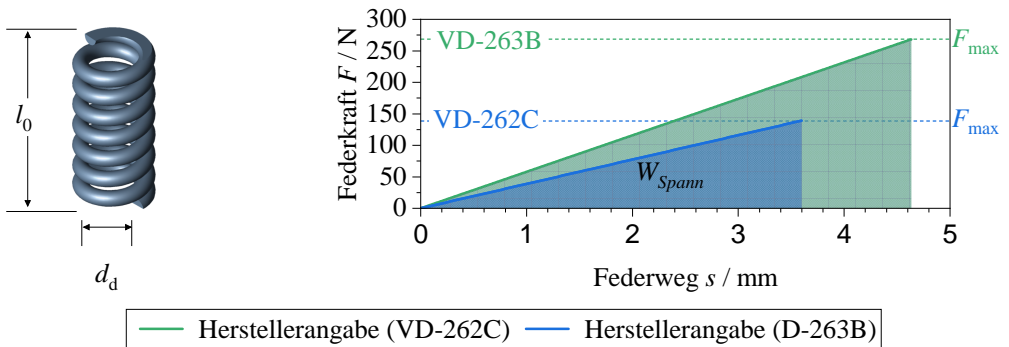
$$c_F = \frac{G_{Sch} \cdot d_{Draht}^4}{8 \cdot d_{Wind}^3 \cdot n} \quad (4.4)$$

wobei G_{Sch} das werkstoffspezifische Schubmodul, d_{Draht} der Drahtdurchmesser, d_{Wind} der mittlere Windungsdurchmesser und n die Anzahl der federnden Windungen entspricht. Der kompakte Bauraum des Messschlittens limitiert Länge und Durchmesser der Feder und schränkt somit die Wahl einer geeigneten Feder ein. Des Weiteren muss eine geeignete Federkraft vorliegen, um eine gewünschte Vorspannkraft der Zelle zu erreichen. Bei Druckfedern mit häufigen Lastwechseln wird zudem empfohlen, dass die Gesamtzahl der Windungen auf ,5 enden [Wit11]. Die Druckfedern vom Typ VD-262C und D-263B der Firma Gutekunst Federn erfüllen dabei die nötigen Anforderungen. Die Beziehung zwischen wirkender Kraft und Federweg wird vom Hersteller in einer Federkennlinie angegeben, siehe Abbildung 4.16. Die charakteristische Federrate entspricht dabei genau der Steigung der Federkennlinie. Die verrichtete Arbeit, die beim Einwirken einer äußeren Belastung als potentielle Energie in der Feder gespeichert wird, heißt Spannenergie W_{Spann} und entspricht gerade der Fläche zwischen Federkennlinie und dem Abszissenabschnitt.

$$W_{Spann} = \int_0^s c_F \cdot s \, ds = \frac{1}{2} \cdot c_F \cdot \Delta s^2 \quad (4.5)$$

Die maximale Federkraft F_{max} beschreibt die Kraft, bei welcher die sogenannte Blocklänge l_C der Feder erreicht wird. In diesem Zustand berühren sich die Windungen gegenseitig und blockieren so das Federn. Die vom Hersteller angegebene Maximalkraft hat beim Erreichen in der Praxis noch einen Mindestabstand zwischen den Windungen, sodass ein Federn selbst in diesem Bereich noch gewährleistet wird [Alb07]. Über die gemessene Kraftänderung folgt letztendlich aus Gleichung 4.2 und Gleichung 4.3 bei diesem Aufbau die Volumenänderung der Zelle:

$$\Delta s_{Zelle} = \Delta F \cdot c_F \quad (4.6)$$



		VD-262C	D-263B
Maximalkraft	F_{max}	138,69 N	268,34 N
Federrate	c_F	38,66 N/mm	57,88 N/mm
Länge (unbelastet)	l_0	20,00 mm ($\pm 0,61$ mm)	21 mm ($\pm 0,31$ mm)
Dorndurchmesser	d_d	6,2 mm	5,60 mm
Windungsdurchmesser	d_{Wind}	8,7 mm	8,00 mm
Drahtdurchmesser	d_{Draht}	2,00 mm	2,00 mm
Schubmodul	G_{Sch}	70000 N/mm ²	81500 N/mm ²
Anzahl federnde Windungen	n	5,5	5,5
max. Temperatur	T	200°C	80°C

Abbildung 4.16: Ausschnitt aus dem Datenblatt der Präzisionsfeder vom Typ VD-262C und D-263B der Firma Gutekunst Federn mit Angabe der Federkennlinie, entnommen aus [Gut].

4.4.3. Kalibrierung

Eine Kalibrierung der Kraftsensoren wurde bereits vom Hersteller durchgeführt und zertifiziert. Nichtsdestotrotz empfiehlt der Hersteller nach dem Integrieren des Sensors in die jeweilige Testumgebung eine erneute Kalibrierung durchzuführen. Des Weiteren soll mit diesem Aufbau eine Korrelation zwischen wirkender Kraft und Volumenänderung der Zelle über den Federweg hergestellt werden. Da die Federraten von der Herstellerangabe geringfügig abweichen, soll neben der Kraft- eine Weg-Kalibrierung für jeden Messschlitten durchgeführt werden. Die in der vorliegenden Dissertation angewandte Kalibrierroutine ist dabei stark an das Ablaufprofil C der deutschen Akkreditierungsstelle [DAk10] angelehnt. Die Vorgehensweise und Ergebnisse sind im Folgenden aufgezeigt.

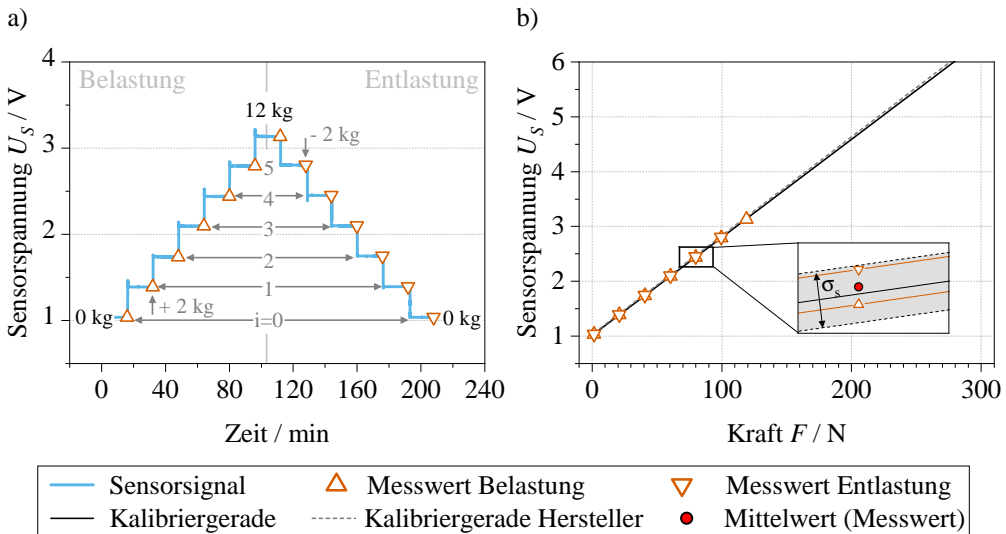


Abbildung 4.17: Kalibrierung für die Kraftmessung. In a) ist das Sensorsignal (blaue Linie) während einer definierten Be- und Entlastung dargestellt. In orangenen Dreiecken sind die Messwerte gekennzeichnet, welche zur Kalibrierung herangezogen werden. In b) sind die Messwerte über die Kraft (orangene Dreiecke) für den Be- und Entlastungsfall aufgetragen. Die daraus resultierende Kalibriergerade ist als schwarz durchgezogene und die vom Hersteller angegebene als grau gestrichelte Linie eingezeichnet.

Kraft

Der Hersteller gibt für seinen Sensor eine lineare Beziehung zwischen dem elektrischen Messsignal U_S und der Krafteinwirkung F an. Um diese Beziehung für die gesamte Messkette möglichst genau zu bestimmen, muss der Messaufbau aus Abbildung 4.13 entsprechend modifiziert werden. Als Prüfling bzw. Zelldummy kommt eine 3 mm-Dicke Aluminiumplatte zum Einsatz. Im Gegensatz zur Pouchzelle, die eine Dicke von 3,7 mm aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Aluminiumplatte bei Krafteinwirkung nicht verformt und somit die Kalibrierung nicht beeinflusst. Des Weiteren werden Feder und Stellschraube durch eine passende Metallstange ersetzt, welche nach dem Einsetzen auf dem Kegel sitzt. Eine Krafteinwirkung über die Metallstange wird somit direkt und ungedämpft auf den Sensor weitergegeben. Die Metallstange ragt oberhalb aus dem Aufbau heraus und ermöglicht somit das Einsetzen und Stapeln von definierten Gewichten. Dafür wurden zylindrische Scheiben mit passender Mittenbohrung aus Messing mit einem Gewicht von je 2000 g mit einer Ungenauigkeit von (± 1 g) hergestellt. Eine tellerförmige Auflagefläche an der Stangenunterseite stellt dabei sicher, dass die Gewichte nicht auf der Messbrücke aufliegen. Durch das Stapeln der Messingscheiben befindet sich der Schwerpunkt bei diesem Aufbau deutlich oberhalb des geometrischen Mittelpunkts. Kleinste Asymmetrien im Stapelaufbau verringern dabei die Standsicherheit und führen so zu einer Kippkraft. In diesem Fall ist eine korrekte Kalibrierung nicht mehr möglich, da eine undefinierte Gewichtskraft am Sensor anliegt. Die Kalibrierung wird daher nur bis zu einer

Gewichtskraft von 12 kg durchgeführt, was einer Anzahl von 6 Gewichten entspricht. Bei einer Erd- bzw. Fallbeschleunigung von 9,81 N/kg kann somit von einer maximalen Gesamtbelastung von 117,72 N ausgegangen werden.

In Abbildung 4.17 a) ist das Sensor- bzw. Messsignal U_S in blau über die gesamte Kalibrier-routine dargestellt. Jede Stufe i entspricht dabei einer Gewichtserhöhung bei Belastung und einer Gewichtsreduzierung bei Entlastung um jeweils 2000 g (19,62 N). In Stufe 0 sind keine Gewichte aufgesetzt. Das Eigengewicht der Messingstange von 156,1 g muss in der Kalibrierung jedoch berücksichtigt werden, weshalb dieser Zustand als quasi-lastfreier Fall U_0 definiert ist. Die Zeitspanne einer Stufe nach Be- bzw. Entlastung beträgt 16 Minuten. Dies soll ein Einschwingen der Messkette ermöglichen bevor ein Messwert erfasst wird. Um den Einfluss von Signalrauschen auf einen diskreten Messwert (orangene Dreieck) zu minimieren, wird eine Mittlung der letzten 60 Sekunden durchgeführt. Dies entspricht bei einer Abtastrate von 1 Hz genau 60 Werte. Die Entlastung wird dabei analog zur Belastung durchgeführt, indem stufenweise das Gewicht wieder reduziert wird. In Abbildung 4.17 b) sind die ermittelten Messwerte für die Be- und Entlastung bei der entsprechenden Kraft dargestellt. Die Kalibriergerade wird letztendlich an den arithmetischen Mittelwert (rot gefüllter Kreis) zwischen der Be- und Entlastung mittels CNLS-Fit angepasst (schwarze Linie),

$$U_S(F) = m_F \cdot F + b \quad (4.7)$$

wobei m_F der Steigung und b der Verschiebung entspricht. Zum Vergleich ist zusätzlich die Kalibriergerade für den Kraftsensor vom Hersteller mit eingezeichnet (grau gestrichelt). Die gute Übereinstimmung zwischen Herstellerangabe und Kalibrierung zeigt den geringen Einfluss der Messkette auf den Kraftsensor, sodass eine Extrapolation der Kalibrierung unter der Annahme der Richtigkeit ohne weiteres durchgeführt werden kann.

Standardabweichung der Stichprobe Die Standardabweichung der Stichprobe σ_s ist die Schätzung der Streuung der Messwerte x um einen Erwartungswert \bar{x} .

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.8)$$

Aus der durchgeführten Kalibrierroutine kann nun aus zwei Stichproben ($n = 2$) die erwartete Standardabweichung wie folgt berechnet werden, wobei i der jeweiligen Gewichtsstufe entspricht.

$$\sigma_{s,i} = \sqrt{(U_{\Delta,i} - U_{kalib,i})^2 + (U_{\nabla,i} - U_{kalib,i})^2} \quad (4.9)$$

Genauigkeit Mittels Standardabweichung kann nun die Messgenauigkeit definiert werden. Die Genauigkeit gibt dabei an, wie weit das Messergebnis vom korrekten Wert in diesem Fall von der Kalibrierung abweicht. Um die maximale Messgenauigkeit zu bestimmen, wird dazu die größte Standardabweichung aus Gleichung 4.9 herangezogen und durch die Steigung m_F dividiert.

$$G = \frac{\max(\sigma_{s,i})}{m_F} \quad (4.10)$$

Auflösung Die Auflösung beschreibt die kleinst mögliche Änderung der Messgröße, die ein Sensor noch zuverlässig messen kann. Für qualitative Messungen ist die Auflösung daher wesentlich. Neben der Sensorauflösung ist zudem die Auflösung des Messgerätes entscheidend, mit welchem das Sensorsignal letztendlich erfasst wird. Zur Bestimmung der Auflösung wurde das Zeitsignal im lastfreien Fall für 60 Sekunden betrachtet. Über die größte Abweichung vom Mittelwert (Rauschamplitude) kann schließlich die Auflösung für den Aufbau definiert werden.

Präzision Die Wiederholpräzision b' ist ein Maß zur Beurteilung der Streubreite der erhaltenen Werte. Zur Bestimmung der Präzision wird die Streuung im unbelasteten Fall ($i=0$) betrachtet. In diesem Zustand können Einflüsse durch Asymmetrien im Stapelaufbau ausgeschlossen werden, welche zu Querkraften führen. Die Messpräzision kann schließlich über die Differenz der gemessenen Sensorspannung im unbelasteten Fall ($i=0$) zu Beginn der Kalibrierung ($t=0$ min) und am Ende der Kalibrierung zum Zeitpunkt ($t=208$ min) ermittelt werden. Über die Steigung der Kalibriergeraden kann letztendlich die Präzision in Newton angegeben werden.

$$b' = \frac{U_{\Delta,0} - U_{\nabla,0}}{m_F} \quad (4.11)$$

In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der Kalibrierung für die vier Aufbauten P1 bis P4 gelistet, unter Angabe der Genauigkeit, Auflösung und Präzision.

Tabelle 4.5: Kraftkalibrierung für die vier Aufbauten (P1-P4) unter Angabe der Genauigkeit, Auflösung und Präzision.

Aufbau	Kalibriergerade	Genauigkeit	Auflösung	Präzision
P1	$U_1(F) = 17,87 \frac{mV}{N} \cdot F + 1,0141V$	$\pm 1,2 \text{ N}$	$< 0,01 \text{ N}$	$< 0,09 \text{ N}$
P2	$U_2(F) = 17,28 \frac{mV}{N} \cdot F + 1,0229V$	$\pm 3,0 \text{ N}$	$< 0,01 \text{ N}$	$< 0,08 \text{ N}$
P3	$U_3(F) = 17,71 \frac{mV}{N} \cdot F + 0,7052V$	$\pm 2,2 \text{ N}$	$< 0,01 \text{ N}$	$< 0,15 \text{ N}$
P4	$U_4(F) = 17,59 \frac{mV}{N} \cdot F + 1,0107V$	$\pm 1,2 \text{ N}$	$< 0,01 \text{ N}$	$< 0,03 \text{ N}$

Weg

Um die Beziehung zwischen Messsignal und Weg herzustellen, ist eine zusätzliche Kalibrierung nötig. Für die Wegkalibrierung wird der original Messaufbau mit Präzisionsfeder und Stellschraube verwendet, siehe Abbildung 4.13. Als Prüfling kommt auch hier eine 3 mm Dicke Aluminiumplatte zum Einsatz. In diesem Fall ist sichergestellt, dass eine Wegänderung im Aufbau ausschließlich über die Stauchung und Entspannung der Feder entsteht. Das Feingewinde der Stellschraube ist mit einer Steigung von 0,5 mm geschnitten, sodass ein Eindrehen um 360° entsprechend zu einer Stauchung der Feder um $500 \mu\text{m}$ führt. Einkerbungen an der Stellschraube und Messbrücke helfen dabei, eine definierte Umdrehung durchzuführen. Die Kalibrierung wird auch hier durchgeführt, sowohl für den Be- als auch Entlastungsfall. Um sicherzustellen, dass die Feder vollständig eingeschwungen ist, wird eine Stufe für 21 Minuten gehalten. Der Messwert je Stufe (orangene Dreiecke) ergibt sich aus dem Mittelwert der letzte 60 Werten (60 Sekunden). Die vollständige Wegkalibrierung ist in 4.18 a) gezeigt. Zum Zeitpunkt $t=0$ wird angenommen, dass noch keine Belastung und somit keine Stauchung der Feder stattgefunden hat. Zum Einstellen dieses Zustands muss die Stellschraube soweit eingedreht werden, bis eine Änderung des Messsignals sichtbar wird. Eine Justierung dieser Art ist jedoch sehr sensitiv, was letztendlich zu einer geringen Unsicherheit des Startwerts führt. Nach einem maximalen Weg von 3 mm wird stufenweise die Entlastung mit selbiger Schrittweite durchgeführt. In Abbildung 4.18 b) sind die gemittelten Messwerte (orange Dreiecke) der Be- und Entlastung über den Federweg aufgetragen. Die lineare Abhängigkeit zwischen dem Federweg s und der Sensorspannung U_S kann nun mit folgender Kalibriergerade beschrieben werden:

$$U_S(s) = m_s \cdot s + b \quad (4.12)$$

Die Steigung m_s sowie die Verschiebung b wird auch hier über eine CNLS-Fitmethode in Matlab ermittelt, siehe Kalibriergerade (schwarze Linie). Die ermittelte Standardabweichung ist mit $197 \mu\text{m}$ für $s = 0$ etwa sechsmal so groß als die durchschnittliche Standardabweichung in den weiteren Stufen ($33 \mu\text{m}$). In diesem Fall muss davon ausgegangen werden, dass der Nullpunkt aufgrund der groben Anfangsjustierung fehlerhaft eingestellt ist. Für eine qualitative Messung der Zellausdehnung ist jedoch die Steigung m_s bzw. das Änderungsverhältnis zwischen

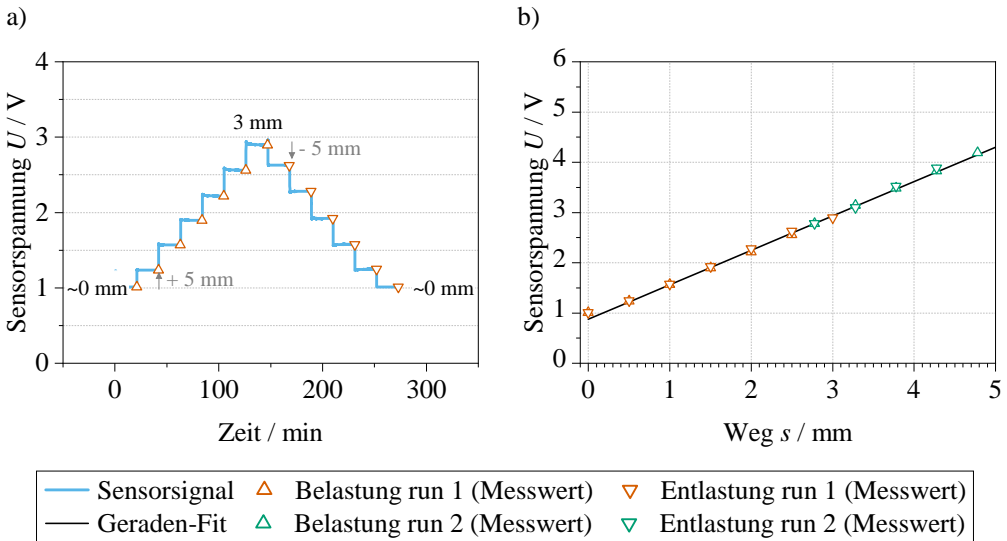


Abbildung 4.18: Kalibrierung für die Wegmessung unter Einsatz der Präzisionsfeder vom Typ VD-262C der Firma Gutekunst Federn. In a) ist das Sensorsignal (blaue Linie) während einer definierten Be- und Entlastung dargestellt. In orangenen Dreiecken sind die Messwerte gekennzeichnet, welche zur Kalibrierung herangezogen wurden. In b) sind die Messwerte über die Kraft (orangene Dreiecke) für den Be- und Entlastungsfall sowie die Kalibriergerade (schwarze Gerade) über den Weg eingezeichnet.

Sensorsignal und Weg relevant, sodass zur Kalibrierung der fehlerhafte Anfangswert nicht berücksichtigt wird. Um die Validität der ermittelten Steigung zu prüfen, wird ein zweiter und verkürzter Durchlauf der Kalibrieroutine (grüne Dreiecke) durchgeführt. Dazu wird in einem ersten Schritt über eine Be- und Entlastung analog zur vorigen Routine, also mit einer Schrittweite von $500\text{ }\mu\text{m}$ durchgeführt. Über die bereits ermittelte Kalibriergerade wird der entsprechende Weg s bestimmt, sodass die Messpunkte letztendlich in das Diagramm mit aufgenommen und mit der Kalibriergerade verglichen werden können. Da die Messwerte aus dem zweiten Durchgang innerhalb der Standardabweichung der Kalibrierung liegen, kann die ermittelte Steigung als gültig angesehen werden. Weiter gilt aufgrund der Proportionalität zwischen Kraft und Weg folgendes Verhältnis:

$$\text{Ratio} = \frac{m_F}{m_s} \quad (4.13)$$

sodass ohne weiteres zwischen beiden Größen umgerechnet werden kann. Die Auflösung sowie die Präzision der Wegmessung können somit für jeden Aufbau aus den bereits bestimmten Größen der Kraftkalibrierung berechnet werden, siehe Tabelle 4.6. Auf eine Angabe zur absoluten Genauigkeit der Wegmessung wird dabei verzichtet, da mit diesem Aufbau eine Volumenänderung der Zelle Δs bestimmt werden soll. In diesem Fall entspricht die Präzision dem Maß der Genauigkeit.

Tabelle 4.6: Wegkalibrierung für die vier Aufbauten (P1-P4) bei Verwendung der Präzisionsfeder vom Typ VD-262C (für Kräfte bis 138,69 N). Genauigkeit, Auflösung und Präzision sind über das Proportionalitätsverhältnis und den Werten der Kraftkalibrierung berechnet. *P3 ist zusätzlich für die Verwendung der Präzisionsfeder vom Typ VD-263B kalibriert (für Kräfte bis 268,34 N).

Aufbau	Kalibriergerade	Verhältnis	Auflösung	Präzision
P1	$U_1(s) = 684,5 \frac{mV}{mm} \cdot s + 0,8775 V$	$26,11 \frac{\mu m}{N}$	$<0,3 \mu m$	$2,3 \mu m$
P2	$U_2(s) = 742,8 \frac{mV}{mm} \cdot s + 0,6974 V$	$23,26 \frac{\mu m}{N}$	$<0,3 \mu m$	$1,9 \mu m$
P3	$U_3(s) = 748,6 \frac{mV}{mm} \cdot s + 0,7029 V$	$23,66 \frac{\mu m}{N}$	$<0,3 \mu m$	$3,5 \mu m$
P4	$U_4(s) = 670,1 \frac{mV}{mm} \cdot s + 0,8168 V$	$26,25 \frac{\mu m}{N}$	$<0,3 \mu m$	$0,8 \mu m$
*P3	$U_3(s) = 920,7 \frac{mV}{mm} \cdot s + 1,5089 V$	$19,24 \frac{\mu m}{N}$	$<0,3 \mu m$	$2,9 \mu m$

5. Voruntersuchungen

Im ersten Teil dieses Kapitels wird die zu untersuchende kommerzielle Pouchzelle im Neuzustand mittels Kennlinien- und Widerstandsanalyse charakterisiert. Dies erfolgte für die kommerzielle Kokam Pouchzelle bereits ausführlich in der Dissertation Weiss [Wei19], welche die Grundlage dieser Untersuchung bildet. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich jedoch um eine neue Zellcharge, weshalb für diese eine erneute und verkürzte Grundcharakterisierung durchgeführt wird. Weiter findet in der vorliegenden Arbeit die Impedanzanalyse bei einem Ladezustand von 50 % statt, welcher in [Wei19] nicht betrachtet wurde. Die gewonnenen Erkenntnisse bilden die Grundlage für den Ergebnisteil.

Im weiteren Verlauf der Voruntersuchungen wird der Vollzellaufbau mit Originalseparator und Ringreferenz auf Stabilität überprüft, eine geeignete Formierungsroutine entworfen und im Anschluss validiert. Zur simulativen Bestimmung der Betriebsgrenzen wird dieser Aufbau im Ergebnisteil für die Parametrierung des Anodenmodells benötigt.

Im letzten Teil der Voruntersuchungen wird der mechanische Aufbau zur Bestimmung der Zellausdehnung im Betrieb auf Funktionalität geprüft. Weiter findet eine Plausibilitätsprüfung der gemessenen Zellausdehnung und eine Analyse des Messsignals statt. Im Ergebnisteil wird dieser Aufbau eingesetzt, um den Einfluss einer Vorspannkraft auf die ermittelten Betriebsgrenzen zu untersuchen.

5.1. Grundcharakterisierung Kokam Pouchzelle

Die Grundcharakterisierung der kommerziellen Pouchzelle dient im Ergebnisteil als Referenz, um den Einfluss von Lithium-Plating auf die Zellalterung zu untersuchen. Für eine korrekte Interpretation muss zu Beginn ein einheitlicher Neu- bzw. BoL-Zustand (engl. begin of life) vorliegen. Bei einer kommerziell erhältlichen Zelle wird eine Formierung bereits vom Hersteller durchgeführt, um die SEI an der Anode vollständig auszubilden. Über den allgemeinen Zustand der Zellen gibt es vom Hersteller bzw. Händler jedoch keine Auskunft. Umgebungstemperatur oder Ladezustand der Zellen haben indessen einen entscheidenden Einfluss auf die kalendarische Alterung und somit auf den allgemeinen Zellzustand [Vet05, Sto19]. Nach einer längeren Lagerung formiert sich die SEI der Anode zudem erneut, was zu einer merklichen Abnahme des Zellwiderstands führt [Wei19]. Um einen untereinander vergleichbaren BoL-Zustand zu erreichen, werden daher alle Zellen vor ihrem Einsatz einer Nachformierung unterzogen.

5.1.1. Nachformierung

Eine moderate Lade- bzw. Entladerate während der Nachformierung soll eine Degradation der Zelle vermeiden. Entsprechend werden die Raten jeweils auf die Hälfte des maximal zulässigen Stroms gesetzt. Zwischen einem Lade- und Entladevorgang wird jeweils eine Ruhephase von 15 min durchgeführt. Der vollständige Formierungszyklus ist in Tabelle 5.1 aufgelistet. Eine sinnvolle Zyklenzahl wird an zwei Zellen bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C ermittelt. Nach jeweils 5 Zyklen wird dabei ein Impedanzspektrum bei einem mittleren SoC von 50 % aufgenommen. Der Ladezustand wird über die Ladungsmenge eingestellt, bezogen auf die Nennkapazität. Die Parameter der EIS-Messung wie Anregungsamplitude, Anzahl an Frequenzen und Perioden sind im folgenden aufgeführt und mittels LinKK-Residuen validiert.

Tabelle 5.1: Parameter eines Zyklus für die Nachformierung der kommerziellen Pouchzelle (PZ).

Schritt	Parameter	Abbruchkriterium
CC-Laden	$I = C/2$	$U_{Zelle} \geq 4,20 \text{ V}$
CV-Laden	$U_{Zelle} = 4,20 \text{ V}$	$I \leq C/10$
OCV	$I = 0$	$t \geq 15 \text{ min}$
CC-Entladen	$I = 1 \text{ C}$	$U_{Zelle} \leq 2,70 \text{ V}$
OCV	$I = 0$	$t \geq 15 \text{ min}$

EIS-Einstellungen Die Frequenzpunkte einer EIS-Messung sind in der vorliegenden Arbeit logarithmisch zwischen 100 kHz und 10 mHz mit einer Anzahl von 13 Frequenzen pro Dekade verteilt. Die sinusförmige Anregung findet galvanostatisch mit einer Amplitude von 100 mA für Frequenzen >1 Hz statt. Für Frequenzen <1 Hz wird die Anregungsamplitude hingegen auf 50 mA reduziert, um weiterhin eine Auslenkung aus dem Arbeitspunkt vernachlässigen zu können. Die Anzahl an Perioden pro Frequenz stellt dabei einen Kompromiss zwischen Messdatenqualität und Messdauer dar. Für Frequenzen >10 Hz wird daher die Periodenanzahl auf 100 gesetzt, während für geringere Frequenzen die Periodenzahl auf 20 reduziert wird. Für Frequenzen <100 mHz wird die Anzahl nochmals verringert, sodass im kleinsten Frequenzbereich 5 Perioden pro Frequenz durchgeführt werden. Mit diesen Einstellungen beträgt die Dauer einer EIS-Messung 2 Stunden und 28 Minuten, was als angemessen betrachtet werden kann. Eine OCV-Phase von 5 Stunden (großzügig gewählt) vor einer EIS-Messung garantiert letztendlich, dass sich die Zelle nach einer Temperatur- oder SoC-Einstellung in einem stationären Zustand befindet. Zur Überprüfung der EIS-Parameter wird die Kramers-Kronig-Beziehung nach Unterabschnitt 2.2.4 herangezogen. In Abbildung 5.1 a) ist das gemessene Impedanzspektrum der kommerziellen Pouchzelle bei den genannten Einstellungen gezeigt (grün). Die Abweichungen zwischen Messung und LinKK-Fit (rot) sind als KK-Residuen in b) für den Realteil (blau) und Imaginärteil (rot) gezeigt. Das Rauschen der Residuen um 0 %, ohne dabei eine systematische Änderung aufzuweisen, zeigt die Gültigkeit der EIS-Parameter für die untersuchte Zelle. Diese

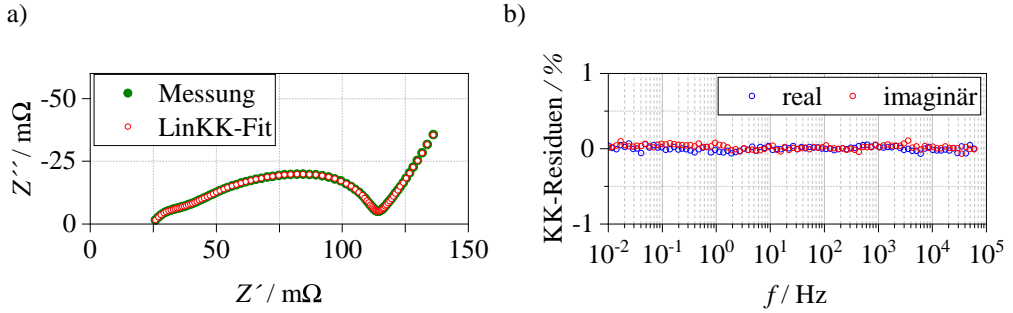


Abbildung 5.1: Kramers-Kronig-Residuen: a) Impedanzspektrum aufgenommen bei einem SoC von 50 % und einer Umgebungstemperatur von 25 °C (grüne Punkte) und der durchgeführte LinKK-Fit (rote Kreise). In b) sind die Residuen zwischen Messung und LinKK-Fit für den Real- (blau) und für den Imaginärteil (rot) über die Frequenz aufgetragen.

Einstellungen gelten in der vorliegenden Dissertation für alle durchgeführten EIS-Messungen bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C.

Widerstandsänderung während der Nachformierung In Abbildung 5.2 a) ist das Impedanzspektrum nach 0 Zyklen (hellgrüne Rhombus) und nach 50 Formierungszyklen (dunkelgrüne Kreise) repräsentativ von einer Zelle gezeigt. Als Messgröße und zur Einschätzung des Formierungsprozesses wird der reale Widerstandsanteil bei 0,565 Hz, kurz $R_{0,5Hz}$, herangezogen. Dieser ergibt sich aus der Summe des ohmschen Widerstands R_0 und dem Polarisationsanteil $R_{pol'}$ und kann ohne weiteres direkt aus dem Nyquist-Diagramm abgelesen werden.

$$R_{0,5Hz} = R_0 + R_{pol'} \quad (5.1)$$

In Abbildung 5.2 b) ist der Mittelwert von $R_{0,5Hz}$ für beide Zellen über die Zyklenzahl gezeigt. Die geringe Abweichung zwischen den Zellen zeigt die gute Reproduzierbarkeit des Einschwingverhaltens während der Nachformierung und ist mit einem Fehlerbalken dargestellt. $R_{0,5Hz}$ sinkt nach den ersten 5 Zyklen um 10 % und konvergiert für beide Zelle nach 50 Zyklen gegen 113,7 mΩ, weshalb die Nachformierung zu diesem Zeitpunkt als abgeschlossen betrachtet werden kann. Die Impedanzspektren in Abbildung 5.2 a) zeigen, dass R_0 konstant bleibt, während sich $R_{pol'}$ verringert. Dieser Anteil setzt sich aus den Widerständen der beiden Ladungstransferprozesse und dem Durchtrittswiderstand der anodenseitigen SEI-Schicht zusammen. Auf Basis dieser Erkenntnisse wird in der vorliegenden Dissertation jede Zelle vor ihrem Einsatz einer Nachformierung mit 50 Zyklen bei 25 °C unterzogen. Der durch die Neubzw. Umformierung der SEI entstandene Kapazitätsverlust von 1,3 % (7,64 mAh) wird dabei toleriert. Zum Vergleich in [Wei19] mussten die Kokam Pouchzellen (gleicher Zelltyp andere Charge) 100-mal zyklisiert werden, um die Nachformierung der SEI-Schicht abzuschließen.

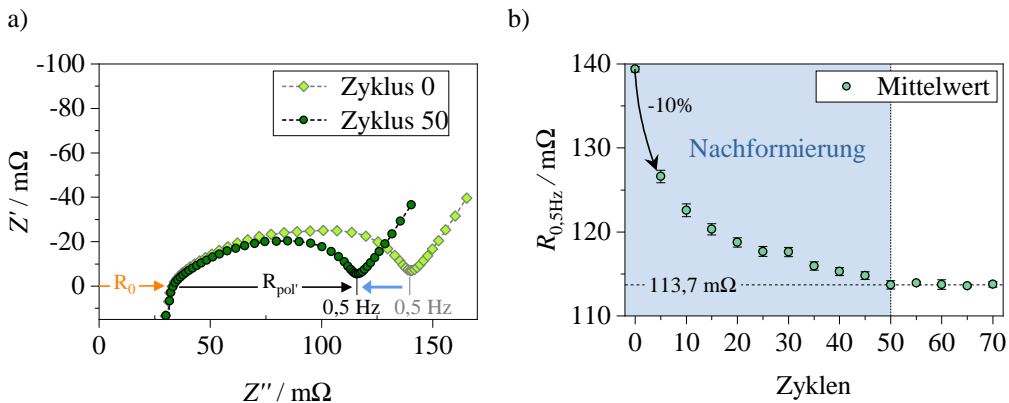


Abbildung 5.2: Veränderung des Zellwiderstands über die Nachformierung, gemessen bei einem SoC von 50 % und einer Umgebungstemperatur von 25 °C. In a) ist das Impedanzspektrum einer kommerziellen Zelle zum Zyklus 0 (hell grün) und nach 50 Zyklen (dunkel grün) gezeigt. In b) ist die Entwicklung des realen Widerstands $R_{0,5Hz}$ gemessen bei einer Anregungsfrequenz von 0,565 Hz von zwei Zellen gezeigt. Der Fehlerbalken entspricht der Abweichung von zwei Zellen.

5.1.2. Kennlinien

OCV-Kennlinie

Die OCV-Kennlinien sind für 10 Zellen bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C in Abbildung 5.3 gezeigt. In a) sind diese über die Entlademenge aufgetragen. Da im quasi-stationären Zustand (C/40-Entladung) Verluste und somit Überspannungen vernachlässigt werden können, wird die untere Spannungsgrenze von 2,7 V folglich nur aufgrund der begrenzten Kapazität erreicht. Die hier erreichte Entlademenge entspricht somit der tatsächlichen Zellkapazität im Anschluss der Nachformierung im BoL-Zustand. Der arithmetische Mittelwert beträgt in diesem Fall 585,9 mAh und liegt um knapp 5 % über der Nennkapazität. Die geringe Standardabweichung der Zellen untereinander mit 0,93 mAh (0,16 %) zeigt die gute Reproduzierbarkeit der kommerziellen Pouchzelle im Hinblick auf die Zellkapazität.

Das Auftragen der OCV-Kennlinien, normiert auf die jeweilige Zellkapazität, spricht dem SoC, ermöglicht es, die Kennliniencharakteristik der einzelnen Zellen mit einander zu vergleichen, siehe Abbildung 5.3 b). Da die Charakteristik ausschließlich von den verwendeten Elektrodenmaterialien abhängt, liegen die Kennlinien der Zellen reproduzierbar übereinander. Nichtsdestotrotz, führen Alterungseffekte über die Lebensdauer zu einem Verschieben der Elektrodenpotentiale gegeneinander, was eine veränderte Kennliniencharakteristik zur Folge hat. Die geringe Streuung der Zellkapazität und die gute Übereinstimmung der Kennliniencharakteristik zeigen, dass sich die Zellen zu Beginn (BoL-Zustand) in einem absolut vergleichbaren SoH (engl. state of health) befinden.

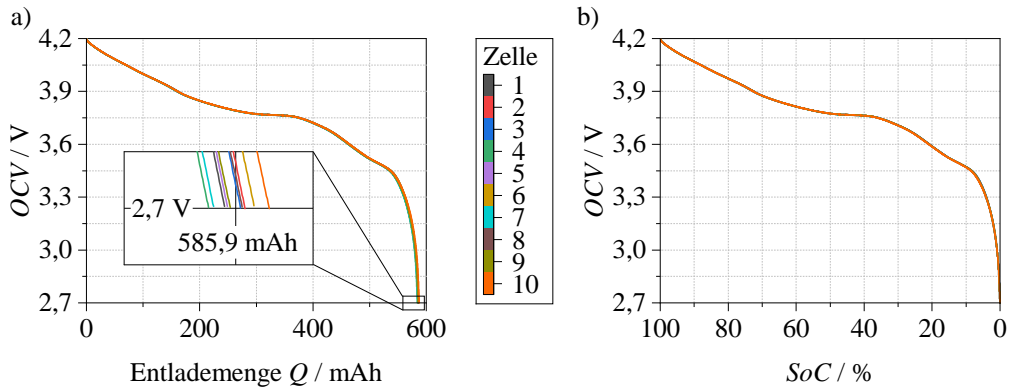


Abbildung 5.3: OCV-Kennlinie von zehn kommerziellen Pouchzellen, aufgenommen bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C. In a) sind die OCV-Kennlinien über die Entlademenge und in b) normiert über den Ladezustand SoC aufgetragen.

C-Raten

Das Kennlinienverhalten für eine C-Ratenvariation wurde bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C für den Lade- und Entladefall durchgeführt. Ein Ladeschritt beginnt bei einem SoC von 0 % und ein Entladeschritt entsprechend bei einem SoC von 100 %. An der unteren bzw. oberen Spannungsgrenze wurde eine CV-Phase bis $I < C/40$ durchgeführt.

In Abbildung 5.4 ist die Zellspannung der Pouchzelle für die Variation der a) Laderate und b) Entladerate gezeigt. Unter Last kommt es zu Überspannungen d.h. im Ladefall zu einer Erhöhung und im Entladefall zu einer Reduzierung der Zellspannung gegenüber der OCV-Kennlinie. Dies führt zwangsläufig auch zu einem frühzeitigen Erreichen der Spannungsgrenzen, was eine Verringerung der nutzbaren Zellkapazität mit sich bringt. Dieser Effekt wird durch höhere C-Raten verstärkt und kann im Ragone-Diagramm durch eine Abnahme der Energie festgestellt werden, siehe Abbildung 5.4 c). Während für Laderaten kleiner $C/2$ die vom Hersteller angegebene Nennkapazität C_N von 560 mAh noch in die Zelle eingebracht werden kann, muss für höhere Laderaten bereits eine CV-Phase an der oberen Spannungsgrenze angefügt werden, um die fehlende Lademenge zu ergänzen. Bei der vom Hersteller angegebenen maximal zulässigen Laderate von 1 C wird die obere Spannungsgrenze bereits nach 87 % und bei einer Laderate von 3 C letztendlich nach 54 % der Nennkapazität erreicht. Hingegen kann im Entladevorgang der Zelle mit einer C-Rate von 1 C noch 100 % der Nennkapazität entnommen werden. Eine signifikante Abnahme der entnehmbaren Kapazität findet hier erst ab einer Entladerate von 2 C statt. In diesem Fall können noch 90 % und bei 3 C schließlich 70 % der Nennkapazität aus der Zelle entnommen werden.

Weiter ist zuerkennen, dass sich sowohl beim Laden als auch beim Entladen bei höherer Stromrate die Kennliniencharakteristik deutlich verändert. Dies kann auf eine inhomogene Ladung bzw. Entladung der einzelnen Partikel in den porösen Elektroden zurückgeführt werden. Aufgrund des kürzeren ionischen Pfads nehmen im Betrieb separatornahe Partikel deutlich früher

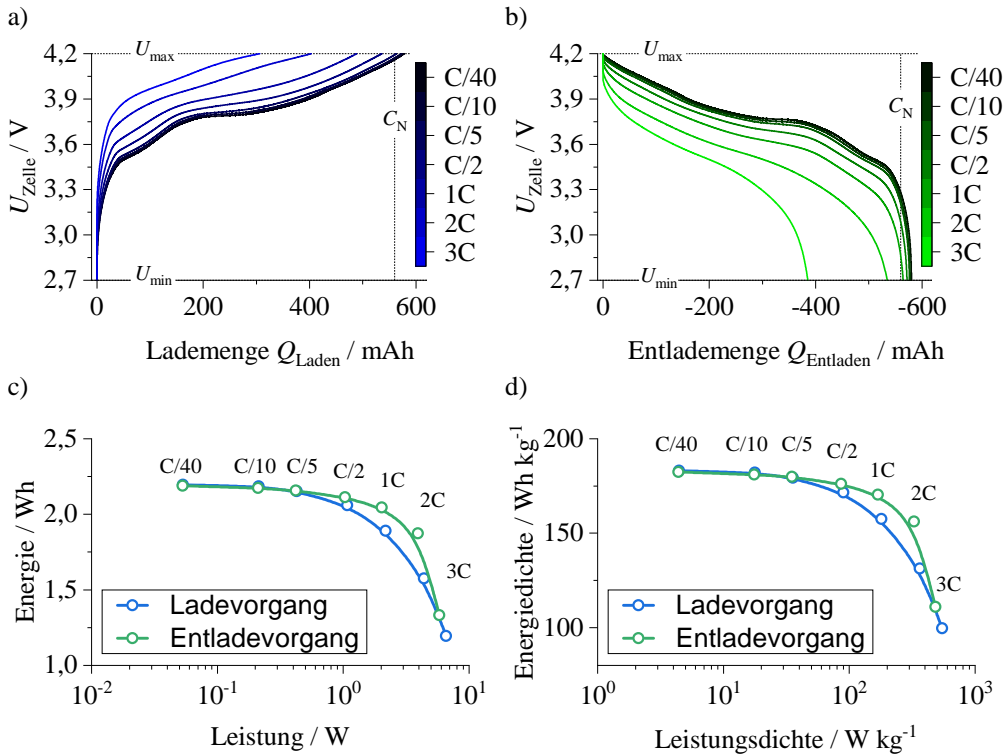


Abbildung 5.4: C-Ratenvariation der kommerziellen Pouchzelle bei 25 °C. In a) ist die Ladevariation (blauer Farbverlauf) und in b) die Entladevariation (grüner Farbverlauf) gezeigt. In einem Ragone-Diagramm ist in c) die Energie über die Leistung und in d) die Energiedichte über die Leistungsdichte für den Lade- (blau) sowie Entladevorgang (grün) dargestellt.

an den Reaktionen teil als ableiternahe. Diese inhomogene Ladungsmengenverteilung innerhalb einer Elektrode nimmt für höhere C-Raten zu und führt in der globalen Zellspannung zu einem „Verwaschen“ der charakteristischen Potentialstufen. Des Weiteren kommt es bei hohen Stromraten zu einer Elektrolytverarmung in der porösen Elektrodenstruktur. Dieser nichtlineare Effekt führt letztendlich zu einem drastischen Einbruch der nutzbaren Kapazität und somit zu einem Abknicken der Energie im Ragone-Diagramm. Weiter kann festgestellt werden, dass im Ragone-Diagramm die eingebrachte Energie (blau) ab einer C-Rate von C/2 immer unterhalb der entnommenen Energie (grün) liegt. In d) ist zusätzlich das Ragone-Diagramm der gravimetrischen Energiedichte über der Leistungsdichte gezeigt. Diese Darstellung ermöglicht einen Vergleich von Zellen mit unterschiedlichen Nennkapazitäten und Bauformen und gibt somit eine bessere Einordnung der untersuchten Zelle in den aktuellen Stand der Technik.

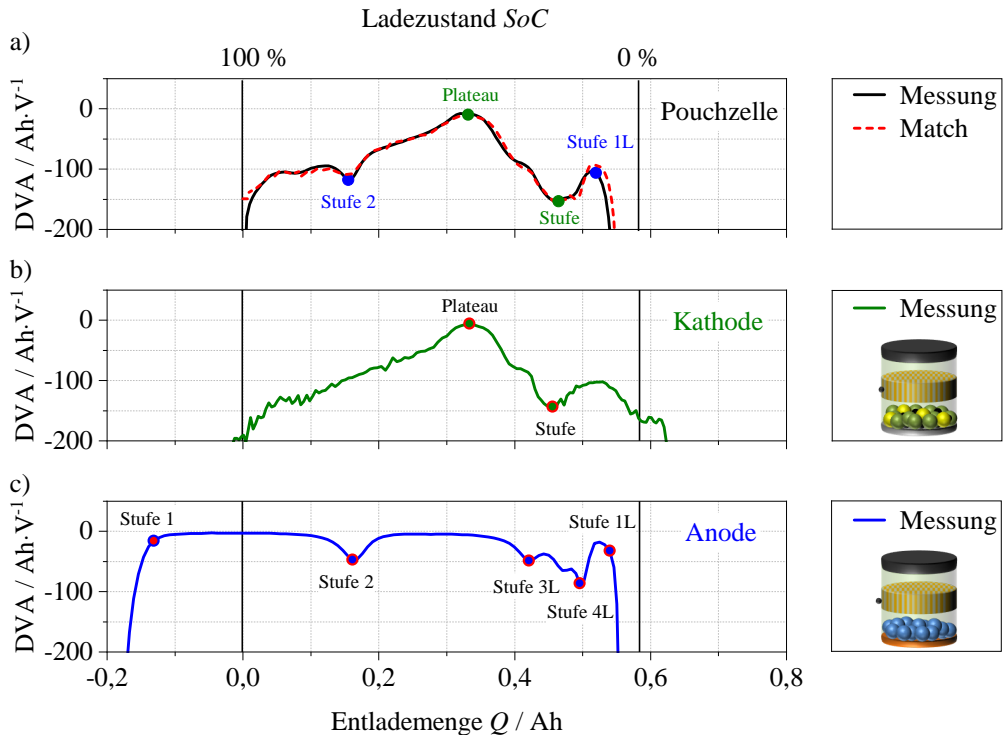


Abbildung 5.5: DVA-Matching einer C/40 Entladung bei einer Temperatur von 25°C. a) gemessene DVA der Vollzelle (schwarz) und die Differenz (Match) der Kathoden und Anoden DVA (rot gestrichelt). b) gemessene DVA der Kathode (grün). c) gemessene DVA der Anode (blau).

Kennlinienanalyse

Der Potentialbereich einer Elektrode wird in kommerziellen Zellen nicht vollständig ausgenutzt, damit die Elektrodenkapazität auch bei Degradation nicht limitierend für die Lebensdauer der Zelle ist. Die Potentiallage der beiden Elektroden zueinander bestimmt dabei, welcher Potentialbereich im Vollzellbetrieb aktiv und welcher inaktiv bleibt. Um die Potentiallage der beiden Elektroden im BoL-Zustand zu bestimmen wird im Folgenden die am IAM-WET entwickelte Kennlinienanalyse angewandt.

Dazu wird die DVA sowohl von der kommerziellen Pouchzelle als auch von den beiden Elektroden getrennt betrachtet, siehe Abbildung 5.5. Die DVA wird jeweils aus der gemessenen OCV (C/40-Entladung) abgeleitet und entspricht gerade der differentiellen Spannung nach der Ladung, siehe Grundlagen Unterabschnitt 2.2.1. In dieser Darstellung lassen sich charakteristische Merkmale, wie Stufen und Plateaus im Potentialverlauf, besser auflösen und erlauben somit eine korrekte Streckung, Stauchung und Verschiebung der aufgenommenen Elektrodenkennlinien. In a) ist die DVA der gemessenen OCV-Kennlinie der Kokam Pouchzelle (schwarz) bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C gezeigt. In b) ist die DVA der gemessenen Kathoden OCP

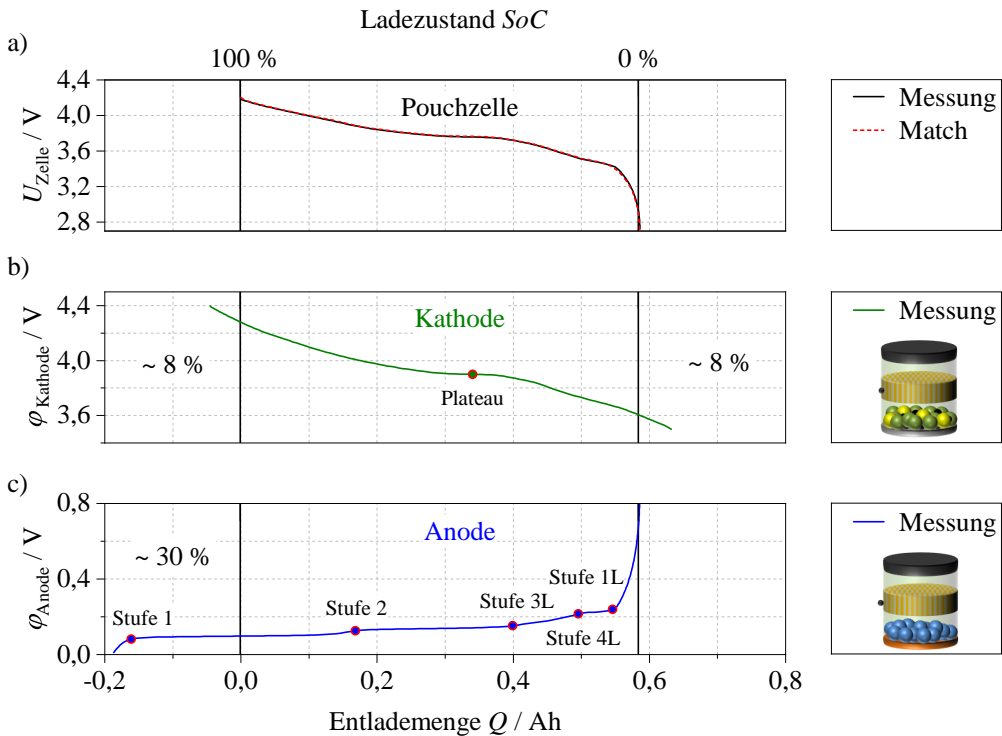
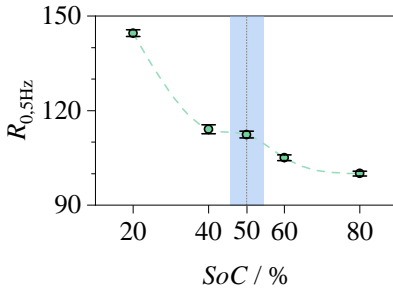


Abbildung 5.6: Kennlinien-Matching einer C/40 Entladung bei einer Temperatur von 25 °C. a) gemessene Kennlinie der Vollzelle (schwarz) und die Differenz (Match) der Kathoden und Anoden Kennlinie (rot gestrichelt). b) gemessene Kennlinie der Kathode (grün). c) gemessene Kennlinie der Anode (blau).

(grün) und in c) die Anoden OCP (blau) gegenüber Lithium bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C dargestellt. Die DVA der Pouchzelle zeigt dabei vier charakteristische Merkmale, welche eindeutig den einzelnen Elektroden zugeordnet werden können. Die gemessenen Elektrodenpotentiale werden nun so gestreckt, gestaucht und gegeneinander verschoben, sodass ihre charakteristischen Merkmale mit der DVA der Kokam Pouchzelle bestmöglich übereinstimmen „Matching“ (rot gestrichelt).

Die gute Übereinstimmung zwischen gemessener Kennlinie (schwarz) und dem Match (rot gestrichelt) ist in Abbildung 5.6 a) gezeigt. Die beiden Elektrodenpotentiale deren Differenz gerade das Match ergeben sind entsprechend in b) für die Kathode und c) Anode dargestellt. Die Kennlinien zeigen nun eindeutig, welcher Potentialbereich der Elektroden in der Kokam Pouchzelle aktiv ist und welcher ungenutzt bleibt. Das angepasste Kathodenpotential in b) zeigt, dass innerhalb der Betriebsgrenzen der Zelle im vollgeladenen (100 %) und im entladenen Zustand (0 %) jeweils 8 % der Kathodenkapazität nicht ausgeschöpft wird. Bei der Graphit-Anode bleibt im vollgeladenen Zustand etwa 30 % der Kapazität ungenutzt.



SoC	Vollzelle	Kathode	Anode
20 %	3,59 V	3,77 V	0,193 V
40 %	3,76 V	3,90 V	0,143 V
50 %	3,78 V	3,91 V	0,138 V
60 %	3,81 V	3,95 V	0,135 V
80 %	3,98 V	4,07 V	0,105 V

Abbildung 5.7: Gemittelter Widerstand mit Standardabweichung aus 10 Zellen bei 0,565 Hz, einer Umgebungstemperatur von 25 °C und einer SoC-Variation.

5.1.3. Impedanzanalyse

In Abbildung 5.7 ist der charakteristische Widerstand $R_{0,5Hz}$ der kommerziellen Pouchzelle bei einer SoC-Variation und einer Umgebungstemperatur von 25 °C gezeigt. Die entsprechenden Ladezustände wurden jeweils über die Zellspannung eingestellt und sind in Abbildung 5.7 aufgelistet. Die dazugehörigen Elektrodenpotentiale sind aus der Kennlinienanalyse aus Abbildung 5.6 entnommen. Da der Widerstandswert neben den zeitunabhängigen Verlusten R_0 auch die zeitabhängigen Polarisationsanteile R_{pol} beinhaltet, weist dieser zwangsläufig eine Abhängigkeit vom Ladezustand auf. Abhängig von Zellzustand und Temperatur unterscheidet sich die charakteristische Frequenz, bei welcher die Impedanz in den rein kapazitiven Ast übergeht. Bei einem Ladezustand von 80 % liegt $R_{0,5Hz}$ bei einer Frequenz von 1,62 Hz im mittleren SoC-Bereich bei 0,565 Hz und bei einem SoC von 20 % bei 0,281 Hz.

Die gute Reproduzierbarkeit im BoL-Zustand zeigt sich im arithmetischen Mittelwert aus 10 Zellen. Die Standardabweichung ist als Fehlerbalken angegeben und weist bei einem SoC von 40 % mit 1,4 mΩ den größten Wert auf. Die Standardabweichung in den restlichen SoCs liegt bei unter 1 mΩ, was einem relativen Fehler von weniger als 1 % entspricht. Weiter ist zu erkennen, dass der Widerstand für höhere Ladezustände deutlich abnimmt. Bei einem SoC von 50 % ist dabei ein Sattelpunkt zu erkennen. In diesem Zustand ist die SoC-Abhängigkeit des Zellwiderstandes somit am geringsten. In der vorliegenden Arbeit wird auf Basis dieser Erkenntnisse die Analyse der Zellimpedanz ausschließlich bei einem SoC von 50 % durchgeführt. Die Herkunft der einzelnen Prozesse wurde für die untersuchte Kokam Pouchzelle (SLPB353452) in der Dissertation Weiss [Wei19] bereits bestimmt, wird aber aufgrund der hohen Relevanz in dieser Arbeit in verkürzter Form im Folgenden nochmals aufgegriffen.

Identifikation und Zuordnung der Verlustprozesse

Die Identifikation und Zuordnung der ablaufenden Prozesse erfolgte in [Wei19] über systematische Parametervariationen sowohl an der kommerziellen Pouch- als auch an Halbzellen.

Für die Halbzellen kam ein in-house-entwickeltes Zellgehäuse zum Einsatz, welches den Einbau einer LTO-Netzreferenz ermöglicht. Dazu wurde ein feinmaschiges Aluminiumnetz mit einem eigens hergestellten Slurry aus feinkörnigen LTO-Pulver ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), Leitrüß, Binder und Lösungsmittel in aufwendigen Arbeitsschritten beschichtet. LTO eignet sich aufgrund des Zwei-Phasen-Verhaltens und der somit stabilen und weit ausgeprägten Potentiallage von 1,56 V gegenüber Lithium hervorragend als Referenz, da Nebenreaktionen zu keiner Potentialänderung führen. Der Einbau einer Netzreferenz ermöglicht zudem einen symmetrischen Aufbau, was mit einer Punkt- bzw. Ringreferenzen ausgeschlossen ist. Asymmetrien im Aufbau führen bei solch sensitiven Impedanzmessungen zu Artefakten und somit zu einer Fehlbestimmung der Elektrodenimpedanzen [End11b, Del14].

Ladezustandsabhängigkeit In Abbildung 5.8 a) ist das Impedanzspektrum der Kokam Pouchzelle bei einer SoC-Variation und einer Umgebungstemperatur von 25 °C gezeigt. Die Daten der Halbzellmessungen c) Kathode und d) Anode sind aus [Wei19] entnommen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Impedanzdaten untereinander sind diese jeweils auf die Fläche normiert, sodass letztendlich ein flächenspezifischer Zellwiderstand vorliegt.

Bei einer Frequenz von 17 kHz schneidet die Impedanz der Pouchzelle die reale Achse und geht in den positiven Imaginärteil über. Am Schnittpunkt mit der realen Achse kann somit der rein ohmsche Widerstandsanteil R_0 abgelesen werden. Dieser setzt sich sowohl aus den ionischen Verlusten im Elektrolyt sowie aus den elektronischen Verlusten der Elektroden und Ableiter zusammen. Die ionische Leitfähigkeit eines Standardelektrolyts mit 1,11 S/m [Sch17c] ist dabei um ein Vielfaches geringer als die elektronische Schichtleitfähigkeit der in dieser Zelle verbauten NCA/LCO Kathode mit 256 S/m [Wei19]. Graphit als Anodenmaterial, die beiden Ableiter Kupfer und Aluminium weisen dabei noch höhere Leitfähigkeiten auf, weshalb der Durchtrittswiderstand ausschließlich der begrenzten Leitfähigkeit des Elektrolyten zugeschrieben werden kann. Aufgrund induktiver Effekte durch Verkabelung, Messaufbau und Zelldesign kommt es im gemessenen Impedanzspektrum zu einem früheren Durchtritt der Abszissenachse und letztendlich zu einem induktiven Ast. Dieser Effekt führt somit abhängig von der Induktivität zu einer unterschiedlich starken Überschätzung des gemessenen R_0 . Bleibt die Zellkontaktierung und der Messaufbau während der gesamten Messreihe identisch, so kann eine qualitative Aussage über die gemessene Widerstandsänderung getroffen werden. In diesem Fall kann keine SoC-Abhängigkeit beobachtet werden, da der Lithiierungsgrad der einzelnen Elektroden keinen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten hat. Der Polarisationsanteil R_{pol} weist hingegen eine deutliche SoC-Abhängigkeit auf. Mit Hilfe der DRT-Analyse können die einzelnen Verlustanteile über die Verteilung der Zeitkonstanten aufgelöst werden, siehe Abbildung 5.8 b). Eine Häufung von Widerstandsanteilen um einen Frequenzpunkt herum lässt auf einen Prozess schließen. Zeigt dieser Abhängigkeiten wird von einem elektrochemischen Prozess ausgegangen. Die Peakfrequenz entspricht dabei der charakteristische Frequenz bzw. Zeitkonstante des jeweiligen Verlustprozesses.

Der Prozess P_{CC} bei einer charakteristischen Frequenz von etwa 45 kHz kann dem Kontaktwiderstand zwischen Aktivmaterial und Ableiter zugeordnet werden. Aufgrund der Induktivität

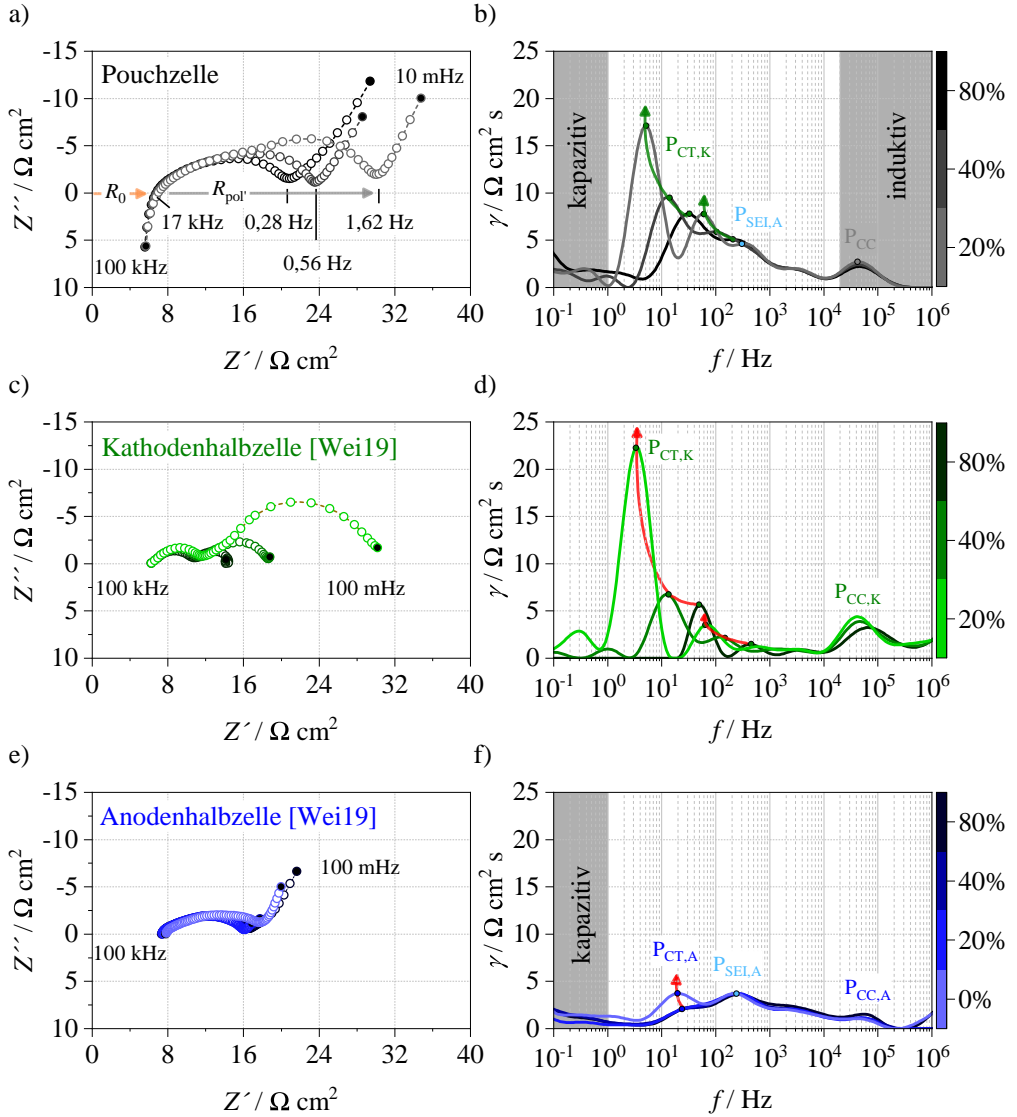


Abbildung 5.8: Impedanzdaten bei einer SoC-Variation und einer Umgebungstemperatur von 25 °C. In a) sind die gemessenen Impedanzspektren der Pouchzelle und in b) die dazugehörigen DRTs gezeigt. Aus der Dissertation Weiss [Wei19] sind in c) die gemessenen Impedanzspektren der Kathoden- und in e) der Anodenhalbzelle dargestellt. In d) und f) sind entsprechend die dazugehörigen DRTs der Halbzellmessungen gezeigt. Zur Vergleichbarkeit sind die Impedanzdaten auf die jeweilige Elektrodenfläche normiert.

befindet sich die gemessene Impedanz der Pouchzelle bei dieser Frequenz bereits im positiven Imaginärteil. Der Widerstandsanteil wird somit dem gemessenen R_0 zugewiesen, was zu einer weiteren Fehlinterpretation des rein ohmschen Widerstands führt [Gab08]. In der hier angewandten DRT-Analyse ist der Modellansatz um eine Induktivität erweitert. Somit lässt sich der induktive Anteil der Messdaten bestimmen und anschließend bereinigen. Diese Vorgehensweise ermöglicht es den kompletten Frequenzbereich der Messdaten in der DRT darzustellen. Ein Prozess, welcher sich vollständig im induktiven Bereich befindet, kann dadurch aber nicht sichtbar gemacht werden, da keine Informationen in den Messdaten über dessen Existenz vorliegen. In diesem Fall wird der Prozess vollständig vom induktiven Anteil kompensiert. Der Kontaktprozess befindet sich hier mit einem geringen Anteil noch im auswertbaren Bereich, weshalb dieser in den bereinigten Messdaten in der DRT dargestellt werden kann. Der größere Anteil und somit auch die charakteristische Frequenz befindet sich jedoch im induktiven Imaginärteil und somit im nicht auswertbaren Bereich (grau eingefärbt). Eine Interpretation des absoluten Prozesswiderstandes muss somit kritisch betrachtet werden. Aufgrund der kleineren Elektrodenfläche fällt die Induktivität im Halbzellaufbau gegenüber der Pouchzelle hingegen deutlich geringer aus, weshalb bei einer Frequenz von 100 kHz noch kein induktives Verhalten zu erkennen ist, siehe Abbildung 5.8 c) und e). In diesem Fall kann der Kontaktprozess im Halbzellaufbau vollständig aufgelöst und seine Existenz nachgewiesen werden. Die Auftrennung in einen Kathoden- und Anodenanteil ist aufgrund einer identischen Zeitkonstante jedoch nicht möglich, weshalb in der vorliegenden Arbeit von einem allgemeinen Kontaktprozess gesprochen wird. Da es sich hierbei um eine elektrochemische Doppelschicht an der Grenzfläche vom Aktivmaterial und Ableiter handelt, ist keine Ladezustandsabhängigkeit des Kontaktwiderstands zu erwarten [Gab08, III12]. Die SoC-Abhängigkeit, welche in der DRT der Halbzellen zu beobachten ist, kann auf eine Volumenänderung der Elektroden zurückgeführt werden. Ein Ausdehnen bzw. Schrumpfen der einzelnen Partikel bei De- bzw. Interkalation von Lithium führt zwangsläufig auch zu einer Veränderung der Grenzfläche zwischen Partikel und Ableiter und somit zu einer Veränderung der Doppelschichtkapazität.

Im mittleren Frequenzbereich zwischen 100 Hz und 1 kHz zeigt die DRT der Pouchzelle und Anodenhalbzelle einen weiteren Prozess. Dieser kann dem Durchtrittswiderstand an der Grenzfläche Elektrolyt zur SEI-Schicht $P_{SEI,A}$ zugeordnet werden, da dieser keine SoC-Abhängigkeit aufweist. Der Ladungstransferprozess an der Anode $P_{CT,A}$ befindet sich bei einer charakteristischen Frequenz von etwa 25 Hz und zeigt erst eine SoC-Abhängigkeit für einen Ladezustand von 0 %.

Neben dem anodenseitigen Prozess befindet sich im niederfrequenten Bereich zwischen 1 Hz und 100 Hz der kathodenseitige Ladungstransferprozess $P_{CT,K}$. Dieser weist eine deutliche SoC-Abhängigkeit auf, was einem Ladungstransferprozess entspricht. Weiter führt eine Zunahme des Prozesswiderstandes zwangsläufig auch zu einer Verschiebung der Zeitkonstante hin zu kleineren Frequenzen. Neben dem Hauptpeak $P_{CT,K}$ ist in der DRT der Kathodenhalbzelle ein weiterer Prozess zu erkennen, welcher für niedrige Ladezustände auch in der Pouchzelle zum Vorschein kommt. In der Dissertation Costard [Cos18] konnte dieses Verhalten der porösen Elektrodenstruktur zugesprochen und aufgrund einer identischen Aktivierungsenergie als Nebenpeak des kathodenseitigen Ladungstransferprozess identifiziert werden. Die Ergebnisse

zeigen, dass die SoC-Abhängigkeit des Zellwiderstandes der Kokam Pouchzelle ausschließlich auf den Ladungstransferprozess an der Kathode zurückzuführen ist.

Für niedrige Frequenzen konvergiert das Impedanzspektrum in den kapazitiven Bereich, was auf die differenzielle Kapazität C_{Diff} der Elektroden zurückzuführen ist. Aufgrund ihres steileren Potentialverlaufs fällt die differentielle Kapazität der Kathode deutlich geringer aus als die der Anode. Aus diesem Grund befindet sich die Kathodenimpedanz bei einer Frequenz von 100 mHz noch nicht im rein kapazitiven Bereich. Da die Berechnung der DRT für dieses Verhalten keine geschlossene Lösung liefert, wird der kapazitive Ast in der vorliegenden Arbeit nicht weiter betrachtet (grau eingefärbt).

Temperaturabhängigkeit In Abbildung 5.9 sind die Impedanzspektren der Pouchzelle bei einer Temperaturvariation und einem SoC von 50 % gezeigt. Während der Variation hat sich der Aufbau und die Zellkontaktierung nicht verändert, sodass eine qualitative Aussage über den gemessenen ohmschen Widerstand getroffen werden kann. Dabei ist zu beobachten, dass der gemessene Widerstand R_0 mit sinkender Temperatur zunimmt. Dieses Verhalten entspricht einer geringeren ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten bei niedrigeren Temperaturen. Der Polarisationsanteil $R_{pol'}$ weist ebenfalls eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf. Auch hier ist eine Zunahme für sinkende Temperaturen zu erkennen. Bei 5 °C ist der Polarisationsanteil $R_{pol'}$ mit 305 mΩ bereits mehr als fünfmal so groß als bei einer Temperatur von 35 °C mit 54 mΩ. Der Kontaktwiderstand P_{CC} weist in der DRT dabei als einziger Prozess keine Temperaturabhängigkeit auf. Neben einer nicht vollständigen Prozessauflösung kann davon ausgegangen werden, dass der Temperaturbereich in diesem Fall nicht ausreicht, um eine Änderung zu bestimmen. Hingegen ist eindeutig zu erkennen, dass der Durchtrittswiderstand an der SEI $P_{SEI,A}$ und die Widerstände der beiden Ladungstransferprozesse an der Anode $P_{CT,A}$ und Kathode $P_{SEI,K}$ eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Bei allen Prozessen ist dabei eine Widerstandszunahme für niedrige Temperaturen und eine Verschiebung der Zeitkonstanten hin zu kleineren Frequenzen erkennbar. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von elektrochemischen Prozessen wird dabei mittels Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$R_P = a \cdot e^{-\frac{E_A}{R_g T}} \quad (5.2)$$

wobei R_P der temperaturabhängige Prozesswiderstand, a der präexponentielle Faktor, R_g die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur in Kelvin ist. Die Aktivierungsenergie E_A entspricht dabei der Energie, welche überwunden werden muss, damit der elektrochemische Prozess stattfinden kann.

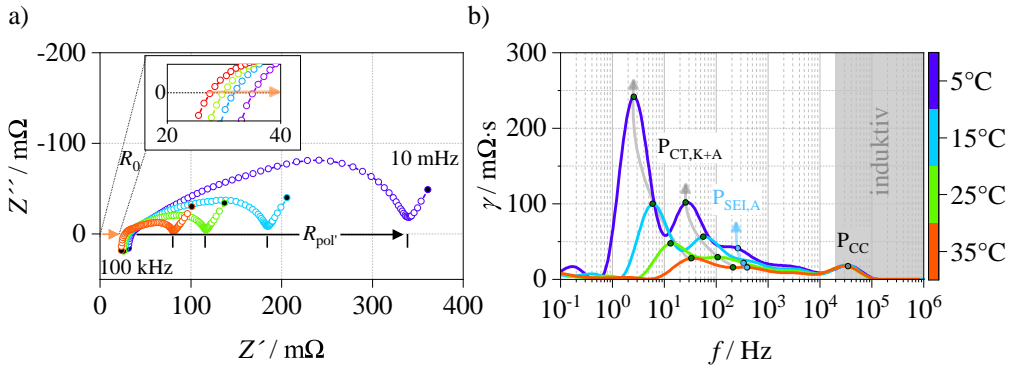


Abbildung 5.9: Temperaturvariation der Pouchzelle bei einem SoC von 50 %. In a) sind die gemessenen Impedanzspektren und b) die dazugehörigen DRTs gezeigt.

Quantifizierung der Verlustprozesse

Im Folgenden wird das vollständige Kettenleitermodell für die kommerzielle Kokam Pouchzelle aus der Dissertation [Wei19] eingeführt. Die Quantifizierung der einzelnen Verlustprozesse erfolgte bereits in [Wei19], jedoch nicht bei einem SoC 50 %.

Modellansatz Die Induktivität des Messaufbaus und die ohmschen Verluste werden seriell mit einer Spule Z_L und einem Widerstand beschrieben. Da in diesem Modell die Induktivität berücksichtigt wird, muss fortan zwischen dem messtechnisch bestimmten Widerstand $R_{0,mess}$ und dem simulierten $R_{0,sim}$ unterschieden werden. Der hochfrequente Kontaktwiderstandsprozess an der Anode und Kathode wird in einem RQ-Element Z_{CC} zusammengefasst und beschrieben, da aufgrund einer identischen Zeitkonstante eine Trennung zwischen beiden Elektroden nicht möglich ist. Die poröse Mikrostruktur der Elektroden wird jeweils mit einem Kettenleiteransatz (TLM) beschrieben, siehe Grundlagen Unterabschnitt 2.4.2. Dabei wird der ionische Pfad χ_2 durch den mit Elektrolyt gefüllten porösen Elektrodenraum, der elektrische Pfad χ_1 durch das Aktivmaterial, die Übergänge an der Grenzschicht vom Elektrolyt in das Aktivmaterial zusammen mit der Festkörperdiffusion über die Sprossenimpedanz ζ beschrieben. Aus der Summe der Teilmodellen ergibt sich letztendlich das vollständige Modell mit folgendem Impedanzausdruck.

$$Z_{TLM} = Z_L + R_{0,sim} + Z_{CC} + Z_{TLM,Anode} + Z_{TLM,Kathode} \quad (5.3)$$

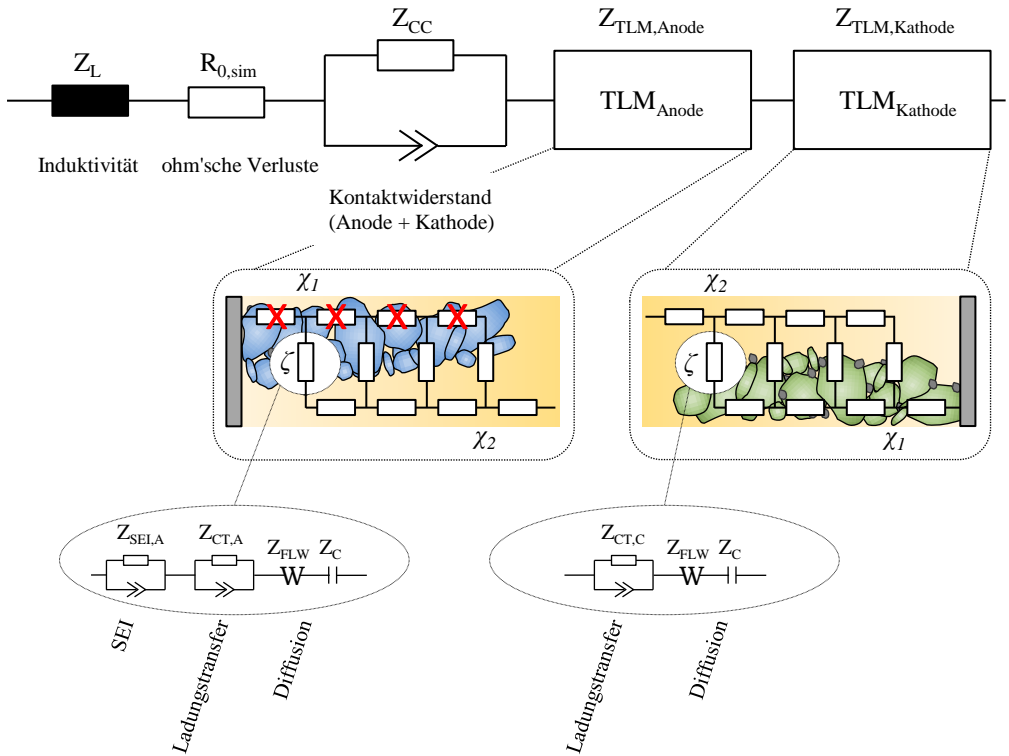


Abbildung 5.10: Verwendetes TL-Modell zur Beschreibung der Pouchzellimpedanz. Modellansatz und Mikrostrukturparameter sind aus [Wei19] entnommen. Die Messplatzinduktivität wird mit einer Spule und die ohm'schen Verluste mit einem seriellen Widerstand beschrieben. Der hochfrequente Kontaktprozess P_{CC} an der Anode und Kathode wird gemeinsam durch ein RQ-Element beschrieben. Die elektrochemischen Prozesse in den Elektroden werden in diesem Ansatz unter Berücksichtigung der porösen Mikrostruktur jeweils mit einem Kettenleitermodell sowohl für die Anode als auch für die Kathode beschrieben.

TLM-Anode Die Sprossenimpedanz ζ beschreibt den Übergang vom Elektrolyt in das Aktivmaterial. Folglich besteht diese bei der Anode aus dem Durchtrittsprozess an der SEI-Schicht und dem Ladungstransferprozess am Graphitpartikel sowie der Diffusion im Festkörper. Die Beiden Prozesse an den Grenzschichten werden jeweils mit einem RQ-Element beschrieben. Die Festkörperdiffusion im Graphitpartikel wird mit der Finite-Length-Warburg Impedanz und einer seriellen Kapazität abgebildet. Aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit von Graphit wird der elektrische Pfad χ_1 in diesem Modell vernachlässigt und als Kurzschluss betrachtet.

TLM-Kathode Die Sprossenimpedanz ζ des Kathodenmodells beinhaltet zur Beschreibung des Ladungstransferprozesses ein RQ-Element und für die Festkörperdiffusion ebenfalls eine

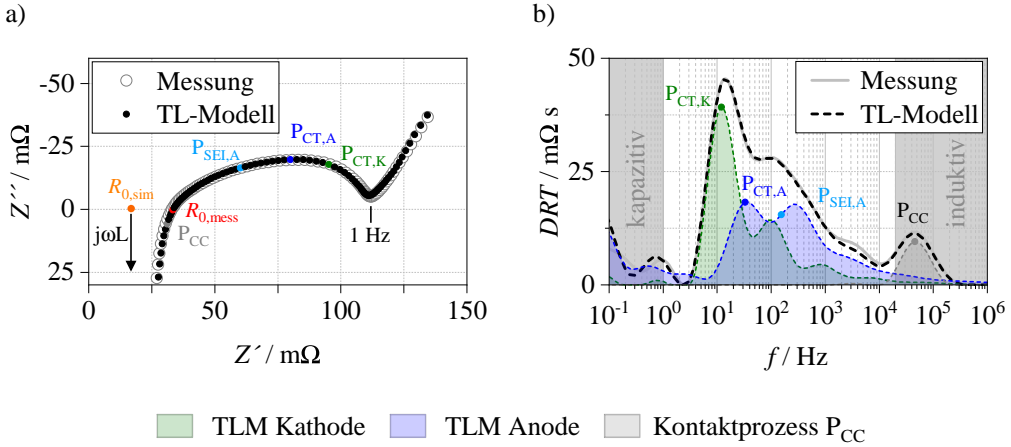


Abbildung 5.11: a) Impedanzspektrum aufgenommen bei einem SoC von 50% und bei einer Temperatur von 25°C (graue Kreise). Mit schwarz ausgefüllten Kreisen ist das vollständige Kettenleitermodell (Summe aller Teilmodelle) gezeigt. b) die dazugehörige DRT des gemessenen Spektrums sowie die einzelnen Teilmodelle TLM der Kathode (grün), TLM der Anode (blau) und einem RQ-Element für den Kontaktprozess (grau). Die Summe aller Teilmodelle ist in schwarz gestrichelt gezeigt.

Finite-Length-Warburg Impedanz mit einer seriellen Kapazität. Die mittlere effektive Schichtleitfähigkeit der Kathode wurde für diese Zelle in [Wei19] mit 11,01 S/m bestimmt und wird somit im elektrischen Pfad χ_1 berücksichtigt.

Modell-Fit In Abbildung 5.11 a) ist das gemessene Impedanzspektrum der Pouchzelle (offene Kreise) bei einem SoC von 50 % und einer Umgebungstemperatur von 25 °C gezeigt. Das vollständige Modell (TL-Modell) aus Gleichung 5.3 wurde an die Messdaten mittels CNLS-Fit angepasst. Die Mikrostrukturparameter sind dabei als feste Größen im Modell hinterlegt, sodass lediglich die einzelnen Prozesswiderstände und die jeweilige Zeitkonstante als Freiheitsgrade im Modell übrig bleiben. Die Zeitkonstanten sind aus den Halbzellmessungen aus [Wei19] entnommen und in der Fit-Routine als Startwerte festgelegt. Die Fit-Grenzen sind dabei mit $\pm 10\%$ für die Zeitkonstanten eng definiert, sodass eine unrealistische Verschiebung verhindert wird. Die aus dem Fit bestimmten Prozessanteile sind im Impedanzspektrum bei ihrer jeweiligen charakteristischen Frequenz gekennzeichnet und benannt. Der Einfluss der Induktivität wird beim simulierten Realachsendurchtritt $R_{0, \text{sim}}$ deutlich. Der gemessene ohmsche Widerstand $R_{0, \text{mess}}$ (rot) wird hier bei einer Induktivität von 48 nH um 40 % überschätzt.

Die DRT in Abbildung 5.11 b) bestätigt die gute Übereinstimmung zwischen Modellansatz (schwarz gestrichelt) und Messdaten (graue Linie). Die Kettenleiterimpedanz der Kathode ist dabei in grün, die der Anode in blau und der Kontaktprozess in grau eingefärbt. Die Überschneidung beider Elektroden zwischen 10 Hz und 200 Hz wird hier nochmal deutlich. Weiter ist zu erkennen, dass unter Berücksichtigung der porösen Elektrodenstruktur der Nebenpeak des Kathodenprozess abgebildet werden kann.

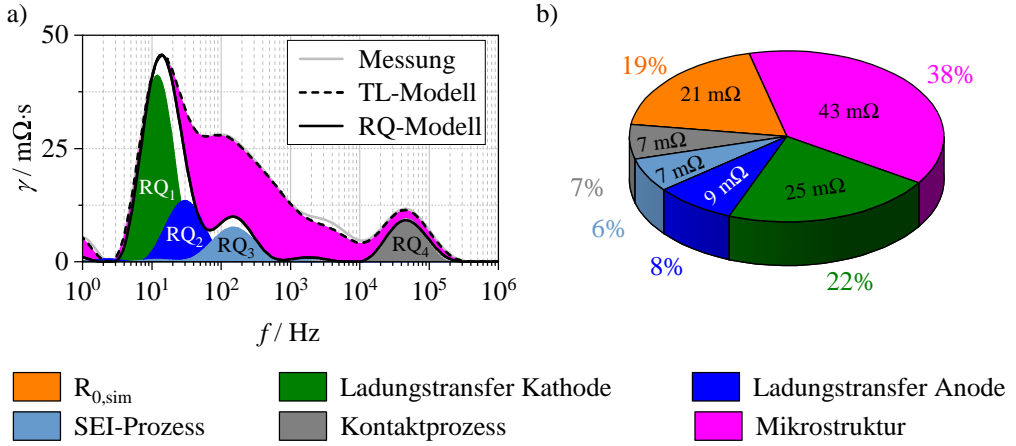


Abbildung 5.12: Prozessquantifizierung der untersuchten Kokam Pouchzelle bei einem SoC von 50 % und einer Umgebungstemperatur von 25 °C. In a) ist die DRT des gemessenen Impedanzspektrums (grau) und Kettenleitermodells (TL-Modell, schwarz gestrichelt) dargestellt. Der Ladungstransferprozess an der Kathode (grün), Anode (blau) und der SEI-Schicht (azurblau) sowie der Kontaktprozess zwischen Ableiter und Elektrode (grau) sind jeweils mit einem RQ-Element eingezeichnet. Die Summe (RQ-Modell) der RQ-Elementen ist in schwarz durchgezogen gezeigt. Die Differenz zwischen dem TL- und RQ-Modell wird der porösen Elektrodenstruktur zugeordnet (magenta). b) zeigt die quantifizierten Prozesswiderstände (Mittelwert aus vier Zellen) absolut und relativ in einem Kreisdiagramm.

Die ermittelten Prozesswiderstände sind in Abbildung 5.12 b) in einem Kreisdiagramm gezeigt und entsprechen jeweils dem Mittelwert aus vier Zellen. Die Standardabweichung σ_{std} der Zellen untereinander ist in Tabelle 5.2 angegeben. Der Anteil „Mikrostruktur“ (magentafarben) beschreibt den Verlustanteil, welcher aufgrund der porösen Elektrodenstruktur entsteht. Da die ionischen und elektrischen Leitungspfade die elektrochemischen Prozesse an der Grenzschicht beeinflussen, wurde dieser Anteil in [Wei19] als $R_{\text{mikrostruktur}}$ bezeichnet und wie folgt berechnet:

$$R_{\text{mikrostruktur}} = R_{\text{pol}'} - R_{\text{pol,elektrochem}} \quad (5.4)$$

wobei für

$$R_{\text{pol,elektrochem}} = R_{\text{CC}} + R_{\text{SEI,A}} + R_{\text{CT,A}} + R_{\text{CT,C}} \quad (5.5)$$

gilt. In Abbildung 5.12 b) sind die einzelnen Verlustanteile in der entsprechenden Farbe eingezeichnet. Die elektrochemischen Prozesse sind mit einem RQ-Element beschrieben. Das RQ-Modell (schwarze Linie) ergibt sich aus der Summe der einzelnen RQ-Elementen und entspricht somit gerade $R_{\text{pol,elektrochem}}$. Bei dieser Zelle hat die Mikrostruktur mit 38 % und 43 mΩ den größten Anteil am $R_{\text{pol}'}$. Ohne Berücksichtigung der porösen Elektrodenstruktur

würde in diesem Fall eine erhebliche Fehlinterpretation der Prozesswiderstände erfolgen. Nach dem kathodenseitigen Ladungstransferwiderstand $R_{CT,K}$ mit 25 m Ω (22 %) hat der ohmsche Widerstand $R_{0,sim}$ mit 21 m Ω (19 %) den drittgrößten Anteil an der Zellimpedanz. Verglichen dazu besitzt der anodenseitige Ladungstransferwiderstand $R_{CT,A}$ mit 9 m Ω (8 %) und der SEI-Widerstand $R_{SEI,A}$ mit 7 m Ω (6 %) sowie der Kontaktprozess R_{CC} der beiden Elektroden mit 7 m Ω (7 %) nur geringe Anteile an der Zellimpedanz.

In Abbildung 5.13 sind die ermittelten Prozesswiderstände aus der Dissertation Weiss [Wei19] für die untersuchte Kokam Pouchzelle in Abhängigkeit des Ladezustands gezeigt (schwarze Kreise). Die Verbindung zwischen den Werten stellt jeweils eine Spline-Interpolation dar. Die in dieser Arbeit ermittelten Widerstandsanteile bei einem SoC von 50 % sind ergänzend mit einem roten Dreieck und der jeweiligen Standardabweichung (Fehlerbalken) dargestellt. Während sich sowohl der a) kathoden- und b) anodenseitige (blau) Ladungstransferwiderstand sowie der c) Kontaktwiderstand und der Widerstandsanteil durch die d) Mikrostruktur gut mit der ermittelten Abhängigkeit aus [Wei19] beschreiben lässt, ist eine deutliche Abweichung des SEI-Widerstands (türkisfarben) in b) zu erkennen. Aufgrund einer anderen Zellcharge kann diese Abweichung mit einer unterschiedlichen Lagerungszeit (Historie) der Zellen begründet werden, was sich bereits durch die verkürzte Nachformierung andeutete.

Tabelle 5.2: Widerstandsanteile im BoL-Zustand bei SoC 50 % und einer Umgebungstemperatur von 25 °C. Die Standardabweichung σ_{std} ergibt sich aus vier Kokam Pouchzellen.

	$R_{pol'}$	$R_{0,mess}$	$R_{0,sim}$	$R_{CT,K}$	$R_{CT,A}$	R_{SEI}	R_{CC}
BoL	80,41 m Ω	31,5 m Ω	21,3 m Ω	24,5 m Ω	9,3 m Ω	7,2 m Ω	7,4 m Ω
σ_{std}	1,7 m Ω	1,4 m Ω	2,7 m Ω	0,8 m Ω	0 m Ω	0 m Ω	2,7 m Ω

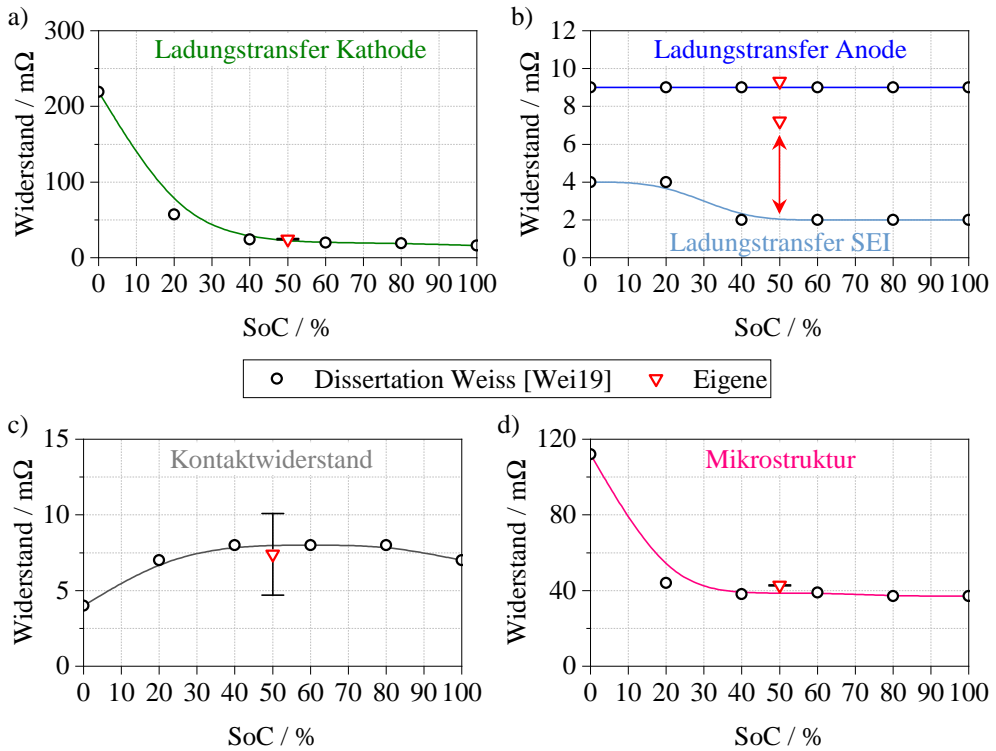


Abbildung 5.13: Prozesswiderstände der Kokam Pouchzelle bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C in Abhängigkeit des Ladezustands. Schwarze Kreise entsprechen den Werten aus Dissertation Weiss [Wei19]. Ermittelte Werte bei einem SoC von 50 % aus Abbildung 5.12 sind jeweils als rotes Dreieck eingezeichnet. a) Ladungstransfer Kathode, b) Ladungstransfer Anode und SEI, c) Kontaktwiderstand und d) Anteil der Mikrostruktur.

5.2. Vollzellaufbau mit Originalseparator und Ringreferenz

Beim Vollzellaufbau mit Originalseparator und Ringreferenz kann auf keine Erfahrungen von vorangegangenen Arbeiten zurückgegriffen werden, weshalb dieser Aufbau in einem ersten Schritt in einer Zyklierung auf Funktionalität und Stabilität geprüft wird. In diesem Zusammenhang wird eine benötigte Anzahl an Zyklen bestimmt, welche nötig ist, um Formierungseffekte wie die Bildung von Reaktionssichten auszuschließen. Für den Lade- und Entladeschritt wurde mit $C/2$ eine moderate Stromrate gewählt, sodass eine Zellschädigung durch das Zyklieren ausgeschlossen werden kann. Der vollständige Zyklus ist in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Parameter eines Zyklus für die Formierung einer Experimentalvollzelle bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C.

Schritt	Parameter	Abbruchkriterium
CC-Laden	$I = C/2$	$U_{Zelle} \geq 4,20 \text{ V}$
OCV	$I = 0$	$t \geq 15 \text{ min}$
CC-Entladen	$I = C/2$	$U_{Zelle} \leq 2,70 \text{ V}$
OCV	$I = 0$	$t \geq 15 \text{ min}$

5.2.1. Stabilitätsprüfung und Formierung

Stabilität In Abbildung 5.14 a) ist die Vollzellspannung, in b) das Kathoden- und in c) das Anodenpotential gegenüber der Ringreferenz über die Zeit aufgetragen. Die Zellspannung kann über die gesamten Zyklierung den vom Hersteller angegebenen Spannungsbereich zwischen 2,7 – 4,2 V vollständig abdecken, ohne dass die einzelnen Elektrodenpotentiale ihre Stabilitätsgrenzen U_{max} und U_{min} über- bzw. unterschreiten.

Formierung Bezogen auf die Vollzelle zeigen im entladenen Zustand die Elektroden eine kontinuierliche Abnahme des Potentials (rote Kreise). Da bei diesem Aufbau das zyklisierbare Lithium vollständig über die Kathode in die Zelle eingebracht wird, kommt es bei Lithiumverlust zwangsläufig zu einer Verschiebung der beiden Elektrodenpotentiale gegeneinander, dem sogenannten „Elektroden-Balancing“. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass in den ersten Zyklen bei Neubildung oder Umformierung von Reaktionsschichten wie der SEI verstärkt zyklisierbares Lithium irreversibel gebunden wird. Der durch die Formierung entstandene Kapazitätsverlust wird nach 30 Zyklen mit 1,82 % bestimmt, was in der vorliegenden Arbeit toleriert wird. Weiter beträgt die Abnahme der Elektrodenpotentiale bereits nach 10 Zyklen weniger als 0,3 %, weshalb in der vorliegenden Dissertation die Experimentalzellen ausnahmslos mit 10 Zyklen nach Tabelle 5.3 formiert werden.

5.2.2. Validierung

In Abbildung 5.15 a) ist die Zellspannung der Kokam Pouchzelle (PZ) bei einer Laderatenvariation über den Ladezustand gezeigt (farblich codiert). Um eine irreversible Zellschädigung zu vermeiden wurde neben der oberen Spannungsgrenze von 4,2 V, im Experimentalzellaufbau das Anodenpotential von 0 V als Abbruchkriterium gesetzt. Dies führt letztendlich dazu, dass ein Ladevorgang der Experimentalzelle für höhere Laderaten bereits vor dem Erreichen der oberen Spannungsgrenze beendet wird. Zur Validierung ist die Zellspannung der kommerziellen Kokam Pouchzelle (PZ) bei entsprechender Laderate dargestellt (schwarz gestrichelt). Bei

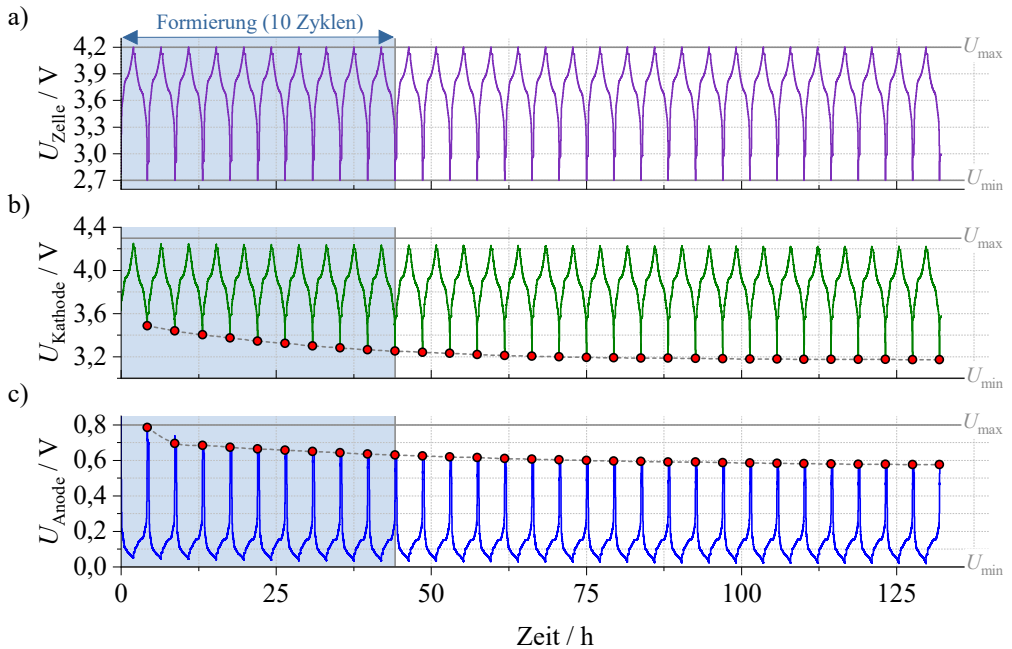


Abbildung 5.14: Formierung der Experimentalvollzelle bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C. In a) ist die Spannung der Vollzelle in b) der Kathode und in c) der Anode über die Zeit gezeigt.

C/2 wird in beiden Zellen die obere Spannungsgrenze von 4,2 V erreicht. Dabei unterscheidet sich die vollständig eingebrachte und flächennormierte Lademenge zwischen der Pouch- und Experimentalzelle um 0,7 %.

Entscheidend für die Validität des Aufbaus ist neben einer vergleichbaren Lademenge eine gute Übereinstimmung der jeweiligen Zellspannung, siehe Abbildung 5.15 b). Die Kennliniencharakteristik ist dabei ausschließlich von den Elektrodenmaterialien und deren Potentiallage gegenüber Lithium geprägt. Da im Vollzellaufbau die Elektroden aus der kommerziellen Pouchzelle verbaut sind, sollten sich beide Kennlinien im quasi-stationären Betrieb (C/40) nicht unterscheiden. Die geringe Abweichung (<10 mV) kann hierbei über ein leicht verändertes „Elektroden-Balancing“ aufgrund der Formierung begründet werden. Ein defekter oder nicht vollständig mit Elektrolyt benetzter Separator führt unter Last zu einer deutlichen Veränderung der Zellspannung. Ein solches Verhalten kann erst bei einer Laderate von 3 C beobachtet werden, da die Abweichung zwischen Vollzelle und Kokam Pouchzelle einen kontinuierlichen Anstieg aufweist und eine Konvergenz vermuten lässt. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass diese Laderate bereits deutlich außerhalb der Herstellerspezifikation liegt, weshalb eine Zellschädigung nicht mehr ausgeschlossen werden kann. Für geringere Laderaten (<3 C) ist ein solches Verhalten nicht zu beobachten. Die Spannung der Vollzelle liegt über einen weiten Bereich unterhalb der Pouchzelle, was einem besseren Zellverhalten unter Last entspricht. Da es keine Informationen über den verwendeten Elektrolyten in der Pouchzelle seitens Hersteller gibt

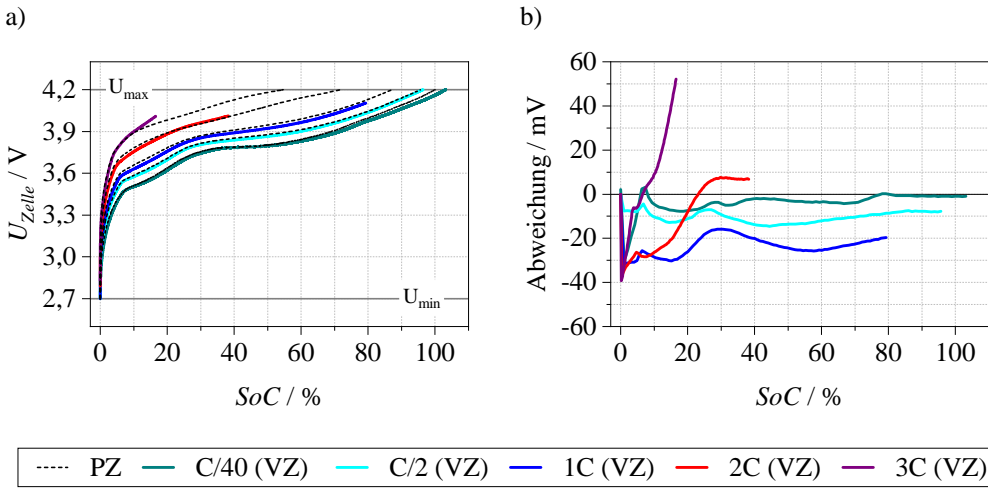


Abbildung 5.15: Validierung des Experimentalvollzellaufbaus. In a) ist der gemessene Spannungsverlauf der kommerziellen Pouchzelle (schwarz gestrichelt) und der Experimentalvollzelle (farblicher Verlauf) für eine Laderatenvariation bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C gezeigt. In b) ist die absolute Differenz zwischen beiden Kennlinien über den SoC dargestellt.

und dieser auch nicht beim Öffnen der Zelle gewonnen werden kann, wird im Vollzellaufbau ein Standardelektrolyt eingesetzt, welcher sich von seiner ionischen Leitfähigkeit vom Originalen geringfügig unterscheiden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass das Zellverhalten der aufgebauten Vollzelle bis zu einer Laderate von 2 C gut mit dem der Kokam Pouchzelle übereinstimmt.

5.3. Mechanische Zellkontaktierung

Im folgenden wird die mechanische Zellkontaktierung auf Funktionalität und die gemessenen Volumenänderung der untersuchten Pouchzelle auf Plausibilität geprüft. Weiter wird in diesem Unterkapitel eine Analyse der Zellausdehnung im Betrieb durchgeführt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse bilden die Grundlage zu den Untersuchungen einer Vorspannkraft auf die Betriebsgrenzen im Ergebnisteil.

5.3.1. Funktionalitäts- und Plausibilitätsprüfung

Einspannen der Pouchzellen Die kommerziellen Pouchzellen werden vor dem Verspannen in einen identischen und definierten Ladezustand von 0 % gebracht. Dazu werden die Zellen mit einer Stromrate von C/2 bis zur unteren Spannungsgrenze von 2,7 V und einer anschließenden CV-Phase mit einem Abbruchstrom von C/40 vollständig entladen. In dieser Arbeit wird mit einer Vorspannkraft von 100 N belastet, was bei den untersuchten Zellen einem Druck von

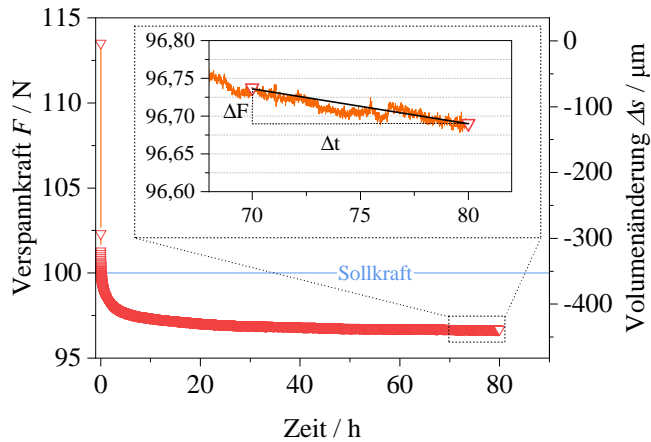


Abbildung 5.16: Deformierungsprozess der Kokam Pouchzelle nach dem Verspannen mit einem Sollwert von 100 N bei einer Temperatur von 25 °C und einem SoC von 0 %, durchgeführt im Aufbau P1. Aufgetragen ist dabei die Kraft- und Volumenänderung über die Zeit.

77 kPa entspricht. Dies liegt in einem gemäßigten Bereich der in der Literatur angegebenen Werte [Can14, Mus18, Cho18].

In Abbildung 5.16 ist die gemessene Kraft- und Volumenänderung über 80 Stunden gezeigt. Nach dem Einspannen konvergiert die Kraft für die gezeigte Zelle gegen 96,7 N, was in diesem Fall einer Volumenabnahme von 439 µm entspricht. Der Anfangssprung von etwa 300 µm zwischen den ersten beiden Messpunkten wird auf das manuelle Einstellen der Vorspannkraft zurückgeführt. Die darauf folgende exponentielle Abnahme wird aufgrund der großen Zeitkonstante der Deformierung der Zelle zugeordnet. In [Can14, Cho18] konnte die Relaxation der Zelldeformierung in Abhängigkeit der von außen einwirkenden Kraft gezeigt werden. Nach dem Verspannen der Pouchzelle mit 100 N beträgt die Kraftänderung im Zeitfenster zwischen 70 – 80 Stunden noch weniger als -0,005 N/h bzw. weniger als -0,13 µm/h. Diese geringe Änderungsrate wird in der vorliegenden Arbeit als tolerierbar betrachtet, weshalb alle Zellen nach dem Verspannen einer einmaligen 80-stündigen Relaxationsphase unterzogen werden. Eine Differenz nach dem Einschwingen von ± 5 N zum Sollwert wird dabei akzeptiert. Bei einer größeren Abweichung wird nach der Ruhephase indessen nachjustiert ohne eine erneute Relaxationsphase durchzuführen.

Funktionalität: Zellausdehnung während eines Zyklus

Um die Funktionalität des Messaufbaus zu prüfen, wird im ersten Schritt eine Pouchzelle nach dem Verspannen und einer 80-stündigen Ruhephase innerhalb der Spannungsgrenzen mit einer Stromrate von C/2 zyklert. Eine CV-Phase nach Erreichen der oberen- bzw. unteren Spannungsgrenze soll einen vergleichbaren Ladezustand zu Beginn bzw. am Ende eines Zyklus sicherstellen und ermöglicht so letztendlich eine Prüfung der Messpräzision unter Last. Sobald

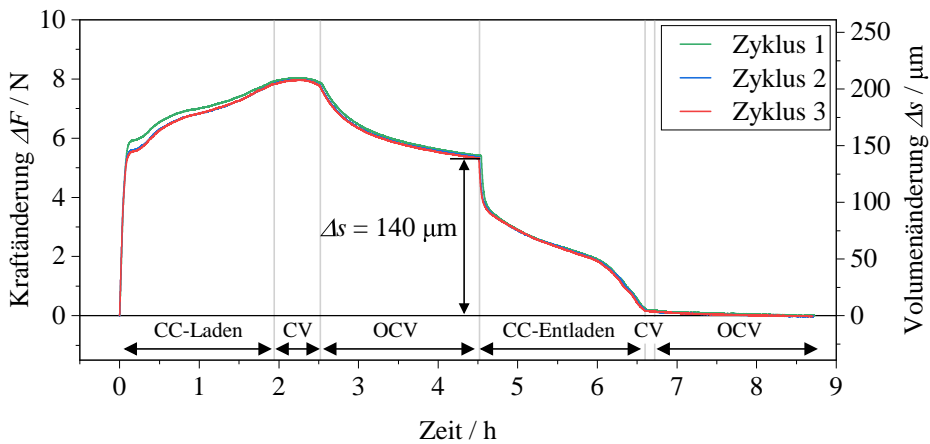


Abbildung 5.17: Referenzzyklen bei einer Vorspannkraft von 100 N und einer Umgebungstemperatur von 25 °C im Aufbau P1. Kraft- und Volumenänderung dargestellt über die Zeit.

der Lade- bzw. Entladestrom absolut betrachtet den Schwellwert von C/40 unterschritten hat, ist der jeweilige Vorgang beendet. Zwischen einem Lade- und Entladevorgang wird zur Relaxation jeweils eine OCV-Phase für 2 Stunden durchgeführt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wird dieser Zyklus bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C drei Mal wiederholt. In Abbildung 5.17 ist die gemessene Kraft- und Volumenänderung pro Zyklus über die Zeit dargestellt. Zu Beginn der CC-Ladephase weicht Zyklus 1 (grün) von den darauf folgenden Zyklen sichtbar ab. Der Ein- bzw. Ausbau von Lithium führt zwangsläufig zu einer Volumenänderung in den Aktivmaterialpartikeln. Im Verspannten Zustand kann das zu einer (teilweisen) Umlagerung der Partikel führen, siehe Zyklus 1 (grün). Zyklus 2 (blau) und Zyklus 3 (rot) zeigen über die gesamte Zeit hinweg einen deckungsgleichen Verlauf, weshalb in dieser Arbeit auf eine Formierung der Pouchzelle im verspannten Zustand verzichtet wird. Vergleicht man die Kraft- bzw. Volumenänderung am Ende eines Zyklus ($t = 8,7 \text{ h}$) mit dem Anfangswert zu Beginn eines Zyklus ($t = 0 \text{ h}$), so kann die Messpräzision dieses Aufbaus im Betrieb quantifiziert werden. Die größte Abweichung kann dabei im zweiten Zyklus mit $-0,023 \text{ N}$ bzw. $-0,59 \mu\text{m}$ festgestellt werden. Dieser Wert liegt innerhalb der Messpräzision, welche in der Kalibrieroutine in Unterabschnitt 4.4.3 bestimmt wurde. Der geringe Unterschied wird daher als Messungenauigkeit des Aufbaus interpretiert. Die Zellausdehnung kann im vollgeladenen Zustand am Ende der OCV-Phase abgelesen werden. Für die drei Zyklen beträgt die Zellausdehnung im Mittel $139,9 \mu\text{m}$ mit einer Standardabweichung von $1,1 \mu\text{m}$. Lee et al. [Lee03] konnte die Ausdehnung einer kommerziellen kleinformatigen Pouchzelle experimentell mit 4 % (bezogen auf die Zelldicke) bestimmen, jedoch ohne Angaben der Zellchemie. Für die untersuchte Kokam Pouchzelle mit einer Dicke von 3,5 mm bedeutet dies eine Dickenzunahme von $140 \mu\text{m}$, was ziemlich exakt dem gemessenen Wert entspricht. Nichtsdestotrotz soll im folgenden eine Plausibilitätsprüfung der gemessenen Zellausdehnung durchgeführt werden.

Plausibilität: theoretische Zellausdehnung

Der Ein- bzw. Ausbau von Lithium in die Kristallstruktur der Aktivmaterialpartikel führt zu einer Volumenänderung der Wirtsmatrix und somit zu einer unterschiedlich hohen und teilweise gegenläufigen Volumenänderung der beiden Elektroden. Aus diesem Grund werden im folgenden zur Berechnung der theoretischen Zellausdehnung zuerst die einzelnen Elektroden mit ihren Aktivmaterialien separat voneinander betrachtet.

Volumenänderung Anode Die Volumenzunahme von Graphit bei vollständiger Lithiierung ΔV_{C_6} kann mit etwa 10 % angenommen werden [Kam79, Dah90, Bil96, Qi10a, Set10, Obr14]. In [Rie16] wurde eine anisotropische Volumenausdehnung einer LCO Elektrode gemessen. Da die Änderung senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung) etwa 20-Mal größer ausfiel, wurde die Volumenänderung parallel zur Oberfläche in x- und y-Richtung vernachlässigt. Dieser Effekt wurde über die Steifigkeit des metallischen Ableiters begründet. Unter der Annahme, dass die Ausdehnung der einzelnen Graphitpartikel ausschließlich senkrecht zur Oberfläche stattfindet, kann eine Volumenzunahme der gesamten Anode ΔV_{Anode} gerade aus der Summe der einzelnen Elektrodensheets berechnet werden. Wobei der Einfluss eines beidseitig beschichteten Elektrodensheets entsprechend doppelt gewichtet wird.

$$\Delta V_{Anode} = n \cdot l \cdot \Delta V_{C_6} \cdot (1 - \epsilon_{Pore}) \quad (5.6)$$

Bei einer Anzahl von 8-beidseitig beschichteten Anodensheets folgt letztendlich $n = 16$ gestapelten Anodenelektroden. Mit einer Schichtdicke l von jeweils $90 \mu\text{m}$ ergibt sich unter Vernachlässigung des Porenraums ($\epsilon_{Pore} = 0$) eine maximale Ausdehnung der gesamten Anode in der Pouchzelle von $144 \mu\text{m}$.

In [Rie16] wurde mittels Partikelmodell (engl. representative spherical particle model, RSPM) gezeigt, dass die Volumenänderung einer Elektrode mit steigender Porosität abnimmt. In [Qi10b] wurde aufgrund der porösen Elektrodenstruktur die Ausdehnung der Elektrode um eine Größenordnung kleiner als die Volumenänderung der einzelnen Graphitkristallite gemessen. Die Porosität der Graphitanode für diese Zelle wurde in [Wei19] mit 25 % ermittelt. Unter der Annahme, dass der poröse Raum in der Elektrode bei einer Volumenzunahme der einzelnen Graphitpartikel vollständig ausgenutzt wird ($\epsilon_{Pore} = 0,25$), ergibt sich letztendlich eine Ausdehnung der gesamten Anode in der Pouchzelle von mindestens $108 \mu\text{m}$.

Volumenänderung Kathode Bei einem Ladevorgang der Zelle wird Lithium entsprechend aus den Aktivmaterialpartikeln der Kathode ausgebaut. Die Pouchzelle besteht ebenfalls aus 16 gestapelten Kathodenelektroden mit einer Schichtdicke von jeweils $75 \mu\text{m}$ und einem Aktivmaterialanteil von 57 %. Der Porenraum hat dabei einen Anteil von 26 % am Gesamtvolumen [Wei19]. Die restlichen 17 % werden den inaktiven Bestandteilen $\epsilon_{Leitru\beta}$ wie Leitruß und Binder zugeordnet, die keinen Beitrag an der Volumenänderung leisten. Der Anteil von NCA

und LCO am Kathoden-Blend wird einfachheitshalber jeweils mit 50 % angenommen. Bei Delithiierung verhalten sich beide Materialien im Hinblick auf ihre Volumenänderung nicht nur unterschiedlich, sondern auch gegenläufig. Für NCA wird in der Literatur bei einer vollständigen Delithiierung eine Volumenabnahme ΔV_{NCA} zwischen -4,5 % und -6 % angegeben [Lou17, Koe18]. Die größte Abnahme bei NCA während der Delithiierung findet dabei in den letzten 20 % statt und wird im folgenden mit -5 % angenommen.

Bei LCO wird eine Volumenzunahme ΔV_{LCO} von etwa +2 % angenommen [Rie16, Koe18].

$$\Delta V_{Kathode} = n \cdot l \cdot (1 - \varepsilon_{Leitruß}) \cdot 0,5 \cdot (\Delta V_{NCA} + \Delta V_{LCO}) \cdot (1 - \varepsilon_{Pore}) \quad (5.7)$$

Aus Gleichung 5.7 folgt somit unter der Annahme, dass der poröse Raum in der Kathode bei einer Volumenzunahme der einzelnen Partikel vollständig ausgenutzt wird ($\varepsilon_{Pore} = 0,26$) eine minimale Volumenänderung der gesamten Kathode von -11 μm . Wird der Porenraum hingegen nicht betrachtet ($\varepsilon_{Pore} = 0$), so kann eine maximale Volumenänderung der gesamten Kathode von -15 μm angenommen werden.

Volumenänderung Kokam Pouchzelle Wird der Porenraum sowohl auf der Kathoden- als auch auf der Anodenseite vollständig ausgenutzt, so ergibt sich aus Gleichung 5.6 und Gleichung 5.7 eine theoretische Ausdehnung der Pouchzelle Δs_{Zelle} im vollgeladenen Zustand von 97 μm . Wird hingegen der Porenraum für beide Elektroden nicht betrachtet, so ergibt sich eine theoretische Volumenzunahme von 129 μm . Für den unsymmetrischen Fall, sprich der Porenraum wird für eine Elektrode vollständig ausgenutzt während für die andere Elektrode keine Porosität betrachtet wird, ergibt sich eine theoretische Volumenausdehnung der Zelle im vollgeladen Zustand zwischen 93 μm und 133 μm .

Abbildung 5.17 belegt eine Volumenzunahme von 140 μm nach einer vollständigen Ladung der Pouchzelle am Ende der OCV-Phase. Der gemessene Wert liegt somit leicht oberhalb, wird aber aufgrund der vielen Annahmen und Vereinfachungen, die zum Berechnen der theoretischen Zellausdehnung getroffen wurden, als plausibel betrachtet. Zumal davon auszugehen ist, dass ein Druck auf die Elektroden von 77 kPa einen Einfluss auf die Volumenänderung hat.

5.3.2. Analyse und Diskussion der Zellausdehnung

Um die Volumenänderung der Zelle sowohl für den Lade- als auch für den Entladevorgang zu analysieren, wurde eine C-Ratenvariation bei einer Vorspannkraft der Zelle von 100 N und bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C durchgeführt. Ein Ladevorgang beginnt jeweils bei einem Ladezustand von 0 % und ein Entladevorgang entsprechend bei einem Ladezustand von 100 %. Vor der jeweiligen C-Rate wird dazu eine CV-Phase bei der unteren- bzw. oberen Spannungsgrenze durchgeführt bis der Strom einen Schwellwert von absolut C/40 unterschreitet. Im Anschluss einer C-Rate (Lade- und Entladevorgang) wird eine OCV-Phase mit einer Dauer

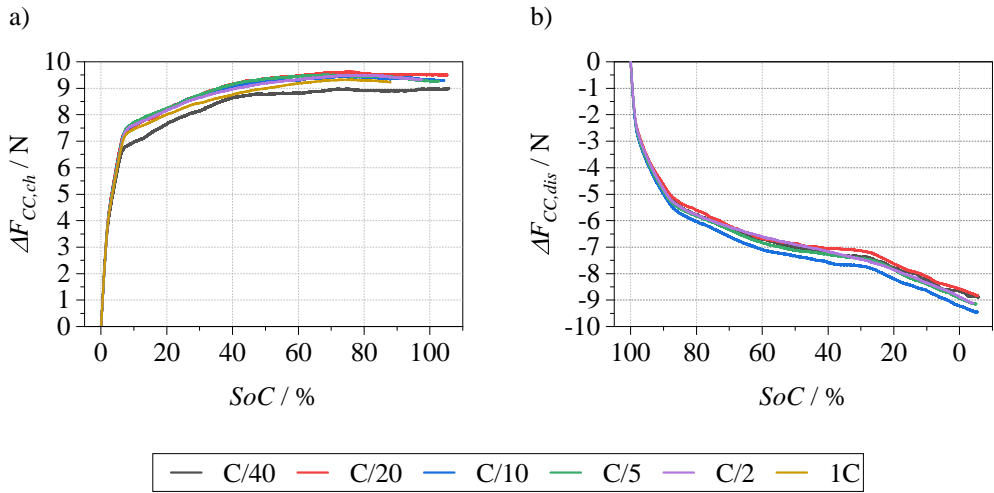


Abbildung 5.18: Kraftänderung während einer C-Ratenvariation der Pouchzelle bei einer Vorspannkraft von 100 N und bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C. In a) ist die Ladevariation und in b) die Entladevariation jeweils über den Ladezustand gezeigt. Der SoC ist auf die Nennkapazität der Pouchzelle bezogen.

von zwei Stunden durchgeführt, um das Einschwingverhalten der Volumenänderung nach einer Belastung zu analysieren.

Lade- und Entladeverhalten

In Abbildung 5.18 ist die gemessene Kraftänderung über den Ladezustand für die C-Ratenvariation gezeigt. Der SoC ist auf die Nennkapazität von 560 mAh normiert. Die gemessenen Signale für den a) Lade- und b) Entladevorgang zeigen keine systematische Stromabhängigkeit, weshalb die geringen Unterschiede als allgemeine Streuung betrachtet werden. Sowohl die kontinuierliche Volumenzunahme während des Ladens als auch die kontinuierliche Abnahme beim Entladen kann ausschließlich auf das Ein- und Ausbauen von Lithium in die einzelnen Graphitschichten zurück geführt werden. Die Intensität, mit welcher die Graphitschichten gefüllt werden, scheint dabei keinen Einfluss auf das Verhalten der Volumenänderung der Zelle zu haben. Neben der Ladezustandsabhängigkeit kann im direkten Vergleich zwischen Lade- und Entladekennlinie eine Wegabhängigkeit beobachtet werden. Dieses Verhalten führt zu einer deutlichen Hysterese zwischen Lade- und Entladevorgang und soll nun im Folgenden genauer betrachtet werden.

Hystereseverhalten

In Abbildung 5.19 a) ist die gemessene Kraftänderung aus der Variation (Abbildung 5.18) für den Lade- (rot) und Entladefall (blau) bei einer C-Rate von jeweils C/20 gezeigt. Bei einer

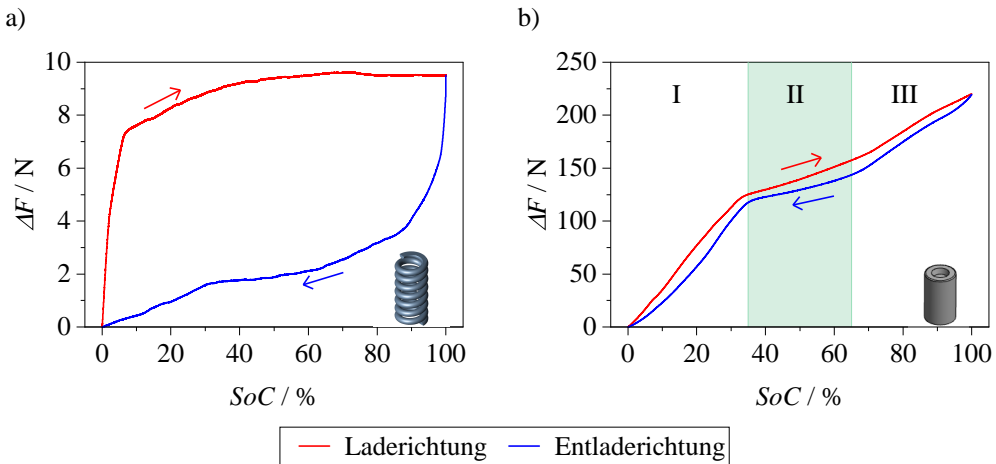


Abbildung 5.19: Hystereseverhalten der Kraftänderung für den Lade (rot)- und Entladevorgang (blau) bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C und einer C-Rate von C/20. In a) sind die gemessenen Kennlinien mit Einsatz der Feder und bei einer Vorspannkraft von 100 N gezeigt. In b) sind die Kraftverläufe mit Einsatz eines Metallbolzens und einer Vorspannkraft von 50 N dargestellt.

Federbelastung wirken Reibkräfte verformungs- und -rückverformungsbehindernd, welche bei Wechselbeanspruchung zu einer Hysterese der Federkennlinie führen [Mei15]. In einem weiteren Versuch wird die Feder daher durch einen nichtelastischen Metallbolzen ersetzt, sodass weitere Kriecheffekte des Aufbaus sicher ausgeschlossen werden können. In b) ist die gemessene Kraftänderung während eines Lade- (rot) und Entladevorgangs (blau) mit Metallbolzen gezeigt. Für eine Vergleichbarkeit zwischen Aufbau mit und ohne Feder wird auch hier eine C-Rate von C/20 für den Lade- und Entladefall bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C durchgeführt. Da dieser Aufbau keine Verformung von Material zulässt, wirkt die durch eine Volumenzunahme erzeugte Kraft vollständig und ungedämpft auf die Zelle. Die auf die Zelle einwirkende Kraft nimmt in diesem Fall während eines Ladevorgangs um 220 N zu. Zum Vergleich mit Feder erhöht sich die Kraft auf die Zelle während eines Zyklus um etwa 9 N. Von einer stationären Kraft im Betrieb kann somit nicht mehr ausgegangen werden, weshalb der Einsatz eines Metallbolzens lediglich zur Analyse des Messsignals genutzt wird. Weiter wurde in diesem Versuch die Vorspannkraft auf 50 N reduziert, da sonst die Ausgangsspannung des Kraftsensors die vom Messgerät obere Spannungsgrenze von 6 V überschreitet.

Die steile Zunahme am Anfang eines Ladevorgangs in a) wird auf eine reibungsbedingte Hystereseschleife der Feder zurückgeführt, da dieses Verhalten bei der Verwendung eines Metallbolzens in b) nicht zu erkennen ist. Entsprechend gilt dies auch für die steile Abnahme am Anfang eines Entladevorgangs. Der charakteristische Verlauf des Messsignals ist bei diesem Aufbau somit stark von der Feder beeinflusst. Unter Verwendung eines Metallbolzens kann hingegen die Charakteristik der gemessenen Kraftänderung vollständig der Volumenänderung der Zelle zugesprochen werden, da Einflüsse durch Kriecheffekte ausgeschlossen werden können. Der charakteristische Verlauf während des Lade- und Entladevorgangs unterscheidet sich dabei unmerklich voneinander, eine Wegabhängigkeit bleibt hingegen bestehen. Ein ähnliches

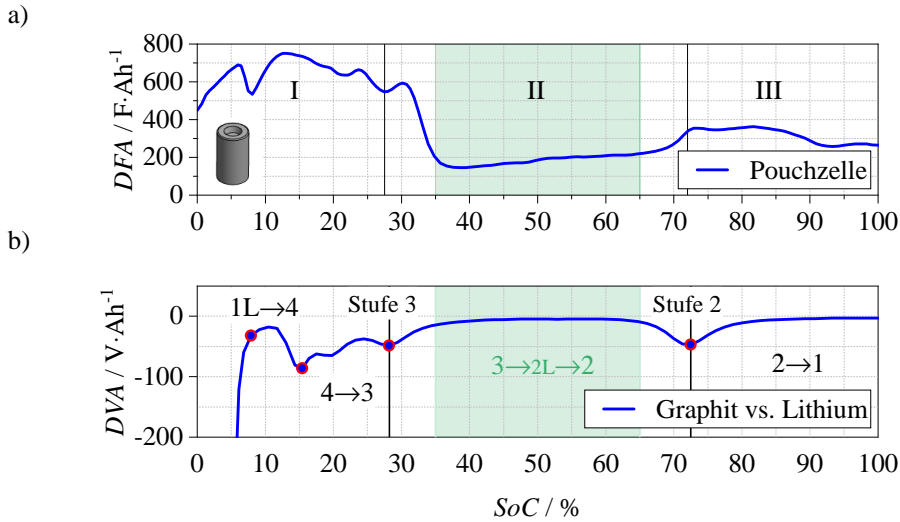


Abbildung 5.20: In a) ist die DFA (engl. differential force analysis) der Kraftänderung über die Ladungsmenge bei einer Vorspannkraft von 50 N und einer Umgebungstemperatur von 25 °C mit Metallbolzen gezeigt. Zur Berechnung der DFA wurde die Kraftänderung bei einer Laderate von C/20 herangezogen. In b) ist die DVA (blaue Kennlinie) der Graphitanode gegenüber Lithium bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C gezeigt. Die DVA ist aus der Kennlinienanalyse (Abbildung 5.5) entnommen. Die Potentialstufen sind mit blauen Kreisen und rotem Rand gekennzeichnet.

Hystereseverhalten wurde in [Bit14] bei einer Graphit/NMC Pouchzelle beobachtet. Die Zellausdehnung wurde dabei mittels Messuhr zentral auf der Zelloberfläche an einem lokalen Punkt gemessen, weshalb das Hystereseverhalten mit einem nicht repräsentativen Messpunkt begründet wurde. Im Gegensatz dazu wird im hier entwickelten Aufbau die Volumenänderung über die gesamte Zelloberfläche erfasst und reproduzierbar für verschiedene C-Raten beobachtet. Die Wegabhängigkeit wird daher auf eine unterschiedliche Volumenänderung von Graphit beim Ein- und Ausbau von Lithium zurückgeführt. In [Gri17a] wurde ebenfalls gezeigt, dass die Ladungsumkehr eine eigene Hysterese der Volumenänderung von Graphitpartikeln erzeugt.

Diskussion Zur Analyse der Charakteristik des Kraftverlaufs „mit Metallbolzen“ wird im folgenden die DFA (engl. differential force analysis) eingeführt, die der differentiellen Kraft nach der Ladung entspricht. Dies ermöglicht es, charakteristische Merkmale wie Stufen und Plateaus im Kraftverlauf besser aufzulösen. M. Bauer et al. [Bau16] hat in einem Halbzellaufbau die Volumenänderung einer Graphit-Elektrode während eines Lade- und Entladevorgangs gemessen und mit einer kommerziellen NMC/Graphit Pouchzelle verglichen. Der charakteristische Verlauf der Volumenänderung der Pouchzelle konnte dabei eindeutig den Phasenübergängen im Graphit zugesprochen werden. In Abbildung 5.20 ist deshalb neben der a) DFA zusätzlich die b) DVA der Graphitanode gegenüber Lithium aufgeführt. Die DVA ist aus der Kennlinienanalyse aus Abbildung 5.5 entnommen und befindet sich somit bereits im korrekten Potentialfenster der Pouchzelle.

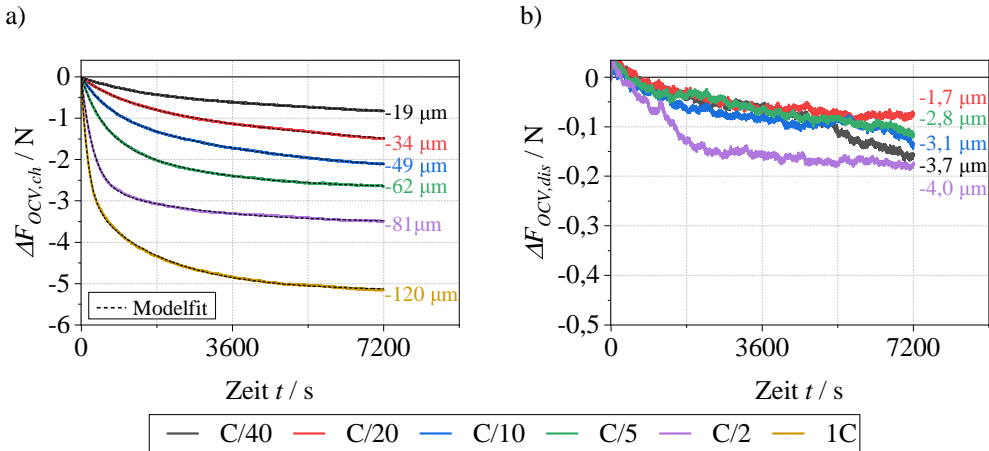


Abbildung 5.21: Kraftänderung in der OCV-Phase nach einer C-Ratenvariation bei einer Vorspannkraft von 100 N und einer Umgebungstemperatur von 25 °C. In a) ist die Kraftänderung nach einer Ladung und in b) nach einer Entladung gezeigt.

Die Kraftänderung in Abbildung 5.19 b) und die daraus berechnete DFA in Abbildung 5.20 a) wird im folgenden in drei Bereiche (I-III) eingeteilt. Bereich I mit der stärksten Änderung wurde in [Bau16] dem Phasenübergang 4L → 3L zugeschrieben. Die DFA in Abbildung 5.20 a) weist in diesem Bereich im Mittel eine Änderung von etwa $650 \text{ F} \cdot \text{Ah}^{-1}$ auf. Nach dem Übertritt von Stufe 3 befindet sich ein Plateau mit einer Steigung von etwa $200 \text{ F} \cdot \text{Ah}^{-1}$, welches Bereich II charakterisiert. In [Bau16] wurde dieses Verhalten dem Phasenübergang 3L → 2L zugewiesen, was die DFA bestätigt. Der Phasenübergang 2L → 2 wurde dabei vernachlässigt. In [Lou17] wird diesem Übergang keine zusätzliche Volumenänderung zugeschrieben, da hier lediglich eine Umsortierung der Lithium Atome in der Graphitschicht von unsortiert zu sortiert stattfindet. Neue Schichten in der Graphit-Anode werden dabei nicht geöffnet. Die Zunahme nach dem Übertritt von Stufe 2 bei einem SoC von 72 % kann dem Phasenübergang von 2 → 1 zugeschrieben werden (Bereich III). Die DFA weist hier einen sprunghaften Anstieg von $200 \text{ F} \cdot \text{Ah}^{-1}$ bis etwa $300 \text{ F} \cdot \text{Ah}^{-1}$ auf.

OCV-Verhalten

Abbildung 5.21 zeigt die Volumenänderung der Zelle in der jeweiligen OCV-Phase nach einem a) Lade- und b) Entladevorgang mit unterschiedlichen C-Raten. In der OCV-Phase nach einem Ladeschritt in a) zeigt die Volumenänderung eine deutliche Abnahme. Nach einer C/40 Ladung (quasi-stationär) nimmt das Volumen innerhalb von 2 h um $19 \mu\text{m}$ ab. Nach einer Ladung mit 1 C beträgt die Abnahme bereits $120 \mu\text{m}$. Da in dieser Phase kein Strom fließt und somit kein weiteres Lithium in das Aktivmaterial ein- bzw. ausgebaut wird, erscheint eine Volumenänderung im ersten Moment nicht plausibel. Die exponentielle Abnahme und die systematische Abhängigkeit des vorangegangenen Ladestroms lassen aber einen physikalischen Prozess vermuten. Weiter ist

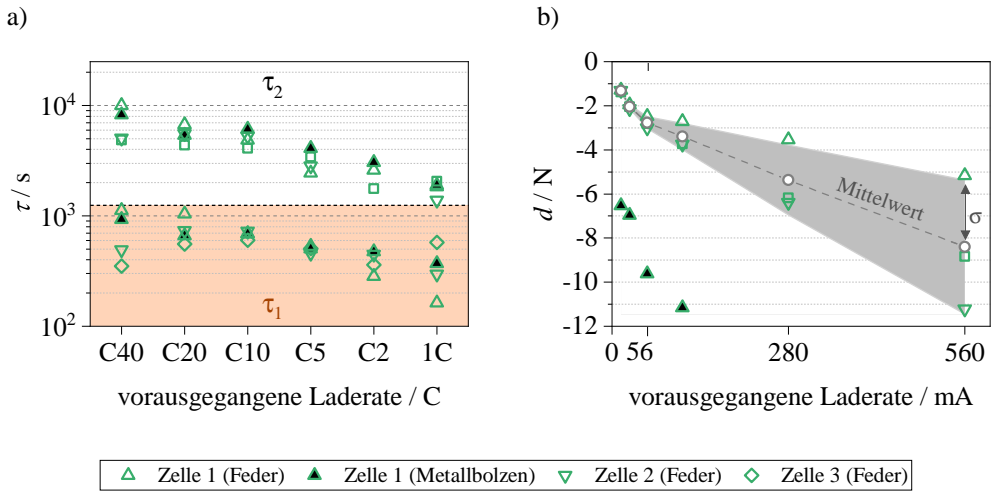


Abbildung 5.22: Fitparameter zur Beschreibung der Kraftabnahme während einer OCV-Phase nach einem Ladeschritt. In a) sind die beiden Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 und in b) die absolute Abnahme d in Abhängigkeit der vorangegangenen Laderate dargestellt. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit sind die Parameter jeweils aus einer C-Ratenvariation von drei Zellen gezeigt.

im vollgeladenen Zustand die Graphitanode lithiiert, weshalb von einem anodenseitigen Prozess ausgegangen wird. Nach einem Entladevorgang ist dieser Effekt nicht zu erkennen, siehe b), was diese Annahme bestätigt. In diesem Zustand ist die Graphitanode vollständig delithiiert und die Kathode entsprechend lithiiert.

Diskussion Im Betrieb kommt es durch die intern ablaufenden Verlustmechanismen zu einer inhomogenen Lithiumverteilung innerhalb der porösen Elektrodenstruktur, da separatorenahe Partikel aufgrund des kürzeren ionischen Pfades zuerst an den elektrochemischen Reaktionen teilnehmen. Diese Konzentrationsgradienten innerhalb einer Elektrode werden durch hohe Stromraten, große Aktivmaterialpartikel und die Tortuosität verstärkt. Der Konzentrationsausgleich erfolgt langsam nach der Stromabschaltung, was eine Volumenabnahme der separatorenahen Partikel mit sich bringt. Aufgrund der geringen Volumenänderung von NCA und LCO durch den Ein- bzw. Ausbau von Lithium, ist dieser Effekt im vollständig entladenen Zustand nicht zu beobachten bzw. kann messtechnisch nicht aufgelöst werden. Die geringe Änderung ($<4 \mu\text{m}$) wird daher als Messrauschen bewertet, da keine Systematik erkennbar ist. Das Abklingen nach einem Ladevorgang lässt sich hingegen mit folgendem Ansatz beschreiben.

$$\Delta F_{OCV, ch}(t) = a \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)} + b \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)} + d \quad (5.8)$$

Die Zeitkonstante τ gibt dabei an, nach welcher Zeit die Größe a und b um 37 % abgeklungen ist. Physikalisch entsprechen die beiden Größen jeweils einem Prozess mit einer individuellen

Zeitkonstante. Da die gemessene Kraftänderung auf den Anfangswert bezogen ist, entspricht d gerade der gesamten Abnahme in der OCV-Phase und somit gerade der Summe beider Anteile. Der Fit an die jeweilige Messkurve ist in Abbildung 5.21 a) (schwarz gestrichelt) gezeigt und wurde in Matlab mittels CNLS-Algorithmus durchgeführt.

In Abbildung 5.22 a) sind die beiden Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 sowie in b) die absolute Volumenabnahme d über die Stromrate aufgetragen. Um die Messdaten auf Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurde die C-Ratenvariation und die Fitroutine an drei Pouchzellen durchgeführt. Weiter wurde die C-Ratenvariation an Zelle 1 mit Feder (grüne Dreiecke) und mit Metallbolzen (schwarz ausgefüllte Dreiecke) durchgeführt. Die Zeitkonstante τ_1 (rot transparent hinterlegt) befindet sich unabhängig von der Zelle und Aufbau (mit und ohne Metallbolzen) zwischen $10^2 - 10^3$ Sekunden. Die Zeitkonstante τ_2 liegt hingegen um eine Dekade höher zwischen $10^3 - 10^4$ Sekunden. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass die Homogenisierung innerhalb der Graphitanode über zwei unterschiedliche Mechanismen abläuft.

Der Konzentrationsausgleich in einer porösen Elektrode findet zum einen über den ionischen Pfad im Elektrolyten und zum anderen über die Festkörperreaktion im Aktivmaterial statt. Im erst genannten Vorgang wird das Lithium aus einem Partikel mit einer höheren Lithiumkonzentration ausgebaut. Das Li-Ion (Li^+) wird anschließend durch den Elektrolyten zu einem Partikel mit einer geringeren Lithiumkonzentration transportiert, wo es letztendlich wieder interkaliert. Bei der Festkörperreaktion findet der Konzentrationsausgleich hingegen zwischen den Partikelgrenzflächen statt, ohne dass es zu einer Ionisierung eines Lithium-Atoms kommt. Der Diffusionskoeffizient und die Diffusionslänge im Medium bestimmen dabei die Geschwindigkeit dieses Vorgangs. In der Literatur wird der Diffusionskoeffizient von Graphit D_{C_6} in einem Bereich von vier Dekaden zwischen $10^{-11} - 5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ angegeben [Lev97, Aur98, Nis98, Fun98, Tan01, Ume01]. In der Dissertation Schönleber [Sch17c] wurde ein Diffusionskoeffizient für den Elektrolyten LP30 (BASF) mit 1 mol LiPF_6 mit $1,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Bei identischer Diffusionslänge wird der Konzentrationsausgleich über den Transport im Elektrolyten mindestens um eine Dekade schneller stattfinden als über das Aktivmaterial. Unter dieser Annahme kann der ermittelte Prozess mit der kleineren Zeitkonstanten τ_1 dem Ausgleich über den Elektrolyten und die größere Zeitkonstante τ_2 dem Konzentrationsausgleichsprozess über das Aktivmaterial zugeordnet werden. Weiter kann eine kontinuierliche Abnahme beider Zeitkonstanten für höhere Laderaten und somit für größere Konzentrationsgradienten beobachtet werden.

In Abbildung 5.22 b) ist dazu die absolute Abnahme d in Abhängigkeit der vorangegangenen Laderate gezeigt. Für Ladeströme kleiner 112 mA (C/5) zeigen alle drei Zellen ein reproduzierbares Verhalten auf. Die Standardabweichung bei der kleinsten Laderate (C/40) liegt hier bei 3 % bezogen auf den Mittelwert (graue Kreise). Für höhere Stromraten nimmt zum einen die Steigung merklich ab und zum anderen die Streuung der Werte zu. Nach einer Laderate von 1 C liegt im Mittel die größte Abnahme mit -8,4 N bei einer Standardabweichung von 36 % vor. Dies zeigt, dass für hohe Stromraten der Konzentrationsgradient im Graphit wie erwartet zunimmt, jedoch abhängig von der Zelle unterschiedlich stark ausfällt. Unter Verwendung eines Metallbolzen (grüne Dreiecke schwarz ausgefüllt) scheint eine deutlich stärkere Inhomogenität innerhalb der Graphit-Anode vorzuliegen. Da in diesem Versuch die Verspannkraft während

des Ladevorgangs um mehr als 200 % zugenommen hat, kann davon ausgegangen werden, dass eine höhere Druckeinwirkung auf die Zelle den Gradienten verstärkt. Bei der Mittelung und der Berechnung der Standardabweichung sind die Messdaten unter Verwendung des Metallbolzens nicht berücksichtigt, da hier keine quasi-stationäre Vorspannkraft während eines Ladevorgangs vorliegt.

5.4. Zusammenfassung

Grundcharakterisierung der Kokam Pouchzelle Zu Beginn wurde eine geeignete Zyklenzahl für eine benötigte Nachformierung der Zellen bestimmt. Dabei konnte gezeigt werden, dass nach 50 Zyklen keine signifikante Änderung der Zellimpedanz mehr stattfindet, weshalb alle Kokam Pouchzellen in dieser Arbeit vor ihrem Einsatz einer Nachformierung mit 50 Zyklen unterzogen werden. Die Streuung der Zellkapazität konnte bei 10 Zellen mit einer Standardabweichung von 0,16 % bestimmt werden und zeigt die gute Vergleichbarkeit der Zellen untereinander. Die gegenseitige Potentiallage der Elektroden wurde mittels Kennlinienanalyse bestimmt. Die geringste SoC-Abhängigkeit der Zellimpedanz $R_{0,5Hz}$ konnte bei einem mittleren SoC von 50 % bestimmt werden, weshalb in der vorliegenden Arbeit die Analyse der Zellimpedanz ausschließlich in diesem Ladezustand stattfindet. Die Quantifizierung der einzelnen Verlustprozesse bei einem SoC von 50 % erfolgte mittels EIS-Messung, DRT-Analyse und einem Kettenleitermodell. Aufbau des Modells und Mikrostrukturparameter wurden dabei vollständig aus der Dissertation Weiss [Wei19] übernommen. Es konnte auch gezeigt werden, dass sich bis auf den SEI-Widerstand aufgrund einer anderen Historie (unterschiedliche Zellchargen) die quantifizierten Prozesswiderstände in die ermittelte SoC-Abhängigkeit aus [Wei19] nahtlos einreihen. Mit 38 % und 43 m Ω hat die poröse Mikrostruktur dabei den größten Anteil an der Zellimpedanz (112 m Ω), was die Notwendigkeit einer Berücksichtigung der porösen Elektrodenstruktur bei der untersuchten kommerziellen Kokam Pouchzelle bestätigt. Für die einzelnen Verlustprozesse konnten folgende Anteile bestimmt werden:

- $R_{0, sim}$: ohm'scher Widerstand mit 19 % (21 m Ω),
- $R_{CT, K}$: Ladungstransferwiderstand Kathode mit 22 % (25 m Ω),
- $R_{CT, A}$: Ladungstransferwiderstand Anode mit 8 % (9 m Ω),
- R_{SEI} : Ladungstransferwiderstand SEI mit 6 % (7 m Ω) und
- R_{CC} : Kontaktwiderstand mit 7 % (7 m Ω).

Die Standardabweichung von R_{CC} unter den vier charakterisierten Zellen mit 2,7 m Ω wird als induktive Überlagerung durch Messkabel und Messaufbau interpretiert.

Vollzellaufbau mit Originalseparator und Ringreferenz In einer Zyklisierung mit 30 Zyklen konnte die Funktionalität und Stabilität des Aufbaus gezeigt werden. Über die gesamte Zyklisierung wurde der vom Hersteller angegebenen Spannungsbereich abgedeckt, ohne dass die einzelnen Elektrodenpotentiale ihre Stabilitätsgrenzen über- bzw. unterschritten. Weiter konnte die Ausbildung der SEI nach 10 Zyklen als abgeschlossen bestimmt werden, weshalb alle Vollzellen in der vorliegenden Dissertation nach dem Aufbau einer Formierung mit 10 Zyklen unterzogen werden. Die Validierung des Aufbaus erfolgte über den Vergleich der Zellspannungen zwischen Kokam Pouchzelle und Vollzelle. Bis zu einer Laderate von 2 C zeigte sich eine konstante und stetige Abweichung kleiner 130 mV. Erst ab einer Laderate von 3 C konvergierte die Abweichung, weshalb der Vollzellaufbau für Laderaten zwischen 0 – 2 C valide ist.

Mechanischer Aufbau Es konnte gezeigt werden, dass nach dem Verspannen der kommerziellen Kokam Pouchzellen eine 80-stündige Relaxationsphase nötig ist, um den Deformationsprozess der Zellen abzuschließen. Die theoretische Zellausdehnung während eines Ladezyklus wurde berechnet und damit der gemessene Wert von 140 µm auf Plausibilität geprüft. Weiter konnte gezeigt werden, dass die Verwendung einer Präzisionsfeder den Verlauf des Messsignals stark beeinflusst. Aufgrund von verformungs- und rückverformungsbehindernden Reibkräften kommt es zu einem Hystereseverhalten zwischen Lade- und Entladevorgang. Zur Analyse der Zellausdehnung während eines Ladevorgangs wurde daher die Feder durch einen nicht elastischen Metallbolzen ersetzt und die DFA (engl. differential force analysis) eingeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass beim Überfahren der Graphitstufe 2 bei einem SoC von 72 % eine sprunghafte Volumenzunahme der Zelle stattfindet, was auf das Öffnen einer weiteren Graphitschicht zurückgeführt wird. Das Abklingen der Zellausdehnung nach einer CC-Ladung ist vom vorangegangenen Ladestrom abhängig und wird als Ausgleich eines Konzentrationsgradienten innerhalb der porösen Elektrode interpretiert. Über einen Modellansatz konnten zwei Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten bestimmt werden, welche über Literaturwerte dem Konzentrationsausgleich über das (i) Aktivmaterial (Festkörperreaktion) und (ii) Elektrolyten zugeordnet wurden.

6. Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Teil dieses Kapitels wird der Einfluss von Lithium-Plating auf das Zellverhalten beim Schnellladen von kommerziellen Kokam Pouchzellen vorgestellt. Mittels Kettenleitermodell werden dabei erstmals die einzelnen Verlustprozesse unter Berücksichtigung des Beitrags der porösen Elektrodenstruktur bei Lithium-Plating quantifiziert. Im zweiten Teil werden die Betriebsgrenzen für das Schnellladen der Kokam Pouchzelle simulativ über ein Ersatzschaltbildmodell (ESB) bestimmt. Zur Parametrierung des Modells wird der Vollzellaufbau in einem Experimentalzellgehäuse verwendet, dessen Funktionalität in Abschnitt 5.2 bestätigt wurde. Auf Basis dieses ESB-Modells wird anschließend ein optimiertes Ladeverfahren für die Pouchzelle entwickelt und in Langzeitzyklen validiert. Im letzten Teil dieses Kapitels wird der Einfluss einer Vorspannkraft auf die ermittelten Betriebsgrenzen gezeigt. Erstmals wird über die Zellausdehnung im Betrieb und über eine systematische Kraftvariation der Einfluss einer Vorspannkraft auf das Lithium-Plating untersucht.

6.1. Zellverhalten bei Lithium-Plating

Lithium-Plating ist der limitierende Mechanismus für die Schnellladefähigkeit heutiger Lithium-Ionen Batterien (Unterabschnitt 2.1.5). Neben Laderate und Zelltemperatur sind auch mikrostrukturelle Eigenschaften der Elektroden wie Porosität, Elektrodendicke und Partikelgröße dafür entscheidend. Lithium-Plating wird im Folgenden während einer Langzeitzyklisierung durch entsprechende Randbedingungen provoziert und anschließend analysiert. Zur Untersuchung werden elektrische Charakterisierungsmethoden und analytische Verfahren sowohl chemisch als auch bildgebend miteinander kombiniert. Die dafür eingesetzten, teils in der Literatur etablierten und teils am Institut entwickelten Methoden sind ausnahmslos in den Grundlagen aufgeführt und beschrieben.

6.1.1. Zyklisierung und Charakterisierungsroutine

Zyklisierung Die Messroutine für die in dieser Arbeit durchgeführten Langzeitmessungen zeigt Abbildung 6.1. Das Ladeprofil (roter Rahmen) wird dabei unterschiedlich, alle weiteren Schritte (blauer Rahmen) werden identisch ausgeführt. Nach Erreichen der oberen Ladeschlussspannung von 4,2 V stellt eine anschließende CV-Phase sicher dass, trotz unterschiedlichem Ladeprofil

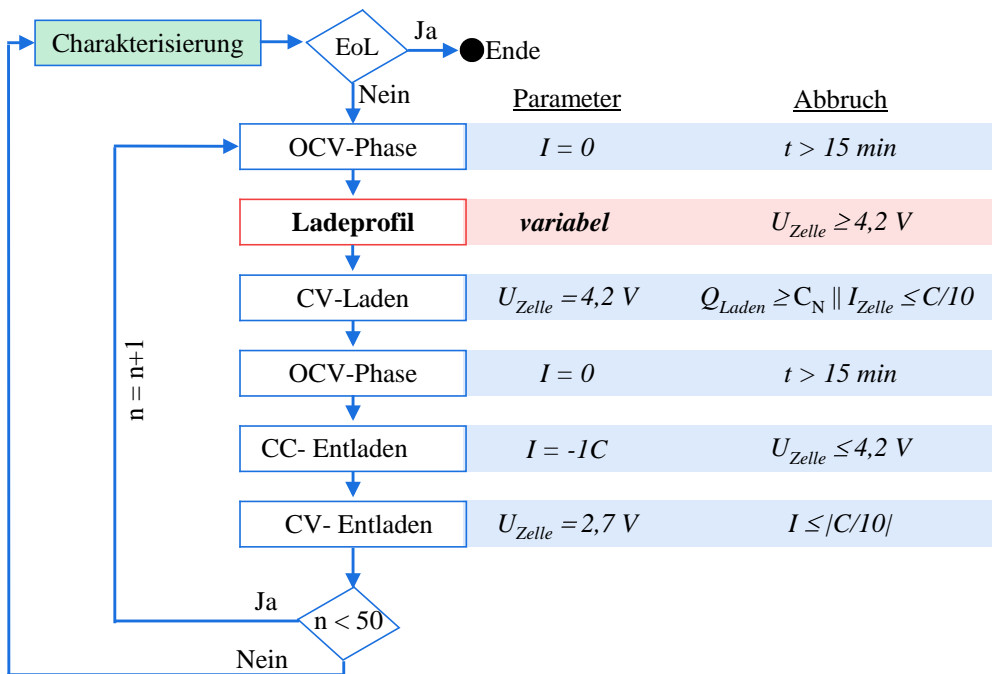


Abbildung 6.1: Flussdiagramm zur Langzeitzyklisierung unter Angabe der Parameter und Abbruchkriterien des jeweiligen Schritts.

eine vergleichbare Lademenge pro Zyklus in die Zelle eingebracht wird. Die CV-Phase und somit der gesamte Ladeschritt wird beendet, sobald der Ladestrom einen Schwellwert von $C/10$ unterschreitet oder die Nennkapazität C_N von 560 mAh erreicht wird. Die Entladung der Zelle findet im ersten Schritt über eine CC-Phase mit einer Rate von $-1C$ statt, bei der keine verstärkte Degradation stattfindet (Hälfte der maximalen Herstellerangabe). Eine CV-Phase an der unteren Spannungsgrenze bei 2,7 V soll anschließend eine vollständige Entladung sicherstellen. Eine Verschiebung des Potentialbereichs über die Zyklisierung lässt sich aufgrund des stetigen Kapazitätsverlustes in einer Zelle nicht restlos vermeiden, kann aber mit einer CV-Phase sowohl im Lade- als auch im Entladeschritt deutlich minimiert werden. Zum Abklingen der Zelltemperatur und der ablaufenden Prozesse wird zwischen einem Lade- und Entladeschritt jeweils eine OCV-Phase von 15 Minuten durchgeführt. Nach 50 Zyklen wird automatisch in die Charakterisierungsroutine bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C gewechselt.

Charakterisierung Das Flussdiagramm zur Charakterisierungsroutine ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Zellen werden aus dem vollständig entladenen Zustand mit einer moderaten Laderate von $C/2$ bis 3,78 V geladen, was bei der zu untersuchenden Zelle im Leerlauf einem Ladezustand von 50 % entspricht. Die CV-Phase im Anschluss stellt dabei sicher, dass sich die Zellen bei $I < C/40$ auch tatsächlich im gewünschten SoC (50 %) befinden. Die OCV-Phase

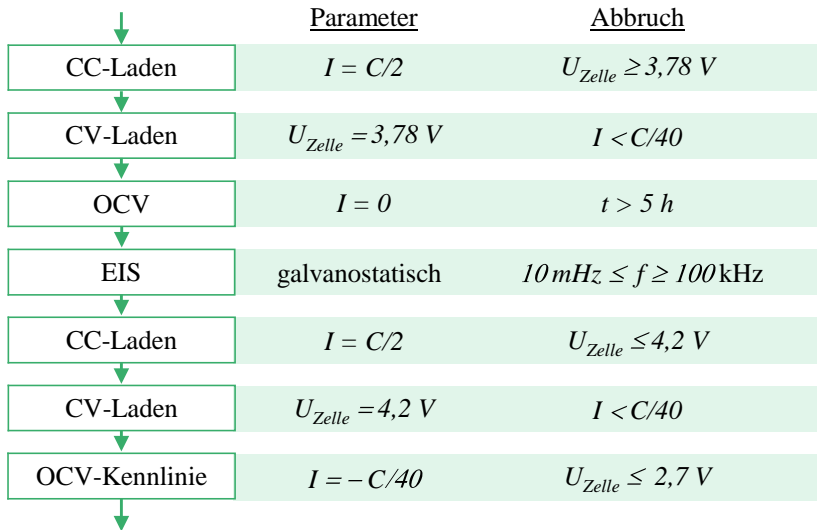


Abbildung 6.2: Flussdiagramm zur Charakterisierungsroutine unter Angabe der Parameter und Abbruchkriterien des jeweiligen Schritts.

von fünf Stunden garantiert eine EIS-Messung im stationären Zustand. Die Gültigkeit der EIS-Parameter wurde bereits in Abschnitt 5.1.1 mittels Kramers-Kronig-Residuen gezeigt. Nach der Impedanzmessung wird die Zelle in einer CC-CV Ladung vollständig geladen und im Anschluss daran eine OCV-Kennlinie mittels $C/40$ -Entladung (quasi-stationär) bis zur unteren Spannungsgrenze aufgenommen. Diese wird später zur Kennlinienanalyse herangezogen und dient zur Bestimmung der Zellkapazität. Das EoL-Kriterium (engl. end of life) ist auf die vom Hersteller garantierten 500 Zyklen bei einer verbleibenden Restkapazität von 80 % definiert. Tritt eines von beiden Ereignissen ein, wird nach der Charakterisierung die Langzeitzyklierung automatisch beendet. Die ersten beiden Zwischencharakterisierungen werden bereits nach jeweils 25 Zyklen durchgeführt.

6.1.2. CC-CV Profile

In dieser Langzeitzyklierung werden jeweils vier Zellen mit zwei unterschiedlichen Ladeprofilen bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C mit der Ablaufroutine nach Abbildung 6.1 zyklert. Dabei wird die Laderate in einem ersten Profil auf den vom Hersteller maximal angegeben Ladestrom von 1 C gesetzt und im zweiten Profil mit 2 C überschritten.

In Abbildung 6.3 sind die gemessenen Zeitsignale der beiden Profile aus dem jeweils dritten Zyklus einer Zelle gezeigt. In a) ist der Ladestrom auf der ersten y-Achse (linke Achse) und die Zellspannung auf der zweiten y-Achse (rechte Achse) über die Zeit dargestellt. Die 2 C-Rate (rot) führt während des Ladevorgangs zwangsläufig zu einer größeren Überspannung, weshalb die obere Spannungsgrenze bereits nach 20 Minuten erreicht wird, was in diesem Fall

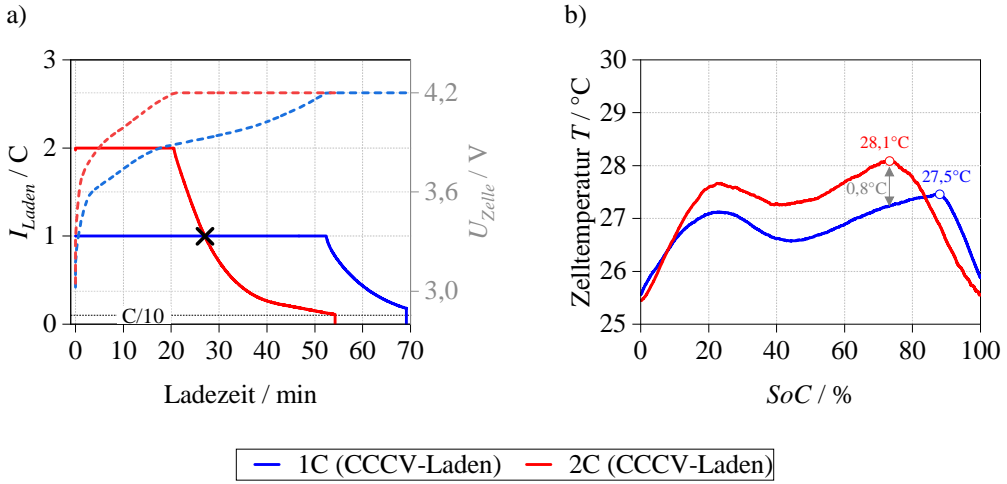


Abbildung 6.3: CCCV-Verfahren bei 25°C Umgebungstemperatur. a) Ladeprofil über die Zeit und b) die gemessene Zelltemperatur über den SoC. Blau entspricht einer Laderate von 1C und rot einer Laderate von 2C.

einem SoC von 68 % entspricht. Bei einer Laderate mit 1 C (blau) wird nach 52 Minuten und einem SoC von 87 % in die CV-Phase übergegangen. In beiden Profilen wird der Ladevorgang durch das Erreichen der Nennkapazität von 560 mAh beendet. Das Abbruchkriterium über den Ladestrom ($I < C/10$) setzt dann ein, wenn aufgrund einer fortgeschrittenen Zelldegradation die Nennkapazität nicht mehr zur Verfügung steht. Dieser Zyklus eignet sich also hervorragend, um die Profile miteinander zu vergleichen, da in beiden Fällen die identische Lademenge in die Zelle eingebracht wird. Eine Verdopplung des Ladestroms von 1 C auf 2 C führt nicht zu einer Verkürzung der Ladezeit um 50 %, sondern um lediglich 28 %. Dies wird durch die nichtlinearen Verlustprozesse verursacht. Daher müssen bei einer 2 C Ladung noch 32 % der Kapazität über die CV-Phase in die Zelle eingebracht werden, bei einer 1 C-Ladung hingegen knapp 13 %. Da die Zelltemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Degradation einer Zelle hat, ist in Abbildung 6.3 b) die gemessene Oberflächentemperatur für beide Profile über den Ladezustand gezeigt. Der Temperaturabgriff findet zur Vergleichbarkeit bei jeder Zelle an der gleichen Position statt. Dies ist essenziell, da aufgrund des Zelldesigns die Wärmeeinprägung asymmetrisch stattfindet. In diesem Fall entsteht ein nicht zu vernachlässigender Temperaturgradient zwischen vorderem (Ableiterfahnen) und hinterem Bereich. Die Eigenerwärmung einer Zelle kann bei hohen Belastungen hauptsächlich dem jouleschen Wärmestrom \dot{q}_{joule} zugesprochen werden, da im Vergleich zur Entropie der Strom quadratisch einfließt.

$$\dot{q}_{joule} = R_{Zelle}(SoC) \cdot I_{Laden}^2 \quad (6.1)$$

Darüber lässt sich nun erklären, dass die gemessene Oberflächentemperatur in der CC-Phase bei einer Laderate von 2 C (rot) stets über der Zelltemperatur bei einer Laderate von 1 C (blau) liegt.

Da in der CC-Phase der Ladestrom für beide Profile konstant ist, kann nach Gleichung 6.1 der charakteristische Verlauf der Temperaturänderung allein dem SoC abhängigen Zellwiderstand R_{Zelle} zugeordnet werden. Die maximale Oberflächentemperatur wird in beiden Profilen kurz nach dem Übergang in die CV-Phase erreicht. Der Unterschied zwischen beiden Maxima kann mit $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die größte Differenz beider Temperaturverläufe mit $0,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt werden. Aufgrund des geringen Unterschieds wird der thermische Einfluss auf das Lade- und Alterungsverhalten der untersuchten Zelle im weiteren Verlauf dieser Arbeit vernachlässigt. Das Abklingen der Temperatur in der CV-Phase folgt letztendlich der Reduzierung des Ladestroms, sodass gegen Ende eines Ladevorgangs näherungsweise die Umgebungstemperatur wieder erreicht wird. Die geringe Abweichung zu Beginn bei SoC 0 % kann auf eine unterschiedliche Position der Zellen innerhalb der Temperaturkammer zurückgeführt werden.

6.1.3. Kapazitätsverlust und Coulomb-Effizienz

Kapazitätsverlust In Abbildung 6.4 a) ist die aus jeweils vier Zellen gemittelte Entladekapazität beider Ladeprofile über die Zyklenzahl mit Standardabweichung gezeigt. Über die gesamte Lebensdauer kann für beide Laderaten eine gute Reproduzierbarkeit der ermittelten Kapazitäten nachgewiesen werden, sodass ein unterschiedliches Degradationsverhalten auf die unterschiedlichen Ladeprofile zurückzuführen ist.

Bei einer Laderate von 2 C (rot) ist der Kapazitätsverlust deutlich höher als bei einer Laderate von 1 C (blau). Bereits nach 50 Zyklen wird hier eine Restkapazität von 80 % unterschritten und somit das EoL-Kriterium erreicht. Dies unterstreicht den Einfluss der Laderate auf die Degradation und die Lebensdauer. Im Gegensatz dazu erreichen die Zellen, die nach Herstellerangabe mit 1 C geladen wurden, ihren EoL-Zustand erst nach 450 Zyklen. Unter Berücksichtigung der 50 Nachformierungszyklen wird die Herstellergarantie mit 500 Zyklen bei einer Restkapazität von mindestens 80 % also erreicht.

Coulomb-Effizienz In Abbildung 6.4 b) ist die Coulomb-Effizienz pro Zyklus für die jeweilige Laderate gezeigt. Die gute Reproduzierbarkeit der Zellen untereinander erlaubt es repräsentativ für ein Ladeprofil die Coulomb-Effizienz einer Zelle zu betrachten. Bei einer 1 C Ladung (blau) befindet sich die Coulomb-Effizienz über die 450 Zyklen zwischen 99,80 % und 100 %. In diesem Fall wird in jedem Zyklus mehr Ladung in die Zelle eingebracht, als im darauf folgenden Entladeschritt entnommen wird. Somit findet der Kapazitätsverlust hauptsächlich im Ladeschritt statt. Dabei ist auffällig, dass die Effizienz des ersten Zyklus nach einer Charakterisierung (blau transparent), deutlich unterhalb des Durchschnittswert von 99,96 % liegt. Dieser Effekt lässt sich auf die Charakterisierungsroutine zurückführen und zeigt die Sensitivität dieser Messgröße. Da in der Charakterisierungsroutine (Abbildung 6.2) die OCV-Kennlinie im letzten Schritt über eine C/40-Entladung aufgenommen wird, befinden sich die Zellen nach einer Charakterisierung immer in einem geringeren Ladezustand, als während der Zyklierung. Zum

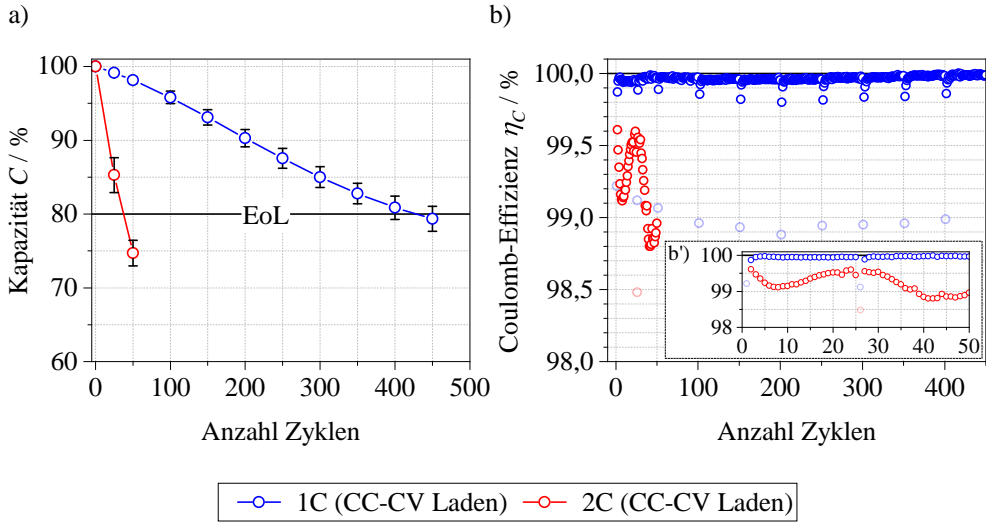


Abbildung 6.4: a) Kapazitätsentwicklung und b) Coulomb-Effizienz über die Zyklierung. Die Kapazitäten wurden mit einer C/40-Entladung bei 25°C bestimmt. Blau entspricht einer Ladung mit 1 C und rot mit 2 C nach dem CCCV-Protokoll. Der jeweilige Fehlerbalken gibt die relative Abweichung von vier Zellen an.

Vergleich, ein Entladeschritt während der Zyklierung wird beim Unterschreiten eines Schwellwerts von $C/10$ beendet. Dies führt dazu, dass im ersten Zyklus nach einer Charakterisierung folglich auch mehr Ladung in die Zellen eingebracht werden kann, als im darauffolgenden Entladeschritt entnommen wird. Diese Differenz spiegelt sich fälschlicherweise als Ladeverlust in der Coulomb-Effizienz wieder, weshalb jeweils der erste Wert nach einer Charakterisierung als nicht vertrauensvoll eingestuft und im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt wird.

Akkumuliert man die Coulomb-Effizienz über die Zyklen, so erhält man letztendlich den Ladeverlust über die gesamte Lebensdauer.

$$C_{\text{Verlust,Laden}} = \sum_{i=1}^n (100 - \eta_{C,i}) \quad (6.2)$$

wobei $\eta_{C,i}$ die Coulomb-Effizienz im jeweiligen Zyklus i und n die Gesamtanzahl der Zyklen entspricht. Bei einer Ladung mit 1 C ergibt sich nach Gleichung 6.2 ohne Berücksichtigung der Ausreißer ein Ladeverlust über die Zyklierung von 15,64 %. Im Vergleich zum tatsächlichen Kapazitätsverlust ist dieser Wert um 5,61 % geringer. Da der akkumulierte Ladeverlust lediglich die Zyklierung betrachtet, bleibt ein möglicher Kapazitätsverlust durch die Charakterisierungsroutine unbeachtet. Das Einschwingen der Coulomb-Effizienz nach einer Charakterisierung deutet jedoch an, dass zu Beginn einer Zyklierung ein verstärkter Verlust stattfindet. Nach etwa vier Zyklen befindet sich die Coulomb-Effizienz in einem stabilen und konstanten Bereich. Die

Diskrepanz von 5,61 % kann nun auf die fehlenden 10 Werte gleichmäßig aufgeteilt werden, sodass für diese eine mittlerer Effizienz von 99,44 % gilt.

Die Coulomb-Effizienz bei einer Laderate von 2 C (rot) fällt hingegen vom ersten Zyklus an deutlich geringer aus, sodass über die Zyklierung ein Durchschnittswert von 99,22 % bestimmt werden kann. Nach Gleichung 6.2 ergibt sich für diese Zelle ein akkumulierter Ladeverlust über die Zyklierung von 37,11 %. Auch hier bleiben die Ausreißer unberücksichtigt. Im Unterschied zur 1 C Ladung fällt der tatsächliche Kapazitätsverlust der Zelle im EoL-Zustand mit 26,74 % jedoch deutlich geringer aus. Der Fehler aufgrund einer nicht Berücksichtigung der Ausreißer würde in diesem Fall die Differenz noch vergrößern. Bei einer Laderate von 2 C kann also ein reversibler Ladeverlust von mindestens 10,37 % bestimmt werden. Der oszillierende Verlauf der Coulomb-Effizienz bei einem abnehmendem Mittelwert deutet zusätzlich auf einen reversiblen Prozess hin, siehe Bildausschnitt b'). In der Literatur kann gezeigt werden, dass zwischen 6 – 9 % von bereits abgeschiedenen Lithium nach einer gewissen Anzahl an Zyklen [Pet15] oder zeitlichen Ruhephase [Wal17] zur Zyklierung wieder zur Verfügung steht. Während Plating im auftretenden Zyklus zu einem Ladeverlust führt, kann das Abtragen (Stripping) in späteren Zyklen wieder zu einer Zunahme der Coulomb-Effizienz führen. Ein oszillierendes Verhalten der Coulomb-Effizienz kann also über eine Wechselwirkung zwischen Plating und Stripping begründet werden. Das ständige Abscheiden und wieder Abbauen von metallischem Lithium führt zusätzlich dazu, dass teilweise auf der Anodenoberfläche abgeschiedenes Lithium durch die Bildung einer SEI-Schicht elektrisch von der Anode isoliert wird (Dead Lithium) und am Ladungstransfer nicht mehr teilnimmt [Wal18]. Ein signifikanter Kapazitätsverlust ist die Folge, was die Lebensdauer bei einer Laderate mit 2 C auf 50 Zyklen anstelle von 450 Zyklen bei 1 C reduziert.

OCV-Kennlinienanalyse Im nächsten Schritt soll die Herkunft des Kapazitätsverlustes mittels Kennlinienanalyse bestimmt werden. Dazu werden die aufgenommenen Kathoden- und Anodenkennlinien aus dem BoL-Zustand aus Unterabschnitt 5.1.2 herangezogen. Diese werden letztendlich so gestaucht und gegeneinander verschoben, dass ihre Differenz gerade der gealterten OCV-Kennlinie der Pouchzelle entspricht. Eine Stauchung der Elektrodenkennlinie stellt dabei einen Aktivmassenverlust und eine Verschiebung gegeneinander einen Verlust von zyklisierbarem Lithium dar. Der Aktivmassenverlust einer Elektrode kann indes auch über eine Kapazitätsbestimmung in einem Experimentalhalbzellaufbau ermittelt werden. Das Öffnen einer Pouchzelle, sowie der Aufbau einer Experimentalhalbzelle ist jedoch mit einem enormen Zeitaufwand verbunden. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass sich das Aktivmaterial von stark gealterten Zellen beim Öffnen der Pouchzelle teilweise von den Ableitern ablöst und somit eine korrekte Kapazitätsbestimmung der Elektrode nicht mehr gegeben ist.

In Abbildung 6.5 a) sind die gemessenen Kennlinien einer Zelle gezeigt, welche mit 2 C zyklisiert wurde (grauton). Im Vergleich zum Anodenpotential c) muss das Kathodenpotential b) gegenüber Lithium nur unwesentlich verschoben werden. Weiter zeigt sich, dass weder die Kathode noch Anode die Vollzellkapazität limitiert. Das Anodenpotential verschiebt sich gerade um den Kapazitätsverlust der Pouchzelle. Nach 25 Zyklen bedeutet dies eine Verschiebung um 14 % und nach 50 Zyklen entsprechend um 25 % (blaue Pfeile). Dieses Verhalten ist allein dem Verlust

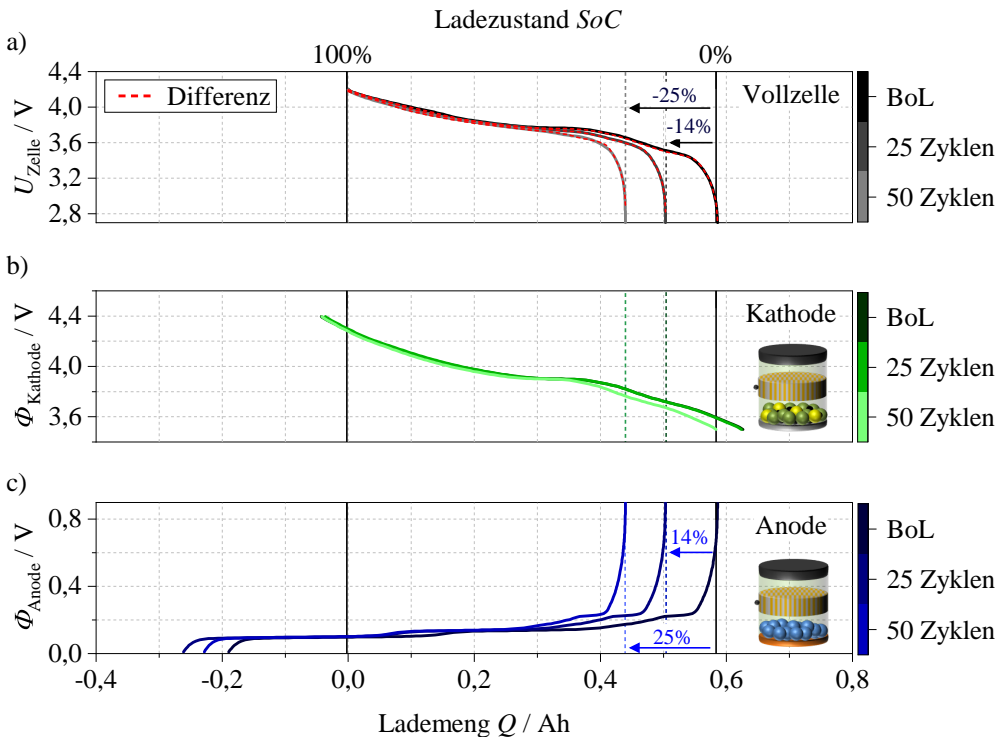


Abbildung 6.5: Kennlinienmatching über die Zyklierung. Zelle zyklisiert mit dem CCCV-Protokoll mit 2C bei 25°C. OCV-Kennlinien aufgenommen jeweils mit einer C/40-Entladung bei 25°C.

von zyklierbarem Lithium zuzuschreiben, da in diesem Fall die Anodenkapazität nicht mehr vollständig ausgeschöpft werden kann. Die Differenz beider Elektrodenpotentiale beschreibt die gemessene Vollzellspannung zufriedenstellend, siehe a) rot gestrichelt.

In Abbildung 6.6 sind die jeweiligen DVAs gezeigt. Die DVA der Zelle, welche mit einer Laderate von 1 C zyklisiert wurde, zeigt nach 25 Zyklen (blau transparent) keinen nennenswerten Unterschied verglichen zum BoL-Zustand (schwarz gestrichelt). In diesem Zustand weist die Zelle einen Kapazitätsverlust von 0,6 % auf, weshalb dies auch zu erwarten ist. Nach 450 Zyklen und einem Kapazitätsverlust von knapp 21 % zeigt die DVA der gleichen Zelle hingegen eine deutliche Verschiebung (blau). Die beiden Graphitstufen (1 und 2) erfahren dabei einen merklichen Drift nach links (blaue Pfeile). Die Charakteristik der DVA verändert sich dabei lediglich im Bereich vom Kathoden Plateau. In diesem Fall schiebt sich aufgrund des Kapazitätsverlusts der steile Potentialverlauf der Anode Stufe 1 über das Plateau der Kathode. Dies führt zu einem scheinbaren Verschwinden des Plateaus in der DVA der Vollzelle. Eine korrekte Stauchung der Kathode kann jedoch über ihre Potentiallage durchgeführt werden, da diese letztendlich für die absolute Zellspannung entscheidend ist. Bei der Graphitanode ist dies aufgrund ihrer geringen Potentiallage und der ausgeprägten Plateaus hingegen nicht möglich. In diesem Fall sind für eine korrekte Stauchung die charakteristischen Stufen des Graphits essenziell. Nach 450 Zyklen

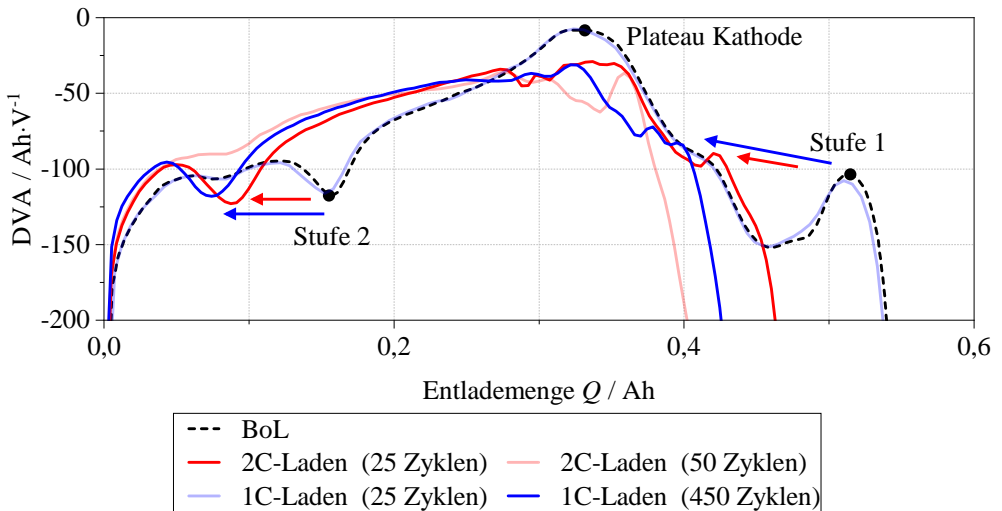


Abbildung 6.6: DVA der Kokam Pouchzelle bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C im BoL-Zustand (schwarz gestrichelt), nach 25 Zyklen mit einer Laderate von 2 C (rot), nach 50 Zyklen mit einer Laderate von 2 C (rot transparent), nach 25 Zyklen mit einer Laderate von 1 C (blau transparent) und nach 450 Zyklen mit einer Laderate von 1 C (blau).

sind die beiden Stufen der Anode noch klar erkennbar, sodass hier eine korrekte Stauchung der Kennlinie und somit eine gültige Aussage über den Aktivmaterialverlust getroffen werden kann. Die DVA der Zelle, welche mit einer Laderate von 2 C geladen wurde, zeigt bereits nach 25 Zyklen (rot) und einem Kapazitätsverlust von 14 % eine nahezu identisch starke Verschiebung der beiden Graphitstufen (rote Pfeile). Nach 50 Zyklen und einem Kapazitätsverlust von 25 % (rot transparent) ist die Stufe 2 hingegen nicht mehr eindeutig zuordenbar. Das lokale Minimum bei etwa 0,1 Ah kann in diesem Fall nicht verlässlich der Potentialstufe im Graphit zugewiesen werden. Zumal bei einem Anwachsen des Kapazitätsverlustes eine weitere Verschiebung der Stufe zu erwarten wäre. In diesem Fall befindet sich die Stufe aufgrund des signifikanten Kapazitätsverlustes nicht mehr im Potentialfenster der Pouchzelle. Dieser Effekt macht ein korrektes Matching der Kennlinien und somit eine zuverlässige Bestimmung des Aktivmaterialverlustes unmöglich. Zur Quantifizierung der Kapazitätsverluste wird aus diesem Grund bei einer Laderate von 2 C die Charakterisierung nach 25 Zyklen herangezogen. Da zwischen Zyklus 25 und 50 sowohl im Verlauf der Abnahme des Kapazitätsverlustes als auch im Verlauf der Coulomb-Effizienz bei dieser Zelle keine wirkliche Veränderung erkennbar ist, wird davon ausgegangen, dass die Herkunft des Kapazitätsverlustes im EoL-Zustand dem gleichen Ursprung zugrunde liegt wie nach 25 Zyklen.

Quantifizierung des Kapazitätsverlustes In Abbildung 6.7 sind die aus der Kennlinienanalyse gewonnenen Verluste gegenüber dem jeweiligen BoL-Zustand für beide Profile in

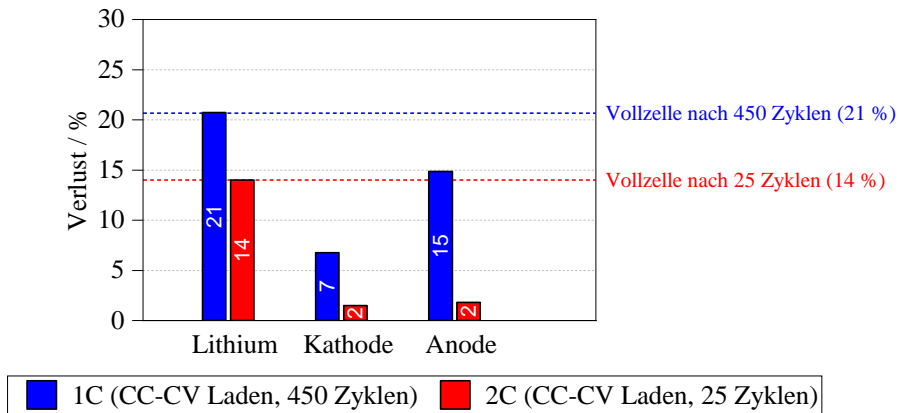


Abbildung 6.7: Identifikation des Kapazitätsverlustes. Als Balkendiagramm ist der Verlust von Aktivmaterial der Kathode und Anode sowie der Verlust von zykliebarem Lithium relativ zum jeweiligen Neuzustand (BoL-Zustand) gezeigt. In rot ist repräsentativ eine Zelle, welche mit 2 C und in blau eine Zelle, welche mit 1 C geladen wurde, gezeigt.

einem Balkendiagramm dargestellt. In beiden Ladeprofilen kann letztendlich reiner Lithiumverlust für den Kapazitätsverlust verantwortlich gemacht werden. Die Zellen, welche innerhalb der Herstellerangabe geladen wurden (blau) erreichen unter Berücksichtigung der 50 Nachformierungszyklen die vom Hersteller garantierten 500 Zyklen bei einer Mindestkapazität von 80 %. Dieses Verhalten konnte für die untersuchte Zelle in der Dissertation Weiss [Wei19] in einer Alterungsstudie unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls festgestellt werden. Der stetige und geringe Kapazitätsverlust über die Zyklierung wurde dabei der Neuformierung der SEI-Schicht zugesprochen. Begründet wird dieses Verhalten durch die Volumenänderung der Graphitpartikel beim Ein- und Ausbau von Lithium. Dies führt während der Zyklierung zu einer ständigen Oberflächenänderung der Graphitanode und somit zu einem stetigen Aufbrechen und Neubilden der SEI unter Bindung von Lithium. In der Literatur wird dieser dynamische Effekt als einer der Hauptalterungsmechanismen bei Verwendung von Graphit als Anodenmaterial beschrieben [Bro01, Bar13]. Kombiniert man beide Methoden miteinander (Coulomb-Effizienz und Kennlinienanalyse), dann ergibt sich im Durchschnitt ein Lithiumverlust von 0,04 % pro Ladezyklus. Der Verlust von Aktivmaterial, anodenseitig 15 % und kathodenseitig 7 % decken sich ebenfalls mit den Ergebnissen aus der Dissertation Weiss [Wei19]. Das „Atmen“ der Elektroden während einer Zyklierung führt unweigerlich zu mechanischen Spannungen, was vereinzelt zu einem Auf- bzw. Wegbrechen (Cracking) von Aktivmaterialpartikeln führt. Sind Partikel elektrisch nicht mehr an die Elektroden angebunden, so nehmen diese an keinen Reaktionen mehr teil und bleiben somit inaktiv und tragen zum Aktivmaterialverlust bei. Da eine Volumenänderung von Graphit um ein vielfaches größer als bei den eingesetzten Kathodenmaterialien ist, wird auch ein größerer Verlust von Aktivmaterial an der Anode erwartet. Weiter trägt die Zersetzung von Bindermaterial über die Zyklierung zusätzlich zu einem Isolieren von einzelnen Aktivmaterialpartikeln bei.

Der deutlich geringere Aktivmaterialverlust sowohl der Kathode mit 2 % als auch der Anode mit 2 % bei einer Laderate von 2 C lässt sich hier über die verkürzte Zyklenzahl begründen.

Bei Verdopplung der Laderate kann dabei ein durchschnittlicher Lithiumverlust von 0,78 % pro Ladezyklus festgestellt werden, wobei in diesem Fall ein reversibler Anteil von etwa 10 % bestimmt wurde. Der signifikant hohe Kapazitätsverlust kann dabei nicht allein auf die Formierung der SEI zurückgeführt werden, die nicht reversibel erfolgt.

6.1.4. Post-mortem-Analyse

REM-Analyse

In Abbildung 6.8 ist ein Lichtbild eines Anodensheets aus EoL-Zellen mit einer Laderate von 1 C und 2 C abgebildet. Demgegenüber steht ein Ausschnitt der Oberfläche mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahme bei 5.000-facher Vergrößerung. Als Referenz dient eine vollständig delithiierte Anode einer unzyklierten Zelle, (siehe a). Das unzyklierte Anodensheet zeigt einen homogen dunkelgrauen Farbton, bei 5.000-facher Vergrößerung ist die typische Oberflächenmorphologie der Graphitpartikel gut zu erkennen.

Das 450-mal mit 1 C-zyklierte Anodensheet weist in b) bereits einen mittelgrauen Farbton auf. Abhängig vom Lithiierungsgrad verändert Graphit seine Farbe im Lichtmikroskop von einem dunkleren, zu helleren Grautönen, bis schließlich im volllithiierten Zustand ein goldener Farbton erreicht wird [Uhl15]. Lithiumrückstände aufgrund der Zyklisierung führen somit zu einem leicht helleren Grauton der Graphitanode. Weiter weist die zyklisierte Anode in den unteren Quadranten hellere Bereiche auf. In der Literatur werden solche Verfärbungen der Graphitoberfläche als Lithiumablagerungen identifiziert [Bit14, Bir15, Spi17, Kim17]. Bei 5.000-facher Vergrößerung sind die Umrisse der Graphitpartikel noch gut erreichbar, aber stellenweise mit einer „Haut“ überzogen. Diese bestehen vermutlich aus Lithium(reichen) Ablagerungen.

Das 50 Mal mit 2 C-zyklierte Anodensheet weist in c) einen hellgrauen Farbton auf. Bei 5.000-facher Vergrößerung ist die eigentliche Oberfläche der Graphitpartikel nicht mehr sichtbar, stattdessen ist diese vollständig mit einem Netz aus feinen Nadeln bedeckt. Auch bei dieser Zelle wurden unterschiedliche Anodensheets an unterschiedlichen Positionen mittels REM analysiert, wobei sich in allen Ausschnitten ein ähnliches Bild zeigte. In der Literatur wird bei hohen Laderaten häufig eine solche nadelförmige Struktur von abgeschiedenen metallischen Lithium beobachtet. Im allgemeinen reichen die Beschreibungen der Ablagerungsstruktur von moosartig [Che17], nadelförmig [Eck17], faserartig [Yan14a], granulaartig [Yan14b] bis hin zu netzartig [Uhl15]. In [Liu19] wurde an einer Lithiummetallanode mittels REM-Bildern gezeigt, wie durch ständiges Abscheiden (Plating) und Ablösen (Stripping) eine solche nadelförmige Struktur entsteht. In [Che17] konnte gezeigt werden, dass sich die Morphologie des abgeschiedenen Lithiums mit der Stromdichte ändert. Hohe Stromdichten verursachen Dendritenbildung d.h. deutlich erkennbare Nadeln, geringe Stromdichten feine, moosartige Ablagerungen. Diese Beobachtungen stimmen mit den hier gewonnenen Erkenntnissen überein.

Die mit blauen (1 C) bzw. roten (2 C) Kreisen markierten Stellen geben die Position an, an denen der innere Stapelaufbau bei der Herstellung zusammen gepresst wird. Beim Zerlegen der Zelle haften die Elektroden an diesen Punkten verstärkt am Separator. Nach dem Abtrennen der

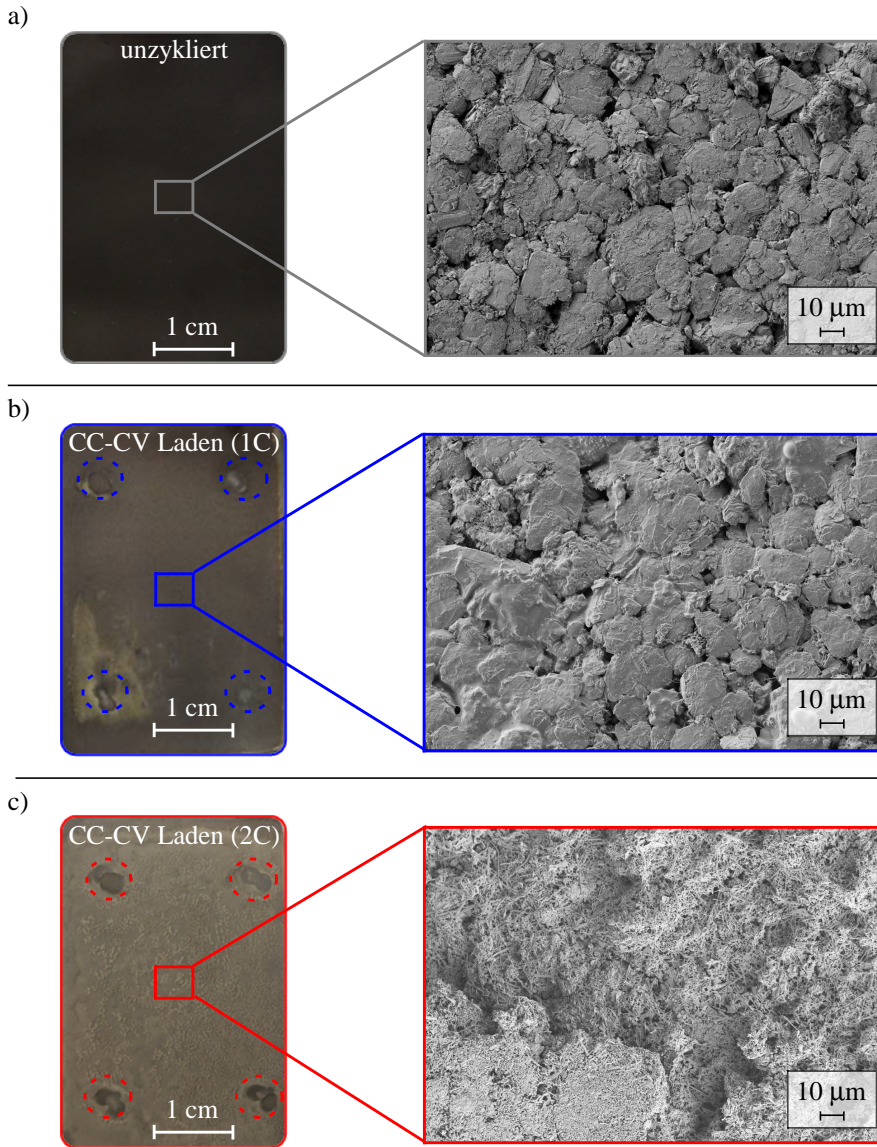


Abbildung 6.8: Lichtbilder von Anodensheets aus der Kokam Pouchzelle. Demgegenüber zeigt einen Ausschnitt der Oberfläche mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahme bei 5.000-facher Vergrößerung. Als Referenz ist in a) eine Graphitanode aus einer unzyklierten Zelle, in b) nach 450 Zyklen mit einer Laderate von 1 C und in c) nach 50 Zyklen mit einer Laderate von 2 C gezeigt.

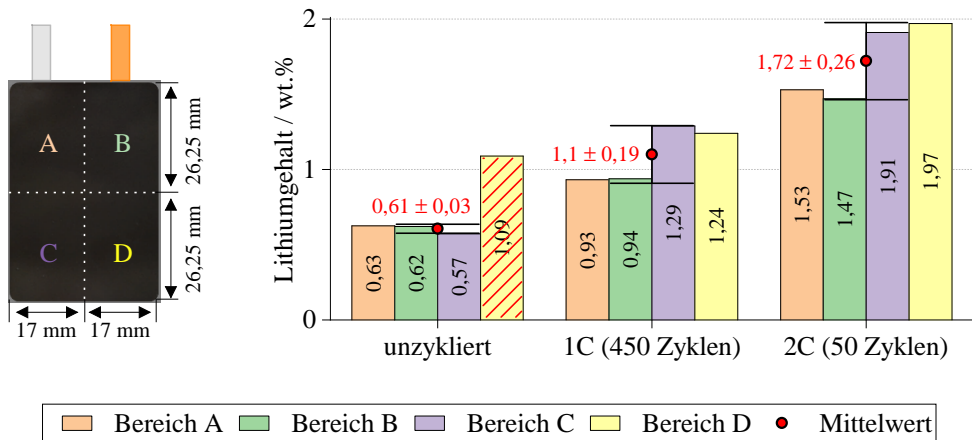


Abbildung 6.9: Nasschemische Analyse durchgeführt am Institut für Angewandte Materialien- Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP). Quantifizierung des Lithiumgehalts eines Anodensheets unzykliert, nach einer Laderate mit 1 C und 450 Zyklen und nach einer Laderate mit 2 C und 50 Zyklen. Alle Anoden wurden zuvor über eine C/40 Entladung vollständig entladen.

einzelnen Sheets können deutlich sichtbare Rückstände auf der Separatorfolie an diesen Stellen beobachtet werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass Lithiumablagerungen und teilweise Aktivmaterialpartikel an diesen Stellen mit dem Separator entfernt wurden.

Nasschemische Analyse am IAM-AWP

Zur Quantifizierung des Lithiumgehalts wurden die gleichen Anodensheets aus Abbildung 6.8 am Institut für Angewandte Materialien-Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) nasschemisch analysiert. Aus diesen wurden vier gleichgroße Bereiche (A,B,C und D) geschnitten. Die ermittelten Lithiumgehalte sind in Abbildung 6.9 in Gewichtsangabe dargestellt. Da Lithium unter Standardbedingungen die geringste Dichte der festen Elemente aufweist und sich das Gesamtgewicht einer Probe in diesem Fall aus Graphit (Aktivmaterial) und Kupfer (Ableiter) zusammensetzt, befinden sich die ermittelten Anteile im einstelligen Prozentbereich. Mit einer Messungenauigkeit kleiner als $\pm 0,04\%$ können die ermittelten Werte zur Interpretation herangezogen werden.

Die nicht zyklizierte Anode besitzt in A bis C einen mittleren Lithiumgehalt von $0,61\% \pm 0,03\%$. In Bereich D (gelb) ist das Ergebnis mit $1,1\%$ fast doppelt so groß. Dieser bleibt unberücksichtigt, da von einer Beschädigung der Probe während des Transports oder der Probenvorbereitung ausgegangen wird.

Die mit 1 C zyklizierte Anode weist über A bis D gemittelt einen Lithiumgehalt von $1,1\% \pm 0,2\%$ auf. Vermutlich wird dieser deutlich höhere Lithiumgehalt nach 450 Zyklen durch eine dickere SEI-Schicht verursacht. Der etwas hellere untere Bereich in Abbildung 6.8 b) korrespondiert dabei gut mit dem um $0,33\%$ höheren Lithiumgehalt in den Bereichen C und D. Der bei dieser Zelle erhöhte Lithiumgehalt in den beiden unteren (ableiterfernen) Bereichen wird

durch eine inhomogene Stromdichtenverteilung und eine damit gekoppelte inhomogene Temperaturverteilung verursacht. In [Sam14] wurde die Stromdichten- und Temperaturverteilung unterschiedlicher Pouchzellendesigns unter Last simuliert. Bei der oben gelegenen Anordnung der Ableitfahnen kommt es aufgrund unterschiedlich langer Strompfade zu einer ungleichen Stromdichten- und somit Temperaturverteilung zwischen den ableiternahen (A und B) und ableiterfernen (C und D) Bereichen.

Die mit 2 C zyklizierte Anode weist über A bis D gemittelt einen Lithiumgehalt von $1,72\% \pm 0,3\%$ auf. Hier unterscheidet sich A,B von C,D um $0,44\%$. Auch dieses Analyseergebnis korrespondiert sehr gut mit den mikroskopischen Befunden in Abbildung 6.8 c).

6.1.5. Impedanzanalyse

In der vorhergehenden Analyse konnte auf den mit 1 C- bzw. 2 C- zyklizierten Anoden ein unterschiedlicher aber erhöhter Lithiumgehalt nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis soll im Folgenden mit den Impedanzdaten korreliert werden, die durch EIS-Messungen bei SoC 50 % und einer Umgebungstemperatur von $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt wurden.

EIS und DRT

Die mit 1 C zyklizierte Zelle wurde über die 450 Zyklen insgesamt 11 -mal charakterisiert. In Abbildung 6.10 a) sind zur besseren Übersichtlichkeit nur die Impedanzspektren nach 25, 50, 100, 200, 300, 400 und 450 Zyklen dargestellt. Der Durchtrittswiderstand R_0 , der von einer unvermeidlichen Induktivität überlagert ist, vergrößert sich von BoL bis EoL um 5 % von $33,1\text{ m}\Omega$ auf $34,8\text{ m}\Omega$. Der Polarisationsanteil $R_{pol'}$ nimmt ebenfalls stetig von BoL zu EoL um 7 % von $80,8\text{ m}\Omega$ auf $86,3\text{ m}\Omega$ zu. Die dazugehörigen Verteilungen der Relaxationszeiten (DRTs) in Abbildung 6.10 b) zeigen ein gegenläufiges Verhalten der einzelnen Verlustprozesse über die 450 Zyklen. Während der Kontaktprozess P_{CC} und der kathodenseitige Ladungstransferprozess $P_{CT,K}$ stetig über die Zyklisierung anwachsen, verringert sich die Zellimpedanz im mittleren Frequenzbereich, welcher dem anodenseitigen SEI-Prozess P_{SEI} zugeordnet ist.

Die mit 2 C zyklizierte Zelle wurde über die 50 Zyklen insgesamt 3 -mal mittels EIS charakterisiert, siehe Abbildung 6.10 c). Durchtrittswiderstand R_0 und Polarisationswiderstand $R_{pol'}$ steigen zunächst unwesentlich von BoL bis zum 25. Zyklus, danach aber sprunghaft bis bei Zyklus 50 das EoL-Kriterium erreicht wird. R_0 vergrößert sich von $32,5\text{ m}\Omega$ (BoL) über $36,0\text{ m}\Omega$ (25 Zyklen) auf $52,2\text{ m}\Omega$ (50 Zyklen), was einem Zuwachs von 61 % entspricht. Der Polarisationswiderstand $R_{pol'}$ steigt von $79,5\text{ m}\Omega$ (BoL) über $82,3\text{ m}\Omega$ (25 Zyklen) auf $110\text{ m}\Omega$ (50 Zyklen), was einem Zuwachs von 39 % entspricht. Die Verteilungen der Relaxationszeiten (DRTs) in Abbildung 6.10 d) zeigen im BoL-Zustand die gleichen Maxima, verändern aber ihre Charakteristik insbesondere im Frequenzbereich des anodenseitigen Ladungstransferprozess

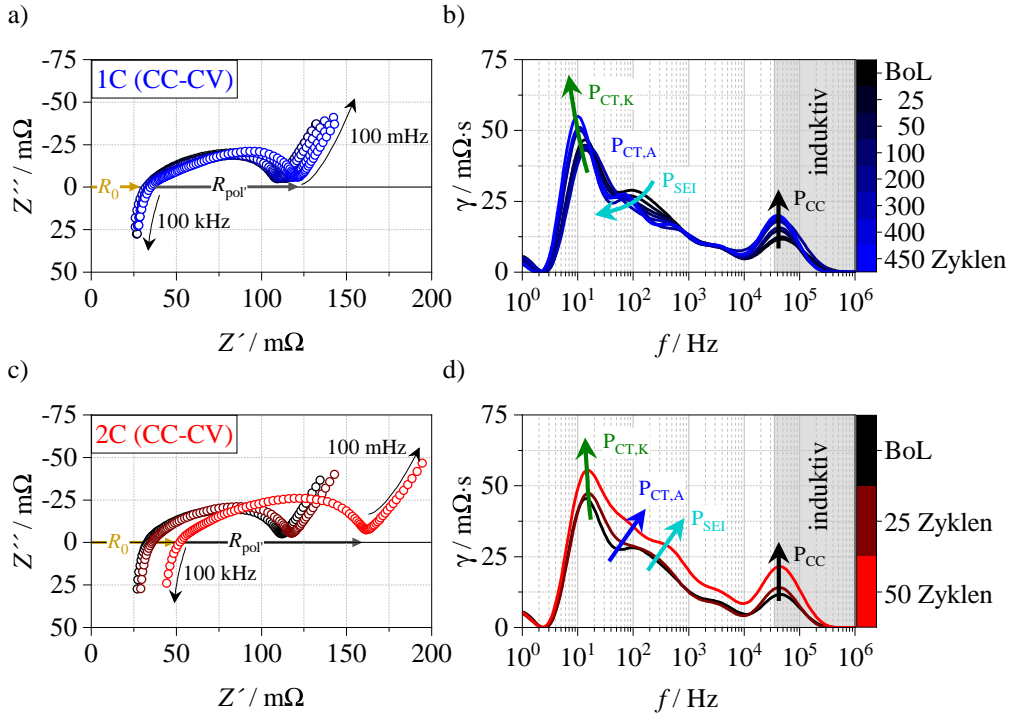


Abbildung 6.10: Impedanzspektren aufgenommen über die Zyklierung bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C und einem SoC 50 %. In a) sind die Impedanzspektren einer Zelle gezeigt, welche mit einer Laderate von 1 C (blauer Farbverlauf) bis zu 450-mal (EoL) zyklisiert wurde. b) zeigt die dazugehörigen DRTs. Die Impedanzdaten einer Zelle, welche mit einer Laderate von 2 C (roter Farbverlauf) bis zu 50-mal (EoL) zyklisiert wurde sind in c) und die dazugehörigen DRTs in d) dargestellt.

$P_{CT,A}$ nach 50 Zyklen deutlich. Insgesamt nehmen bei der 2 C Laderate alle Polarisationswiderstände zu. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Widerstandsanteile eingehender analysiert, quantifiziert und diskutiert.

Durchtrittswiderstand $R_{0,mess}$: Da sich der ionische Pfad in seiner Länge über die Zyklierung nicht verändert, wird die Zunahme des Durchtrittswiderstands R_0 durch eine Abnahme der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten verursacht. Diese entsteht durch die Reaktion des Elektrolyten mit metallischem Lithium [Aur02, Yan14b, Wal18]. In [Sto19] wurde mittels EDX-Analyse eine erhöhte Konzentration an Sauerstoff, Phosphor und Schwefel festgestellt, die über eine Reaktion des abgeschiedenen Lithiums mit dem Leitsalz $LiPF_6$ zu einer SEI-Bildung führt. Die Zersetzung des Elektrolyten an metallischem Lithium findet also unter Verbrauch von Leitsalz statt [Aro98]. In [End14] konnte gezeigt werden, dass sich die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten um 50 % reduziert, bei verbleibenden 25 % des Leitsalzes. Die unterschiedliche Abnahme der ionischen Leitfähigkeit bei 1 C- Zyklierung (-5 %) und 2 C-Zyklierung (-61 %) wird über die unterschiedliche Oberflächenveränderung der Graphitanode, siehe Abbildung 6.8

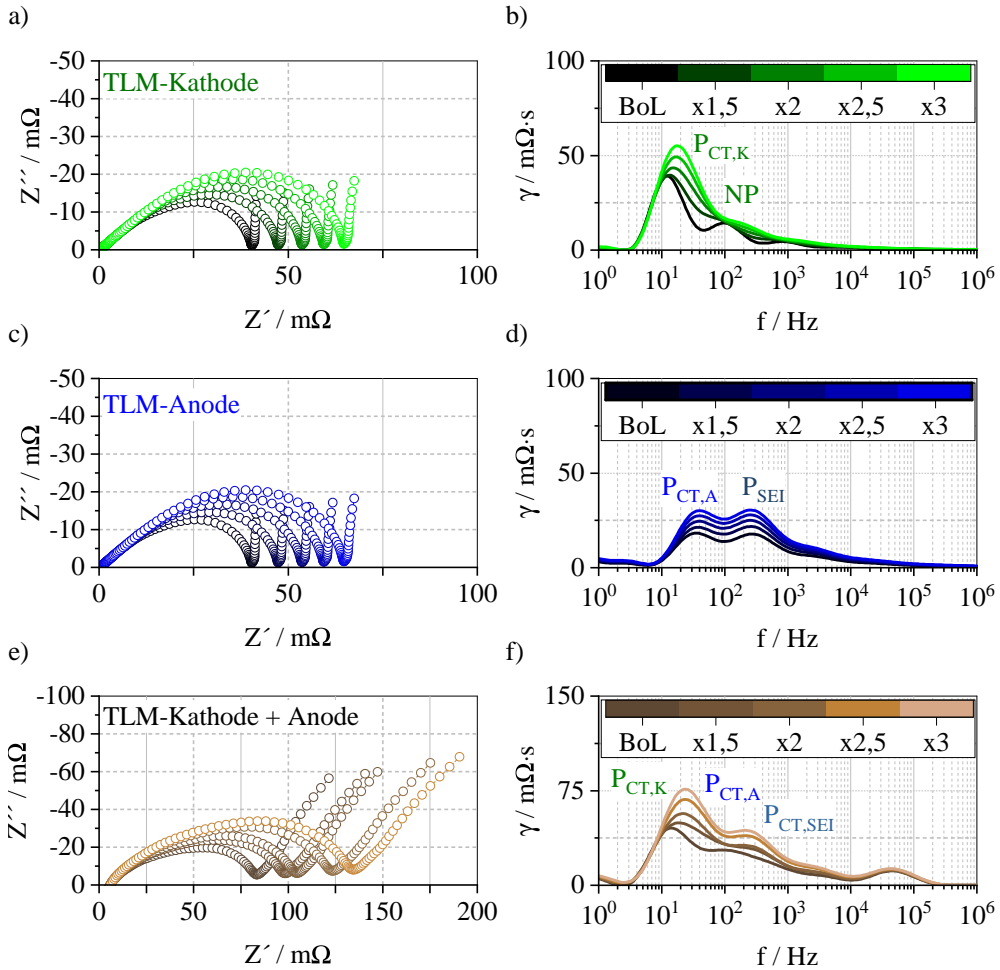


Abbildung 6.11: Simulation einer Variation des ionischen Pfades in einer porösen Elektrodenstruktur mittels TL-Modell. Die simulierten Impedanzdaten sind in a) für die Kathode, c) Anode und in e) für die Vollzelle gezeigt. Die dazugehörigen DRTs sind in b) für die Kathode, d) Anode und f) Vollzelle dargestellt.

mit einer unterschiedlich hohen Lithiumkonzentration, siehe Abbildung 6.9 begründet. Im Folgenden soll der Einfluss einer ionischen Leitfähigkeitsabnahme auf die Zellimpedanz untersucht werden.

Ionischer Pfad In Abbildung 6.11 sind die simulierten Impedanzspektren bei einer Variation des ionischen Pfades für a) Kathode und c) Anode dargestellt. Zur Simulation wurde das entsprechende Kettenleitermodell aus Abschnitt 5.1.3 herangezogen. Die Summe beider Elektrodenimpedanzen zeigt e). Unter der Annahme, dass sich die poröse Mikrostruktur über die

Zyklisierung nicht verändert, entspricht eine Zunahme des ionischen Pfads gerade einer Verringerung der ionischen Leitfähigkeit, siehe Unterabschnitt 2.4.2, Gleichung 2.42. Die gezeigte Variation entspricht somit einer Abnahme der Elektrolytleitfähigkeit um 50 % (x1,5), 100 % (x2), 150 % (x2,5) und 200 % (x3) zum BoL-Zustand.

Eine Abnahme der ionischen Leitfähigkeit führt zu einer Vergrößerung der Kathodenimpedanz, siehe b). Die Verteilung der Relaxationszeiten (DRT) in b) zeigt eine scheinbare Zunahme des Ladungstransferprozess $P_{CT,K}$, bei gleichbleibender Zeitkonstante. Der durch die poröse Mikrostruktur auftretende Nebenpeak *NP* bei 100 Hz flacht bei Abnahme der Elektrolytleitfähigkeit ab, sodass sich der charakteristische DRT-Verlauf in diesem Bereich maßgeblich verändert.

Eine Abnahme der ionischen Leitfähigkeit in der porösen Mikrostruktur der Anode führt ebenfalls zu einer Vergrößerung der Anodenimpedanz, siehe c). Die Verteilung der Relaxationszeiten zeigt auch hier eine scheinbare Zunahme des Ladungstransferprozess $P_{CT,A}$ und SEI-Prozess P_{SEI} , bei jeweils gleichbleibender Zeitkonstante.

Der Polarisationsanteil der Zellimpedanz (Summe beider Elektroden) nimmt bei Abnahme der ionischen Leitfähigkeit entsprechend zu, siehe e). Die Verteilung der Relaxationszeiten zeigt eine Zunahme der Impedanz über das gesamte Spektrum. Im BoL-Zustand ist bei einer Frequenz von 100 Hz die Charakteristik der DRT vom Nebenpeak des kathodenseitigen Ladungstransferprozess geprägt. Bei Abnahme der ionischen Leitfähigkeit hingegen vom anodenseitigen SEI-Prozess.

Die Simulationen zeigen, dass bei einer Abnahme der Elektrolytleitfähigkeit der ionische Pfad in der porösen Elektrode im Kettenleitermodell entsprechend angepasst werden muss, da es sonst zu einer deutlichen Überschätzung der einzelnen Verlustprozesse kommt.

Quantifizierung der Polarisationsanteile

In Abbildung 6.12 a) sind die an den zyklisierten Zellen gemessenen Impedanzspektren bei BoL und in den beiden EoL-Zuständen in einem Nyquist-Diagramm dargestellt. Die gute Reproduzierbarkeit der Zellen untereinander erlaubt es, die Impedanzdaten von jeweils nur einer Zelle repräsentativ für ein Ladeprofil zu zeigen. Weiter sind die Spektren zur besseren Vergleichbarkeit vertikal auf der Imaginärachse verschoben. Zur Orientierung und Einordnung ist der Real-Achsenabschnitt für jedes Spektrum mit angegeben. Die Impedanzdaten der mit 1 C zyklisierten Zelle sind nach 450 Zyklen in blauen Kreisen gezeigt, die mit 2 C nach 50 Zyklen mit roten Kreisen, der BoL-Zustand beider Zellen in grauen Kreisen. Die Verteilung der Relaxationszeiten zeigt b) in den entsprechenden Farben.

Zur Quantifizierung der einzelnen Verlustprozesse wird das Kettenleitermodell aus Abschnitt 5.1.3 mittels CNLS-Routine an die Messdaten angefitet. Der ionische Pfad in der porösen Elektrodenstruktur wird im Kettenleitermodell entsprechend der R_0 -Verschiebung erhöht. Die gute Übereinstimmung zwischen Messung und Modell ist in Abbildung 6.12 a) schwarze Punkte und in b) schwarz gestrichelte Linie gezeigt. Die absoluten Prozesswiderstände sind in Tabelle 6.1 gelistet und entsprechen jeweils dem Mittelwert aus zwei Zellen. Die Degradation eines einzelnen Prozesses ergibt sich aus der relativen Änderung zum BoL-Zustand

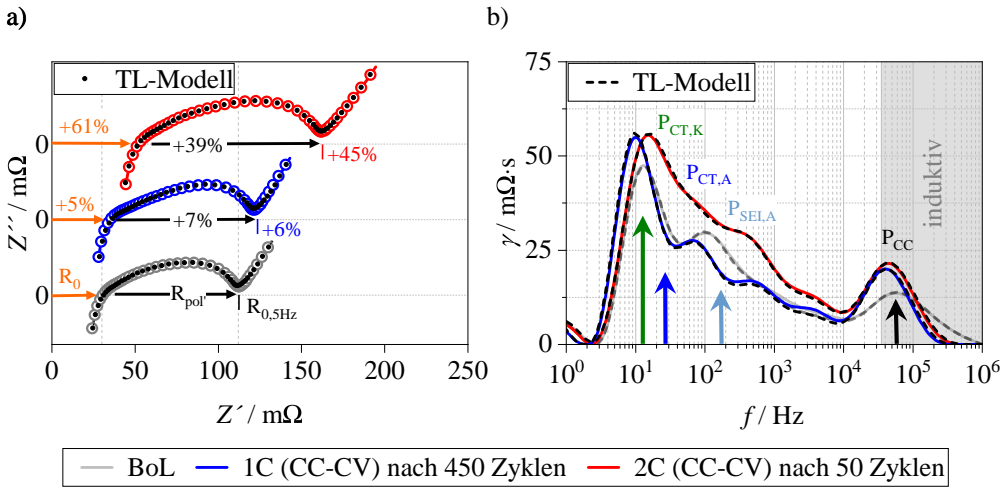


Abbildung 6.12: In a) sind die gemessene Impedanzspektren aufgenommen bei einem SoC von 50% und bei einer Temperatur von 25°C im EoL-Zustand abgebildet. Rote Kreise zeigt die Zelle nach 50 Zyklen CCCV mit 2C Laden. Blauen Kreise zeigt die Zelle nach 450 Zyklen CCCV mit 1C Laden. Als Referenz ist in grau der BoL-Zustand gezeigt. In schwarz ist der TLM-Fit abgebildet. In b) sind die dazugehörigen DRTs gezeigt.

und ist jeweils in Abbildung 6.13 dargestellt. Die relative Abweichung der Zellen untereinander ist mit einem Fehlerbalken gekennzeichnet. $R_{pol'}$ kann aus dem Nyquist-Diagramm abgelesen werden und entspricht gerade der Summe der anoden- und kathodenseitigen Prozesse.

Kontaktwiderstand R_{CC} : Der Kontaktwiderstand R_{CC} ergibt mit +103 % (1 C) und +114 % (2 C) die größte Zunahme. Die Quantifizierung ist mit einem Fehler behaftet, der sich aufgrund des induktiven Anteils nicht vermeiden lässt. Die ständige Volumenänderung führt zu einem Kontaktverlust zwischen Elektroden und Ableitern sowie zwischen den Partikeln untereinander [Lin15, Kab17]. Weiss [Wei19] konnte an gealterten Elektroden belegen, dass die Zunahme des Kontaktwiderstands bei dem auch hier verwendeten Kokam Zelltyp hauptsächlich auf der Anodenseite stattfindet. Eine Alterung des Kontaktwiderstandes wird in der Literatur auch mit einer Korrosion der metallischen Ableiter und mit einer Zersetzung von Bindermaterial in Verbindung gebracht [WM04, Vet05]. Dieser Vorgang könnte bei den mit 2 C zyklisierten Zellen einen Beitrag geleistet haben, da R_{CC} innerhalb von 50 Zyklen um 114 % angestiegen ist.

Tabelle 6.1: Prozesswiderstände bei 1 C- Zyklisierung nach 450 Zyklen und 2 C- Zyklisierung nach 50 Zyklen. Die Werte entsprechen dem Mittelwert aus jeweils zwei Zellen.

CC-CV	$R_{0,mess}/m\Omega$	$R_{pol'}/m\Omega$	$R_{CT,K}/m\Omega$	$R_{CT,A}/m\Omega$	$R_{SEI}/m\Omega$	$R_{CC}/m\Omega$
1 C	$33,8 \pm 1,1$	$88,4 \pm 2,1$	$28,5 \pm 0,5$	$9,3 \pm 0$	5 ± 0	$15 \pm 2,0$
2 C	$50,7 \pm 1,5$	$110,4 \pm 0,2$	$29,7 \pm 2,3$	$10,1 \pm 0,8$	$8,0 \pm 0,9$	$15,8 \pm 0,7$

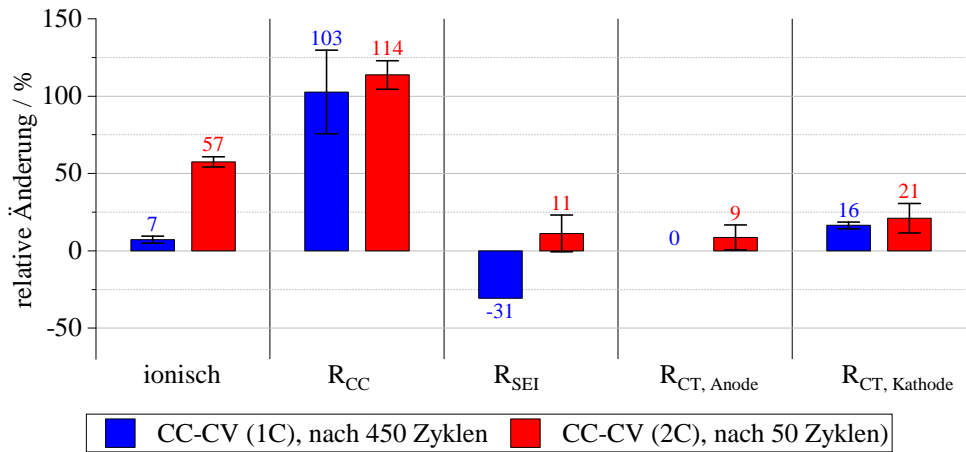


Abbildung 6.13: Degradation der Prozesswiderstände angegeben als relative Änderung zum BoL-Zustand. Die Werte entsprechen jeweils dem Mittelwert aus 2 Zellen, 1 C- Zyklisierung nach 450 Zyklen (blaue Balken) und 2 C- Zyklisierung nach 50 Zyklen (rote Balken). Die Abweichung der Zellen untereinander ist für jeden Prozess als Fehlerbalken gekennzeichnet.

SEI-Widerstand R_{SEI} : Bei den Zellen, welche mit einer Laderate von 1 C zyklisiert wurden, nimmt der SEI-Widerstand R_{SEI} nach 450 Zyklen um -31 % ab. Dieses Verhalten wurde in [Wei19] bei dem auch hier verwendeten Zelltyp bei einer moderaten Belastung ebenfalls beobachtet. Dies kann mit der Volumenarbeit während der Zyklisierung begründet werden, wodurch eine Erhöhung der aktiven Oberfläche der Graphitpartikel einer Widerstandszunahme durch kontinuierliche Veränderung der Passivierungsschicht entgegenwirkt. Lokale und moosartige Lithiumabscheidungen auf der Anodenoberfläche scheinen dabei keinen messbaren Einfluss auf die Alterung des SEI-Widerstands zu haben. Bei den mit 2 C zyklisierten Anoden, die flächig mit einem Netz aus Lithium-Metallnadeln bedeckt sind, nimmt R_{SEI} nach 50 Zyklen um bis zu 23 % zu. Die Streuung unter den Zellen lässt vermuten, dass hier die gleichen gegenläufigen Effekte, aber bei jeder der hier gemessenen Zelle in unterschiedlicher Größe auftreten (Zunahme der aktiven Oberfläche/ Dicke der SEI-Schicht).

Ladungstransferwiderstand Anode $R_{CT, Anode}$: Der anodenseitige Ladungstransferprozess $R_{CT,A}$ bleibt bei einer Zyklisierung mit einer Laderate von 1 C unverändert. Die Alterung von $R_{CT,A}$ bei den mit 2 C zyklisierten Zellen liegt zwischen 0 – 17 %. Die Streuung lässt vermuten, dass sich aufgrund der starken Oberflächenveränderung der Anode (Netz aus Lithium-Metallnadeln) die aktive Oberfläche unterscheidet.

Ladungstransferwiderstand Kathode $R_{CT, Kathode}$: Die Zunahme von $R_{CT,K}$ um 16 % (1 C) und 21 % (2 C) wird auf eine Änderung in der Struktur und in der chemischen Zusammensetzung

des LCO/NCA Blends zurückgeführt. Begründet werden diese Effekte durch hohe SoCs und hohe Laderaten [WM04, Wei19].

6.1.6. Zusammenfassung

Die Analyse der beiden Langzeitzyklierungen liefert neue Erkenntnisse zum Lithium-Plating und zu dessen Einfluss auf das Zellverhalten. Mit einer vom Hersteller empfohlenen Laderate von 1 C erreicht die Kokam Pouchzelle mit 50 Nachformierungszyklen und 450 Ladezyklen die garantierte Lebensdauer von 500 Zyklen bei einer Restkapazität von 80 %. Die gemittelte Coulomb-Effizienz liegt bei 99,96 %. Eine Laderate von 2 C reduziert die Ladedauer um 28 %, führt aber auch zu einer Verkürzung der Lebensdauer um etwa 90 %. In diesem Fall zeigen die Zellen bereits nach 50 Zyklen einen Kapazitätsverlust von über 20 %. Mittels Kennlinienanalyse kann der Kapazitätsverlust vollständig einem Verlust von zykliebarem Lithium zugeschrieben werden. Die gemittelte Coulomb-Effizienz von 99,22 % zeigt, dass Lithium ausschließlich im Ladeschritt verloren geht. Ein oszillierender Verlauf der Effizienz sowie ein hoher reversibler Verlustanteil von 10 % über die Zyklisierung weist auf ein Plating/Stripping Verhalten hin. Post-mortem wurde der Lithiumgehalt von ausgewählten Anodensheets mittels nasschemischer Analyse am Institut für Angewandte Materialien– Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) bestimmt. Dabei kann eine Korrelation zwischen einem im REM erkennbaren Oberflächenbelag auf den Graphitpartikeln und einem erhöhten Lithiumgehalt in einer entladenen Anode festgestellt werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Anodensheets zeigen an der Oberfläche der Graphitpartikel abhängig von der Laderate unterschiedliche Mengen und Morphologien von abgeschiedenem metallischem Lithium. Während eine konstante Laderate von 1 C über 450 Zyklen zu lokalen und moosartigen Lithiumabscheidungen führt, kommt es bei Verdopplung der Laderate auf 2 C zu einem großflächigen, nadelförmigen Netz oder Filz. Dieser mikroskopische Befund korreliert elektrisch bereits nach 50 Zyklen mit einer Zunahme der Zellimpedanz ($R_{0,5Hz}$) um +45 %. Die Impedanzanalyse mittels EIS-Messungen, DRT-Analyse

Tabelle 6.2: Prozesswiderstände bei SoC 50 % und einer Umgebungstemperatur von 25 °C nach einer 1 C- Zyklisierung (450 Zyklen) und 2 C- Zyklisierung (50 Zyklen). Absolute Werte entsprechen dem Mittelwert aus 2 Zellen. Die relative Zunahme ist bezogen auf den BoL-Zustand.

Widerstand	1 C nach 450 Zyklen		2 C nach 50 Zyklen	
	absolut	Zunahme	absolut	Zunahme
$R_{0,5Hz}$	122,2 mΩ	+9 %	161,1 mΩ	+45 %
$R_{0,mess}$ (ionisch)	33,8 mΩ	+7 %	50,7 mΩ	+57 %
R_{CC}	15,0 mΩ	+103 %	15,8 mΩ	+114 %
R_{SEI}	5,0 mΩ	-31 %	8,0 mΩ	+11 %
$R_{CT,Anode}$	9,3 mΩ	0 %	10,1 mΩ	+9 %
$R_{CT,Kathode}$	28,5 mΩ	+16 %	29,7 mΩ	+21 %

und Kettenleitermodell ermöglicht es die einzelnen Verlustprozesse der Kokam Pouchzelle für die durchgeführten Laderaten zu quantifizieren. Unter Berücksichtigung des ionischen Leitungspaths in der porösen Elektrodenstruktur konnte die verstärkte Impedanzzunahme durch großflächige Lithiumablagerungen hauptsächlich auf die Abnahme der ionischen Leitfähigkeit (-57 %) zurückgeführt werden, siehe Tabelle 6.2.

6.2. Simulative Bestimmung der Betriebsgrenzen

Im folgenden Kapitel soll ein vereinfachtes Verhaltensmodell aus einer Kette von RC-Gliedern aufgestellt und parametrisiert werden, welches das Anodenpotential gegenüber Lithium in Abhängigkeit der Laderate simuliert. Die Parametrierung erfolgt an einem experimentellen Vollzellaufbau mit Lithiumreferenz, der in Abschnitt 5.2 vorgestellt wurde. Mit Hilfe dieses Ersatzschaltbildmodells (ESB-Modell) soll anschließend ein zeitlich optimiertes MSCC-Ladeverfahren aufgestellt werden, bei welchem der Ladestrom beim Erreichen der kritischen 0 V-Grenze stufenförmig reduziert wird. Die Validität des Ladeprofiles und der simulativ ermittelten Betriebsgrenzen wird abschließend in einer Langzeitzyklierung an der kommerziellen Kokam Pouchzelle geprüft.

6.2.1. Modellansatz

Zur Beschreibung des Anodenpotentials während eines Ladevorgangs kommt ein ESB-Modell aus einer Kette an RC-Gliedern zum Einsatz, siehe Abbildung 6.14. In [Sch15] konnte gezeigt werden, dass jede beliebige Impedanz eines nicht-oszillierenden elektrochemischen Prozesses mit einer Kette an RC-Elementen beschrieben werden kann. Die Anzahl an Elementen ist dabei ein Kompromiss zwischen Komplexität und Genauigkeit, weshalb im Folgenden die Anzahl

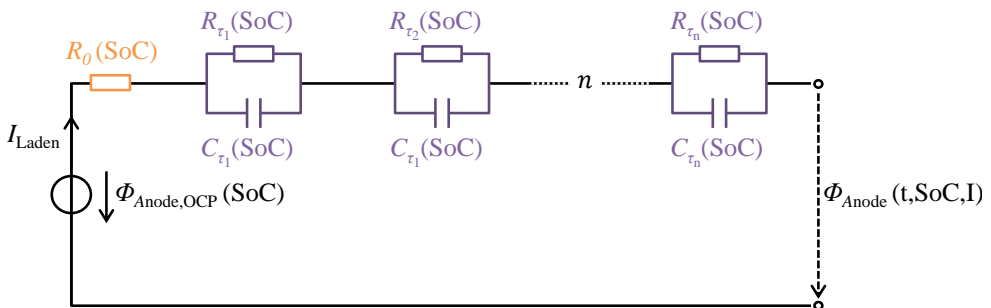


Abbildung 6.14: Anoden-Ersatzschaltbildmodell (Anoden-ESM)

n vorerst variabel gehalten wird. Aus dem Modellansatz kann folgender Ausdruck für das Anodenpotential ϕ_{Anode} vs. Li/Li^+ während eines Ladevorgangs abgeleitet werden:

$$\phi_{Anode}(t, SoC, I) = \phi_{Anode, OCP}(SoC) - \eta_{R_0}(I) - \sum_{i=0}^N \eta_{RC_i}(t, I) \quad (6.3)$$

wobei $\phi_{Anode, OCP}$ dem Leerlaufpotential der Anode gegenüber Li/Li^+ , η_{R_0} den zeitunabhängigen und η_{RC_i} den zeitabhängigen Überspannungen entspricht. Für den zeit- und stromabhängigen SoC gilt:

$$SoC = SOC_0 + \frac{1}{C_N} \cdot \int_0^t i(t) \cdot dt \quad (6.4)$$

wobei C_N der Nennkapazität und SOC_0 dem Ladezustand zum Zeitpunkt $t = 0$ entspricht. Ist die Stromanregung konstant,

$$i(t) = I = konst. \quad (6.5)$$

so folgt aus Gleichung 6.4 die zeitliche Abhängigkeit des Ladezustands:

$$SoC = SOC_0 + \frac{1}{C_N} \cdot I \cdot t \quad (6.6)$$

Neben den rein ohmschen Verlusten (ionisch und elektronisch) werden dem R_0 zusätzlich alle zeitabhängigen Prozessanteile zugeschrieben, welche aufgrund einer limitierten Abtastrate nicht aufgelöst werden können. Eine physikalische Interpretation liegt dem Widerstand daher nicht zugrunde. Aus den Grundlagen der Elektrotechnik folgt für die zeitunabhängige Überspannung:

$$\eta_{R_0}(I) = R_0(SoC) \cdot I \quad (6.7)$$

und für die zeitabhängige Überspannung:

$$\eta_{RC_i}(t, I) = R_{RC_i}(SoC) \cdot I \cdot [1 - \exp(-\frac{t}{\tau_{RC_i}(SoC)})] \quad (6.8)$$

Da die Verluste abhängig vom Ladezustand sind, wird das Modell aus Abbildung 6.14 für verschiedene Stützstellen (SoCs) parametrisiert. Die einzelnen Modellparameter können später über den SoC interpoliert werden, um eine SoC-Abhängigkeit zu erhalten.

6.2.2. Modellparametrierung

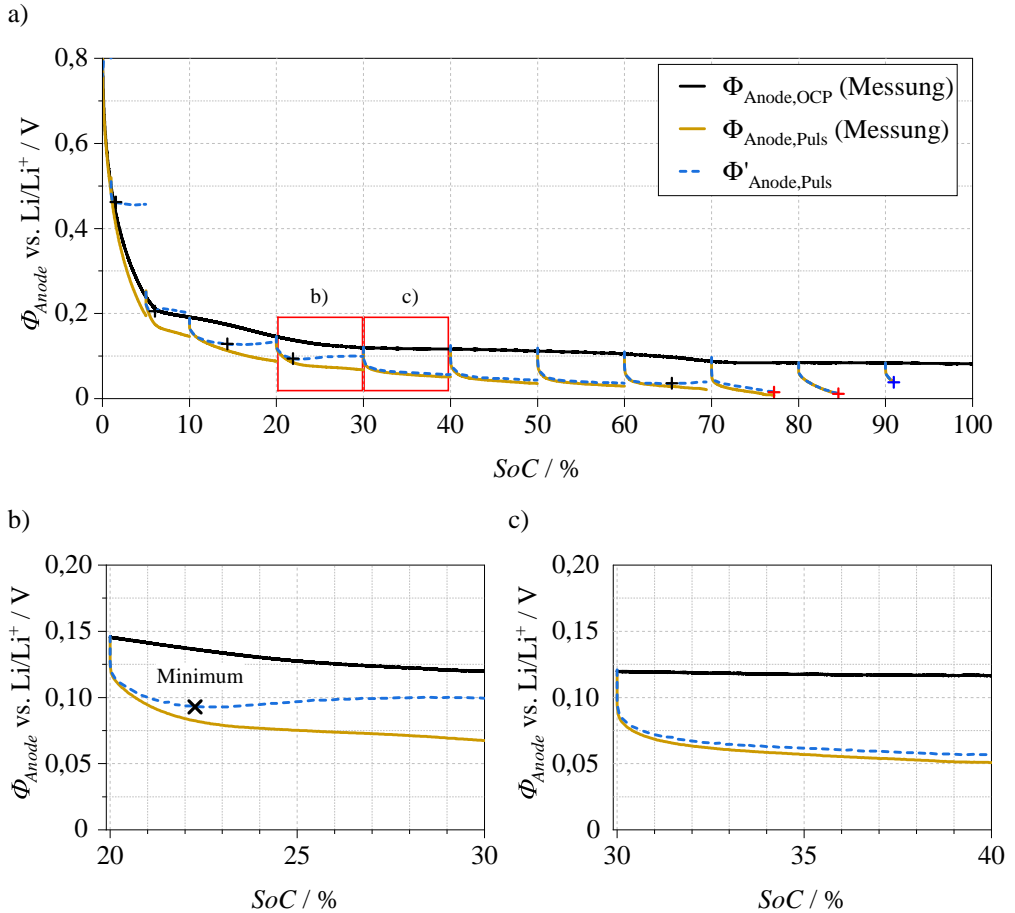


Abbildung 6.15: a) Vollständige Pulsmessverfahren gezeigt am gemittelten Anodenpotential vs. Li/Li^+ aus sieben Experimentalvollzellen bei einer Umgebungstemperatur von 25°C . Das Leerlaufpotential der Anode (OCP) ist in schwarz, die gemessenen Pulse in orange und die OCP-bereinigte Pulse in blau gestrichelt dargestellt. In b) sind die Anodenpotentiale für den SoC 20 % und in c) für den SoC 30 % separat gezeigt.

Pulsroutine

Die Stützstellen SOC_0 werden äquidistant zwischen SoC 0 % und 90 % mit einer Schrittweite von 10 % verteilt. Um eine hohe Genauigkeit des Modells auch für geringe Ladezustände zu erzielen, sind zusätzliche Stützstellen bei einem SoC von 1 % und 5 % gesetzt. Aufgrund der Graphitstufen kommt es in diesem Bereich zu einer starken Änderung des Leerlaufpotentials, weshalb hier eine höhere Auflösung nötig ist. Bei einem SoC von 100 % befindet sich hingegen keine Stützstelle, da sich hier die Zelle bereits im vollgeladenen Zustand befindet. Eine Parametrierung in diesem Bereich innerhalb der Spannungsgrenzen ist zudem nicht möglich. Die erste Stützstelle bei einem SoC von 0 % wird mit einer CC-CV Entladung eingestellt. Dabei wird die Zellspannung bei der unteren Spannungsgrenze von 2,7 V gehalten. Die Zelle und somit die Graphit-Anode wird als vollständig Entladen definiert, sobald der Entladestrom einen Schwellwert von $C/40$ unterschreitet. Nach Erreichen einer Stützstelle wird diese jeweils in einer OCV-Phase für 6 Stunden gehalten. Dies soll sicherstellen, dass die zeitabhängigen Prozesse weitgehend abgeklungen sind und sich die Zelle in einem stationären Zustand befindet. Beginnend bei der jeweiligen Stützstelle wird ein 1 C-Ladepuls ausgeführt bis

- die nächste Stützstelle über die Ladungsmenge,
- das gemessene Anodenpotential vs. Li/Li^+ die 0 V-Grenze oder
- die obere Ladeschlussspannung der Experimentalvollzelle von 4,2 V

erreicht wird.

Um den Einfluss der Streuung im Aufbau zu verringern, wird die Pulsroutine an sieben identisch aufgebauten Experimentalvollzellen bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C durchgeführt. In Abbildung 6.15 a) ist die vollständige Routine für das Anodenpotential gegenüber Li/Li^+ gezeigt. Die Kennlinien, sowohl das Leerlaufpotential der Anode $\phi_{Anode, OCP}$ (schwarz) als auch die 1 C-Ladepulse $\phi_{Anode, Puls}$ (gelb) entsprechen jeweils der Mittelung aller sieben Experimentalvollzellen. Bei einem SoC von 77 % und 85 % wird bei mindestens einer der sieben Zellen die 0 V-Grenze erreicht, weshalb diese Pulse frühzeitig abgebrochen werden (rote Kreuze). Bei einem SoC von 91 % limitiert hingegen die obere Ladeschlussspannung der Vollzelle den Ladepuls (blaues Kreuz). In allen drei Fällen entsteht somit ein Informationsverlust, welcher aber aufgrund der vielen Stützstellen toleriert wird. Die gemessenen Pulse beinhalten neben den Überspannungen zusätzlich auch die Änderung des Leerlaufpotentials in Abhängigkeit des Lithiierungsgrades. Da im Modell das Leerlaufpotential der Anode hinterlegt ist, müssen die Pulse zur Parametrierung weiter verarbeitet werden. In diesem Fall werden die Pulse um die Änderung des Leerlaufpotentials bereinigt:

$$\phi'_{Anode, Puls}(SoC, I) = \phi_{Anode, Puls}(SoC) - \Delta\phi_{Anode, OCP}(SoC) \quad (6.9)$$

wobei für:

$$\Delta\phi_{Anode,OCP}(SoC) = \phi_{Anode,OCP}(SOC_0) - \Delta\phi_{Anode,OCP}(SoC) \quad (6.10)$$

gilt. Die bereinigten Pulse $\phi'_{Anode,Puls}$ sind in Abbildung 6.15 (blau gestrichelt) mit eingezeichnet. Bis zu einem SoC von 30 % und bei einem SoC von ~65 % weisen die bereinigten Pulse ein lokales Minimum auf (schwarze Kreuze). Durch einen Ladepuls kommt es innerhalb der porösen Elektrodenstruktur zu einer inhomogenen Lithiumverteilung. In diesem Fall besitzen separatornahe Partikel bereits eine höhere Lithiumkonzentration als ableiternahe, was global betrachtet zu einem „Verwaschen“ der Potentialstufen führt. Im Leerlaufpotential sind die Graphitstufen aufgrund einer homogenen Lithiumkonzentration innerhalb der Anode hingegen voll ausgeprägt. In Bereichen, wo sich das Leerlaufpotential abhängig von der Lithiumkonzentration also stark ändert (Stufen), führt die durchgeführte Bereinigung zu einem sichtbaren Fehler. Für die Parametrierung werden die OCP-bereinigten Pulse daher nur bis zu ihrem Minimum betrachtet. Der dadurch entstandene Informationsverlust wird in diesem Fall toleriert. In Abbildung 6.15 b) ist der original gemessene (gelb) und der OCP-bereinigte (blau) Puls für die Stützstelle 20 % gezeigt. In schwarz (durchgezogen) ist zusätzlich das Leerlaufpotential der Anode für diesen Bereich gezeigt. Das Kreuz markiert dabei das lokale Minimum und somit die Grenze bis wohin das Modell an den bereinigten Puls angefitet wird. Die Stützstelle bei 30 % in c) repräsentiert hingegen einen OCP-bereinigten Puls, welcher kein lokales Minimum aufweist. In diesem Fall kann die gesamte Pulslänge zur Modellparametrierung herangezogen werden.

Modellfit

Bevor die Modellparametrierung durchgeführt wird, soll eine Modellordnung festgelegt und die Anzahl der Freiheitsgrade auf ein Minimum reduziert werden. In einem ersten Schritt werden dazu die Zeitkonstanten $\tau_{RC,i}$ der einzelnen RC-Elementen logarithmisch zwischen $10^{-1} - 10^2$ Sekunden verteilt und im Modell festgesetzt. Die größte Zeitkonstante befindet sich somit in der gleichen Größenordnung wie die maximale Dauer eines Pulses. Die kleinste Zeitkonstante ist hingegen durch die Abtastfrequenz begrenzt, mit welcher die Pulse aufgenommen werden. Verluste mit einer Zeitkonstante geringer als 0,1 Sekunden werden somit dem rein ohmschen Anteil zugewiesen, da sie aufgrund der Abtastfrequenz von 10 Hz nicht aufgelöst werden. Eine höhere Abtastfrequenz würde die Auflösung zwar noch weiter verbessern, jedoch die Datenmenge deutlich erweitern. Der rein ohmsche Widerstand R_0 kann daher für jede Stützstelle wie folgt bestimmt werden:

$$R_0(SOC_0) = \frac{\phi_{Anode}(SOC_0) - \phi'_{Anode,Puls}(0, 1s)}{I_{Puls}} \quad (6.11)$$

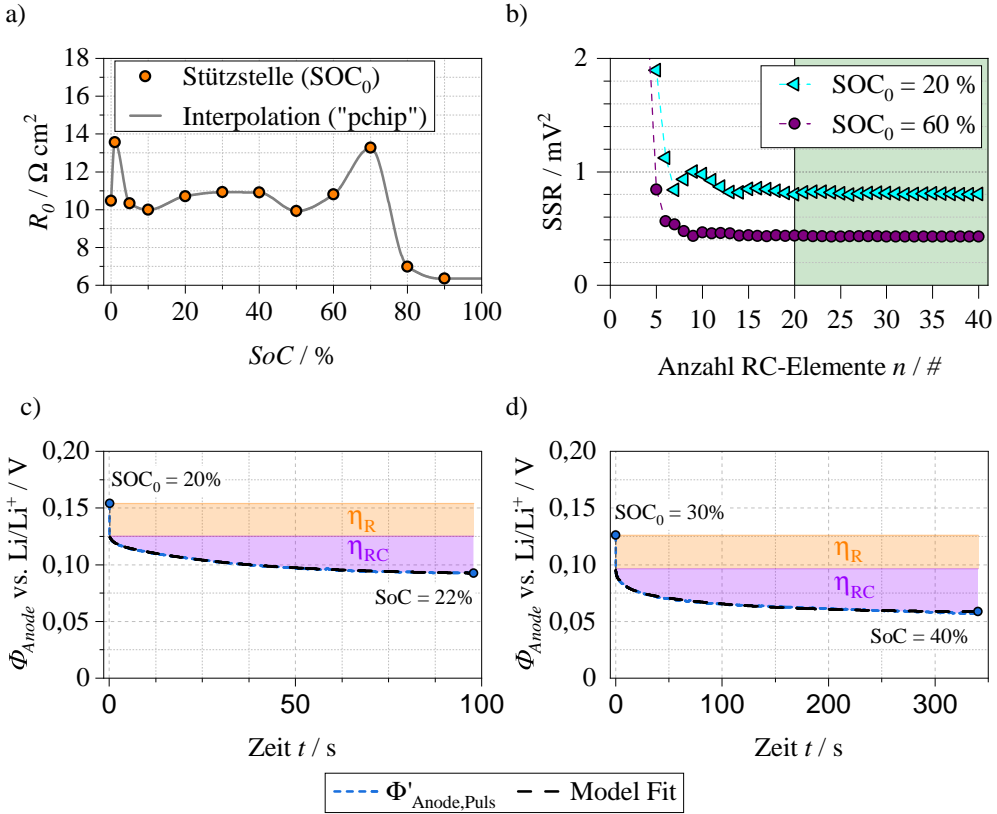


Abbildung 6.16: a) ohmscher Widerstand des Anodenmodells in Abhängigkeit des SoCs. In orangen Kreisen sind die ermittelten Widerstandswerte für die jeweilige Stützstellen gezeigt. Die graue Linie entspricht einer 'pchip' Interpolation zwischen den Stützstellen. In b) ist die Quadratsumme der Residuen (SSR) zwischen Modellfit und Messung abhängig von der Anzahl an RC-Elementen bei einem SOC von 20 % (türkisfarbene Dreiecke) und 60 % (violettfarbene Kreise) dargestellt. In c) ist der OCV-bereinigte Ladepuls (blau gestrichelt) und der Modellfit für eine Anzahl an 20 RC-Elementen (schwarz gestrichelt) bei einem SoC 20 % und in d) bei 30 % gezeigt.

In Abbildung 6.16 a) ist der ohmsche Widerstand für jede Stützstelle (gelbe Punkte) angegeben. Die Interpolation zwischen den Stützstellen (graue Linie) erfolgt mittels kubisch-hermetischespline Funktion in Matlab (engl. piecewise cubic interpolating polynomial, pchip). Da keine Informationen zwischen SoC 90 – 100 % vorliegen, wird der Widerstandswert in diesem Bereich als konstant angenommen. Um die Modellparameter später auf die kommerzielle Pouchzelle zu skalieren sind die ermittelten Werte flächennormiert angegeben. Im nächsten Schritt soll eine geeignete Modellordnung bestimmt werden, die es erlaubt eine zufriedenstellende Fitgenauigkeit bei einer angemessenen Anzahl an RC-Elementen zu erzielen. Dazu sind in Abbildung 6.16 b) die Residuenquadratsumme (engl. sum of squared residuals, SSR) zwischen Modellfit und Messung über die Anzahl an RC-Elementen repräsentativ für zwei Stützstellen gezeigt. Der Modellfit bei einem SoC von 60 % zeigt bereits ab etwa 10 Elementen (violettfarbene Punkte)

einen stabilen und konstanten SSR. Bei einem SoC von 60 % (türkisfarbene Dreiecke) kann dieses Verhalten hingegen erst nach etwa 20 RC-Elementen beobachtet werden. Da bei keiner Stützstelle eine Verbesserung der Fit-Qualität für mehr als 20 RC-Elementen festgestellt werden kann, wird im folgenden die Anzahl n auf 20 festgesetzt. Der Theorie zufolge muss der SSR für unendlich viele Elemente gegen Null konvergieren. Die messtechnische Bestimmung des R_0 nach Gleichung 6.11 führt jedoch zu einer geringen, aber dennoch systematischen Abweichung, gegen welchen der SSR letztendlich konvergiert. Durch die festgesetzten Zeitkonstanten sind somit die Widerstände der 20 RC-Elemente R_{RC} die einzig verbleibenden Freiheitsgrade im Modellfit.

In Abbildung 6.16 c) und d) ist ergänzend zu den beiden bereinigten Pulsen aus Abbildung 6.15 der jeweilige Modellfit für $n = 20$ dargestellt. Die Fitqualität ist für alle Stützstellen vergleichbar, weshalb die hier gezeigten Kennlinien als repräsentativ betrachtet werden können.

6.2.3. Modellvalidierung

Zur Bestimmung des Gültigkeitsbereichs werden über das ESB-Modell vollständige Anoden-Ladekennlinien simuliert und mit Messungen an der Experimentalzelle validiert. In Abbildung 6.17 sind die aus sieben Experimentalzellen gemittelten Anodenkennlinien gegenüber Li/Li^+ für eine Laderate von $C/2$ (grün), 1 C (blau) und 2 C (rot) über den Ladezustand gezeigt. In Unterabschnitt 5.2.2 wurde der Experimentalzellaufbau bereits für Laderaten bis 2 C als valide bestimmt. Nichtsdestotrotz ist die Abweichung der Zellen untereinander zusätzlich als Standardabweichung angegeben und farblich transparent hinterlegt. Die gemessenen Kennlinien zeigen bei einer Laderate von 2 C mit einer durchschnittlichen Standardabweichung von 20 mV dabei die größte Streuung. Kleinste Abweichungen im Experimentalzellaufbau führen bei höheren Laderaten zwangsläufig zu einem größeren Unterschied. Bei einer Laderate von 1 C liegt die Standardabweichung bei 10 mV und bei $C/2$ nur noch bei 8 mV.

Die Residuen zwischen Simulation (schwarz gestrichelt) und Messung (Mittelung) liegen zu Beginn im steilen Potentialbereich und beim Übergang der Graphitstufe bei SoC 10 % außerhalb der jeweiligen Messungenauigkeit, siehe Abbildung 6.17 b). Dieses Verhalten ist zu erwarten, da in der Simulation ausgehend von der OCP-Kennlinie das Anodenpotential simuliert wird. In Realität kommt es unter Last aufgrund von Inhomogenitäten zu einem „Verwaschen“ der Potentialstufen, was nun in den Messungen deutlich zu erkennen ist. Während für kleine Laderaten ($C/2$) die Potentialstufen und somit die Charakteristik des Graphitpotentials noch erkennbar ist, sind diese bei einer 2 C-Ladung bereits vollständig verschwunden. Nichtsdestotrotz liegen die simulierten Kennlinien bis auf den Stufeneffekt bei einem SoC von 10 % und bei einer Laderate von 2 C innerhalb der Messungenauigkeit (Standardabweichung). Das Anodenpotential erreicht bei 2 C den kritischen Platingbereich erst ab einem Ladezustand von etwa 20 %, weshalb dieser Ausreißer vernachlässigt wird. Für das Modell wird in der vorliegenden Arbeit somit eine Genauigkeit von ± 20 mV definiert.

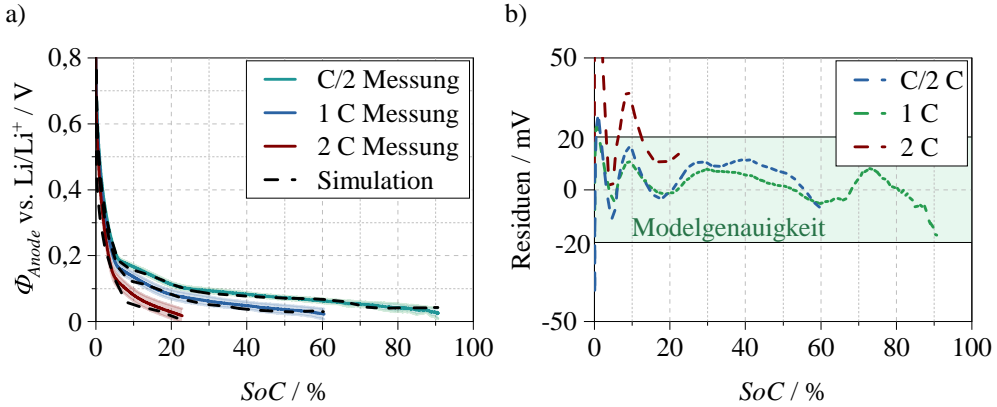


Abbildung 6.17: Modellvalidierung. In a) ist der gemessener Mittelwert (farblich durchgezogene Linie) und die Standardabweichung (farblich hinterlegt) des Anodenpotentials aus sieben Experimentalvollzellen für eine Laderate von C/2 (grün, $\sigma_{std}=8$ mV), 1 C (orange, $\sigma_{std}=10$ mV) und 2 C (grün, $\sigma_{std}=20$ mV) bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C gezeigt. In schwarz gestrichelt ist das simulierte Anodenpotential für die jeweiligen Laderate dargestellt. In b) ist die Abweichung zwischen Simulation und Messung (Mittelwert) über den Ladezustand aufgetragen.

6.2.4. Optimiertes MSCC-Ladeprofil

Nachdem die Validität des ESB-Modells gezeigt und die Genauigkeit bestimmt wurde, kann nun ein optimiertes Ladeverfahren entwickelt werden, das Lithium-Plating verhindert. Beginnend bei einer maximalen Laderate I_{max} wird der Ladestrom jeweils beim Erreichen der kritischen 0 V-Grenze reduziert, bis schließlich die obere Ladeschlussspannung erreicht wird. Wobei die Anzahl der Reduzierungen entscheidend dafür ist, wie feinstufig das Ladeprofil letztendlich wird. Unendlich viele Stufen entsprechen dabei einem kontinuierlichen Stromverlauf, bei welchem das Anodenpotential stets 0 V entspricht. Eine endliche Anzahl führt hingegen zu einem stufenförmigen Verlauf, weshalb im folgenden von einem MSCC-Profil gesprochen wird. Anstelle eines festen Reduzierungsfaktors wird eine konstante Stufenhöhe h_{stufe} festgelegt:

$$h_{stufe} = \frac{I_{max} - I_{min}}{n_{Stufen}} \quad (6.12)$$

Der maximale Strom zu Beginn und die Anzahl der Stufen sind dabei variable Parameter. Der minimale Ladestrom I_{min} entspricht dem größtmöglichen Strom, bei welchem die Betriebsgrenze $\phi_{Betriebsgrenze}$ zu keinem Zeitpunkt überschritten wird. Für die Betriebsgrenze gilt:

$$\phi_{Betriebsgrenze} = \phi_{Plating} + b_{Grenze} \quad (6.13)$$

wobei ϕ_{Plating} dem kritischen Anodenpotential von 0 V und b_{Grenze} einem frei wählbaren Abstand zur Platinggrenze entspricht. Für $b_{\text{Grenze}} = 0\text{V}$ folgt aus der Simulation ein minimaler Ladestrom I_{min} von 0,83 C. Der maximale Ladestrom I_{max} entspricht der Laderate, bis zu welcher das Modell letztendlich validiert wurde, in diesem Fall 2 C.

Für die Anzahl der Stufen n_{Stufen} soll nun ein Kompromiss zwischen einer Ladezeitreduzierung und letztendlich Umschaltvorgängen gefunden werden. Dazu wird in Abhängigkeit der Stufenzahl ein entsprechendes MSCC-Profil simuliert und daraus die theoretische Ladezeit berechnet. Bei der Berechnung der theoretischen Ladezeit wird davon ausgegangen, dass keine Limitierung durch die obere Ladeschlussspannung erfolgt und die Nennkapazität von 560 mAh vollständig über die MSCC-Ladung in die Zelle eingebracht wird. In Abbildung 6.18 a) ist die theoretische Ladezeit für $b_{\text{Grenze}} = 0\text{V}$ über die Anzahl der Stufen aufgetragen. In b) ist die zeitliche Änderung zur vorherigen Stufenanzahl dargestellt und auf die maximale Ladezeit ($n_{\text{Stufen}} = 0$) normiert. Auffällig ist dabei, dass für einige Stufen keine zeitliche Verbesserung im Vergleich zur vorherigen vorliegt. Da sich die Stufenhöhe und somit die Laderate abhängig von der Anzahl an Stufen ergibt, kann es bei Erhöhung der Stufenzahl zu einem ungünstigeren Ladeprofil kommen, sodass lokal für diese Stufe keine zeitliche Verbesserung erzielt wird. Die Tendenz, dass für eine höhere Anzahl an Stufen die Ladedauer entsprechend reduziert wird und gegen einen Wert konvergiert, ist aber eindeutig erkennbar. Die zeitliche Änderung kann über eine exponentielle Funktion (graue Linie) beschrieben werden. Ab einer Anzahl von sechs Stufen beträgt die zeitliche Verbesserung durch eine weitere Stufe weniger als 0,59 %. Dies wird in der vorliegenden Arbeit als ein guter Kompromiss zwischen einer zeitlichen Optimierung und letztendlich der Anzahl an Umschaltungen betrachtet, weshalb im folgenden ein 6-stufiges MSCC-Profil durchgeführt wird.

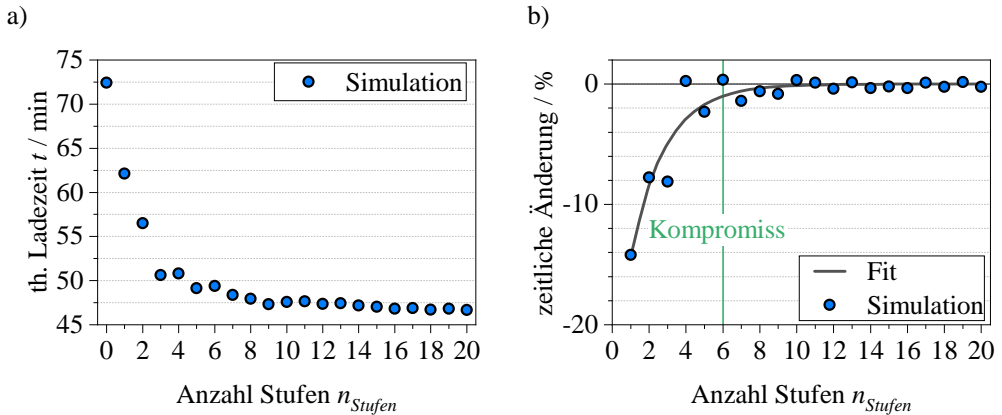


Abbildung 6.18: Theoretische Ladedauer in Abhängigkeit der Stufenanzahl. In a) ist die absolute Änderung aufgetragen und in b) ist die relative Änderung der Ladedauer bezogen auf die vorherige Stufenanzahl gezeigt.

Um die Anwendbarkeit und somit die Gültigkeit des Modells auf die kommerzielle Pouchzelle zu prüfen, sollen die Betriebsgrenzen in einer Langzeitzyklierung variiert werden. Dazu werden folgende drei MSCC-Profile entwickelt:

$$\text{I } b_{\text{Grenze}} = -0,02V$$

$$\text{II } b_{\text{Grenze}} = 0V$$

$$\text{III } b_{\text{Grenze}} = +0,02V$$

MSCC I (Plating) Im ersten Profil soll die kritische 0 V-Grenze um 20 mV überschritten werden, um Plating absichtlich zu provozieren. Dieses Profil soll letztendlich die Gültigkeit der ermittelten Betriebsgrenzen prüfen.

MSCC II (optimiert) In einem weiteren Ladeprofil soll die kritische 0 V-Grenze erreicht, aber nicht überschritten werden, sodass dieses Profil für die untersuchte Kokam Pouchzelle einer optimierten Ladung entspricht.

MSCC III (safety) In einem dritten Profil wird die kritische 0 V-Grenze mit einem Sicherheitsabstand von 20 mV eingehalten, sodass innerhalb der Modellungenauigkeit Plating auf jeden Fall verhindert wird.

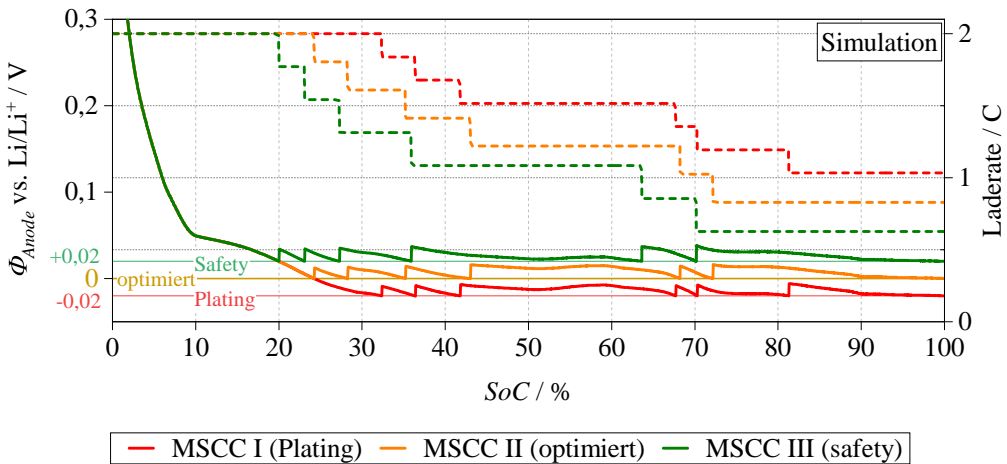


Abbildung 6.19: Simulierte Anodenpotential (durchgezogene Linie) und die Laderate (gestrichelte Linie) der entwickelten MSCC-Verfahren. In rot ist das MSCC-Verfahren (MSCC I), bei welchem die Platinggrenze mit 20 mV unterschritten wird zu sehen. In orange ist das optimierte MSCC-Verfahren (MSCC II) dargestellt, bei welchem die Platinggrenze erreicht aber nicht unterschritten wird. Grün zeigt das sichere MSCC-Verfahren (MSCC III), bei welchem die Platinggrenze mit einem Sicherheitsabstand von 20 mV eingehalten wird.

In Abbildung 6.19 sind die Laderaten (gestrichelt) und die dazugehörigen simulierten Anodenpotentiale (durchgezogen) für die drei MSCC-Profile gezeigt. Aufgrund des Sicherheitsabstandes von 20 mV kommt es beim MSCC III (grün) verglichen zum MSCC II (orange) zu einer früheren Reduzierung des Ladestroms, was sich in einer höheren theoretischen Ladezeit (+11,44 Minuten) widerspiegelt. Entsprechend führt das absichtliche Überschreiten der kritischen 0 V-Grenze zu einer späteren Stromreduktion MSCC I (rot). Die theoretische Ladezeit ist bei diesem Profil mit 40,8 Minuten die geringste. Da Plating jedoch absichtlich provoziert wird, soll die Ladezeit nicht als Maßstab herangezogen werden. Der minimale Ladestrom ist abhängig von der Betriebsgrenze, weshalb sich die Profile untereinander in ihrer Stufenhöhe unterscheiden. Der leichte Anstieg des Anodenpotentials zwischen SoC 50 – 60 % folgt aus einer Abnahme des Widerstands bei der kleinsten Zeitkonstante im ESB-Modell. Dieser Effekt macht sich im mittleren SoC-Bereich in allen drei Profilen in einer langen Stufe bemerkbar. In Tabelle 6.3 sind die einzelnen Stufen der drei MSCC-Profile unter Angabe des SoC-Bereichs, der jeweiligen Laderaten und der theoretischen Ladezeit aufgelistet.

Tabelle 6.3: Parameter der drei MSCC-Verfahren (I-III) unter Angabe des SoC-Bereichs mit jeweiliger Laderate sowie der theoretischen Ladezeit.

Stufe	MSCC-I (Plating) $b_{Grenze} = -0,02V$	MSCC-II (optimiert) $b_{Grenze} = 0V$	MSCC-III (Safety) $b_{Grenze} = +0,02V$
0	SoC 0 – 32 % 2 C	SoC 0 – 24 % 2 C	SoC 0 – 20 % 2 C
1	SoC 32 – 36 % 1,84 C	SoC 24 – 28 % 1,81 C	SoC 0 – 23 % 1,77 C
2	SoC 36 – 42 % 1,68 C	SoC 28 – 35 % 1,61 C	SoC 23 – 27 % 1,54 C
3	SoC 42 – 68 % 1,52 C	SoC 35 – 43 % 1,41 C	SoC 27 – 36 % 1,31 C
4	SoC 68 – 70 % 1,36 C	SoC 43 – 68 % 1,22 C	SoC 36 – 64 % 1,09 C
5	SoC 70 – 81 % 1,19 C	SoC 68 – 72 % 1,02 C	SoC 64 – 70 % 0,86 C
6	SoC 81 – 100 % 1,03 C	SoC 72 – 100 % 0,83 C	SoC 70 – 100 % 0,63 C
th. Ladezeit	40,8 min	49,43 min	60,87 min

6.3. Validierung der Betriebsgrenzen

Langzeitzyklisierung Zur Validierung der Betriebsgrenzen werden die drei entwickelten MSCC-Verfahren aus Tabelle 6.3 auf die kommerzielle Pouchzelle bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C angewendet. Die Zyklerroutine ist aus Unterabschnitt 6.1.1 (Abbildung 6.1) übernommen, sodass ein Vergleichbarkeit zwischen den beiden Messreihen gegeben ist.

In Abbildung 6.20 a) sind die Stromverläufe der drei MSCC-Profile über den Ladezustand aus jeweils dem dritten Zyklus gezeigt. Als Referenz dient das vom Hersteller angegebene CC-Verfahren mit einer konstanten Laderate von 1 C (blau) aus der vorangegangenen Messreihe aus Unterabschnitt 6.1.2. Zusätzlich ist jeweils die eingebrachte Lademenge bezogen auf die Nennkapazität angegeben, welche in der MSCC- bzw. CC-Phase bis zum Erreichen der Ladeschussspannung in die Zelle eingebracht wird. Da die letzte Stufe sowohl beim optimierten (orange) als auch beim sicheren (grün) unterhalb 1 C liegt, kann im Vergleich zur Herstellerangabe mit diesen Profilen eine höhere Lademenge in die Zelle eingebracht werden. Damit der Ladungsmengendurchsatz pro Zyklus unter den Profilen vergleichbar ist, wird nach Erreichen der oberen Spannungsgrenze eine CV-Phase angefügt. Sobald die Nennkapazität von 560 mAh (100 %) oder der Ladestrom einen Schwellwert von C/10 unterschreitet, wird die Ladung beendet. Im folgenden Verlauf muss der Richtigkeit halber also von einem MSCC-CV Verfahren gesprochen werden. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit werden je Ladeprofil zwei Pouchzellen zyklisiert.

In Abbildung 6.20 sind die b) Strom- und c) Temperaturverläufe der Profile gezeigt. Das MSCC-CV I (rot) weist in diesem Fall eine Reduzierung der Ladezeit von 20 % gegenüber dem vom Hersteller angegebenen Ladeprofil (CC-CV, blau) auf. Da in diesem die kritische 0 V-Grenze absichtlich überschritten wird, soll dieses nicht als Maßstab der zeitlichen Optimierung, sondern als Validierung der ermittelten Betriebsgrenzen betrachtet werden. Das Ladeprofil MSCC-CV II (orange) weist zum Vergleich eine Reduzierung der Ladezeit von 14 % auf. In diesem Fall wird die 0 V- Grenze erreicht aber nicht überschritten, sodass dieses Ladeprofil einer zeitlich optimierten Ladung entspricht. Verglichen dazu ergibt sich mit dem MSCC-CV III (grün) eine Ladezeitreduzierung von 3 % gegenüber der Herstellerangabe. Bei diesem Profil wird die kritische 0 V- Grenze mit einem Sicherheitsabstand von 20 mV eingehalten, weshalb hier die Sicherheit vor der zeitlichen Optimierung steht.

Der Temperaturverlauf in c) zeigt für die Ladeprofile eine ähnliche Charakteristik, welche in Unterabschnitt 6.1.2 bereits der joulesche Erwärmung durch den SoC-abhängigen Zellwiderstand zugesprochen werden konnte. Das stufenförmige Profil führt dazu, dass aufgrund einer hohen Laderate zu Beginn, die Zellerwärmung in diesem Bereich, im Vergleich zur CC-CV Ladung stärker zunimmt. Durch die Reduzierung der Laderate und die Abnahme des Zellwiderstands, wird die maximale Zelltemperatur bei allen Profilen bereits bei einem Ladezustand von etwa 25 % erreicht. Eine geringfügig höhere Maximaltemperatur (0,3 °C) zwischen MSCC I und MSCC II kann auf eine unterschiedliche Position der Zellen im Temperaturschrank zurück geschlossen werden. Über den gesamten Ladezyklus weisen die unterschiedlichen Profile eine Temperaturdifferenz kleiner 2 K auf, weshalb im Folgenden der Einfluss einer Eigenerwärmung nicht berücksichtigt wird.

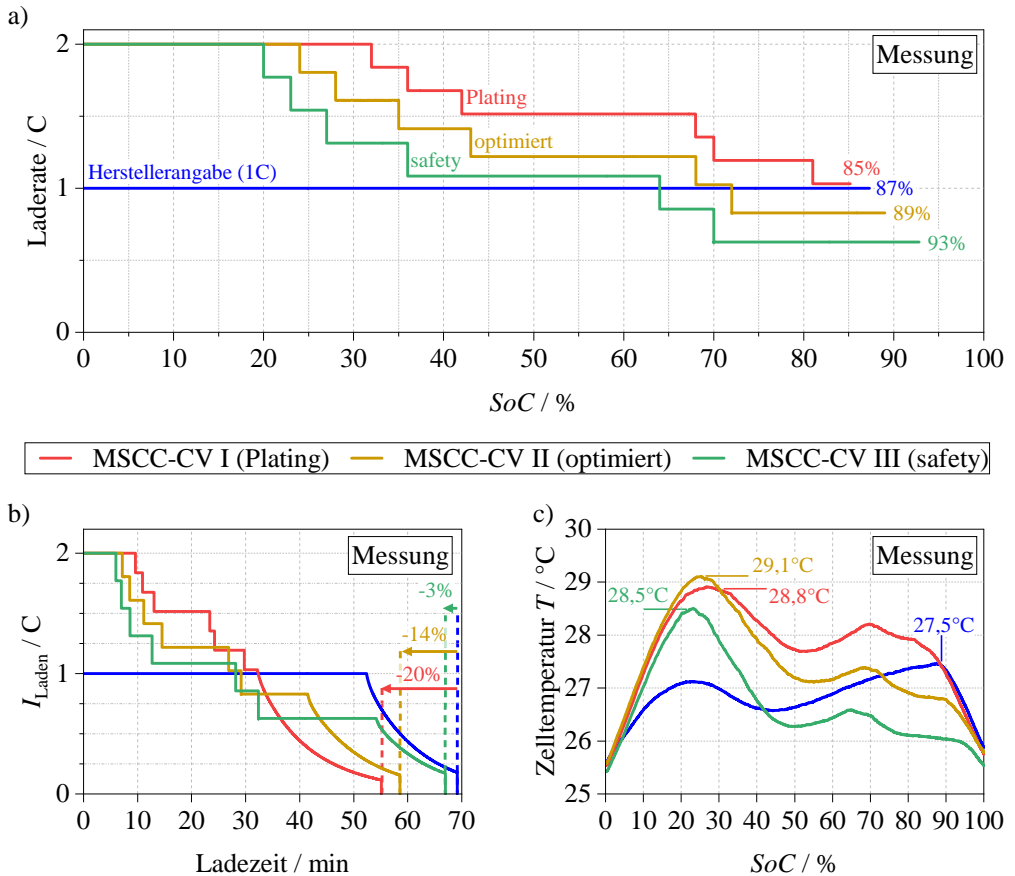


Abbildung 6.20: a) Ladeprofil, b) Strom- und c) Temperaturverlauf der kommerziellen Kokam Pouchzelle jeweils aus dem dritten Ladezyklus bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C. In rot sind die Verläufe während der Ladung mit dem MSCC-CV I (Plating), in orange mit dem MSCC-CV II (optimiert) und in grün mit dem MSCC-CV III (safety) dargestellt. Als Referenz sind die Verläufe während einer Ladung mit dem vom Hersteller angegebene CC-CV Profil bei einer Laderate von 1 C gezeigt (blau).

6.3.1. Kapazitätsverlust und Coulomb-Effizienz

Kapazitätsverlust In Abbildung 6.21 a) ist der Kapazitätsverlust der Kokam Zellen über die Zyklenzahl dargestellt. Als Referenz ist zusätzlich das CC-CV Verfahren mit einer Laderate von 1 C aufgetragen. Die Daten sind aus der ersten Messreihe (Unterabschnitt 6.1.3) entnommen. Die beiden Zellen, bei welchen die kritische 0 V- Grenze absichtlich überschritten wurde (MSCC-CV I, rote Rechtecke), zeigen bereits nach 200 Zyklen im Mittel eine Restkapazität von 80 %, was im Vergleich zum CC-CV Verfahren nach Herstellerangabe (blau) einer Lebensdauerreduzierung von -55 % entspricht. Im EoL-Zustand streuen die beiden Zellen um 8 %, was bei Zelle 1 durch eine stärkere Zellschädigung in den letzten 50 Zyklen erklärt wird.

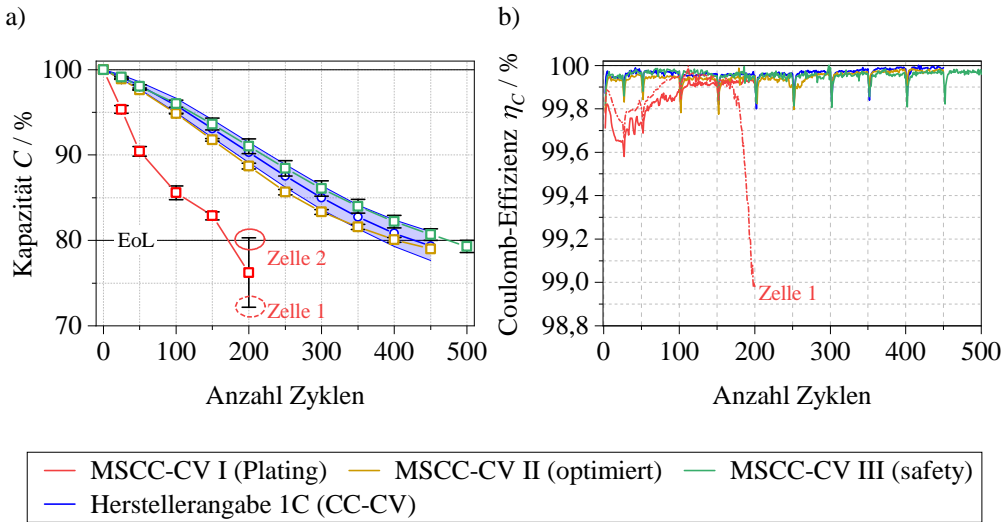


Abbildung 6.21: Relative Kapazitätsentwicklung über die Zyklenanzahl von jeweils zwei kommerziellen Zellen, welche mit dem MSCC I (Plating) in rot, mit dem MSCC II (optimiert) in orange und dem MSCC III (safety) in grün bei 25°C zyklisiert wurden. Die relative Abweichung beider Zellen ist jeweils mit einem Fehlerbalken gekennzeichnet.

Im „optimierten“ Profil (MSCC-CV II, gelbe Rechtecke) und im „safety“ Profil (MSCC-CV III, grüne Rechtecke) erreicht Ersteres die vom Hersteller garantierten 500 Zyklen (50 Zyklen Nachformierung eingerechnet), während Letzteres auf insgesamt 550 Zyklen kommt, bevor die Restkapazität von 80 % unterschritten wird. Beide Profile liegen jeweils innerhalb der Streuung der Herstellerangabe (blau transparente Fläche).

Coulomb-Effizienz In Abbildung 6.21 b) ist die Coulomb-Effizienz der MSCC-Ladepprofile über die Zyklierung dargestellt. Diese sind bereits um die Werte des ersten Zyklus nach einer Charakterisierung bereinigt. Die Zellen, bei welchen die kritische 0 V- Grenze absichtlich überschritten wurde (MSCC-CV I, rot), weisen über die Zyklierung im Mittel eine Coulomb-Effizienz von 99,83 % (Zelle 1) und 99,85 % (Zelle 2) auf. Nach 25 Zyklen erreichen beide Zellen ein lokales Minimum. Die stärkere Schädigung von Zelle 1 macht sich in einer signifikanten Abnahme der Effizienz in den letzten 50 Zyklen bemerkbar, sodass diese nach 200 Zyklen bereits unter 99,00 % fällt. Das „optimierte“ Profil (MSCC-CV II, gelb) und das „safety“ Profil (MSCC-CV III, grün) liegen mit einer mittleren Coulomb-Effizienz von 99,95 % und 99,96 % im Bereich des CC-CV Verfahrens nach Herstellerangabe mit 99,96 % (1 C, blau).

6.3.2. Post-mortem Analyse

Abbildung 6.22 zeigt jeweils ein Lichtfoto eines Anodensheets aus einer Zelle im EoL-Zustand, welche mit dem a) MSCC-CV I (Zelle 1), b) MSCC-CV II und c) MSCC-CV III Profil zyklisiert

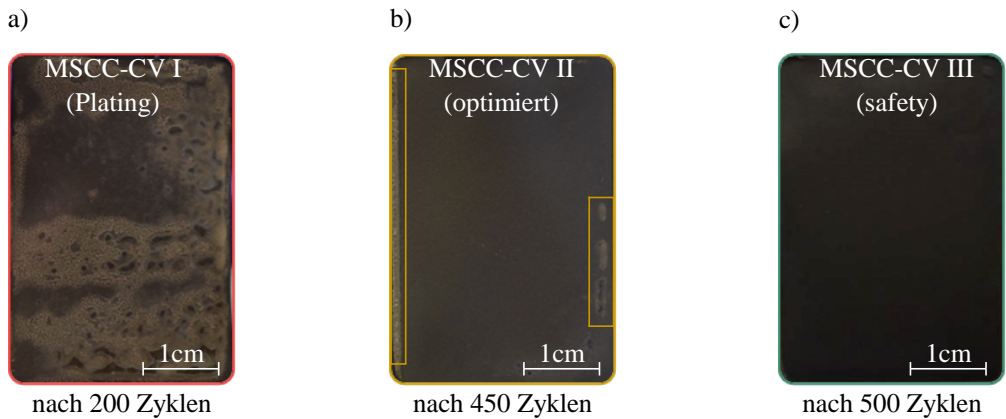


Abbildung 6.22: Fotos von Anodensheets im entladenen Zustand. In a) MSCC-CV I, bei welchem die Platinggrenze absichtlich um 20 mV überschritten wurde. In b) MSCC-CV II, bei welchem die Platinggrenze erreicht aber nicht überschritten wurde. In c) MSCC-CV III, bei welchem die Platinggrenzen mit einem Sicherheitsabstand von 20 mV eingehalten wurde.

wurde. In Abbildung 6.23 ist entsprechend ein Ausschnitt bei 10.000-facher Vergrößerung mittels REM gezeigt. Bei der Zelle, welche die kritische 0 V- Grenze absichtlich überschritten wurde (a), hat sich großflächig Lithiumfilz gebildet, was die Lebensdauer entsprechend verkürzt hat. Das Anodensheet des „optimierten“ Profils (b) zeigt dagegen nach 450 Zyklen nur am äußeren Rand (gelbe Rechtecke) dünne, glatte Belege von Lithiumabscheidungen (siehe b.2 rot eingefärbt). Solche Randeffekte werden über einen thermischen Gradienten bzw. über eine inhomogene Stromdichtenverteilung während eines Ladevorgangs verursacht. Somit tritt das „optimierte“ Profil, wie beabsichtigt, an der Grenze zwischen „Plating“ und „kein Plating“ und reagiert entsprechend sensibel auf kleinste Inhomogenitäten. Der im Modell gewählte Sicherheitsabstand von 20 mV toleriert offensichtlich alle inhomogenen Zustände, die während den 500 Zyklen in der Zelle aufgetreten sind. Bei genauer REM-Analyse findet das geschulte Auge jedoch auf einigen wenigen Graphitpartikeln einen dünnen, moosartigen Belag (siehe c.2, rot eingefärbt). Fast alle Graphitpartikel sind immer noch frei zugänglich, sodass eine Interkalation von Lithium weiterhin ungehindert stattfinden kann.

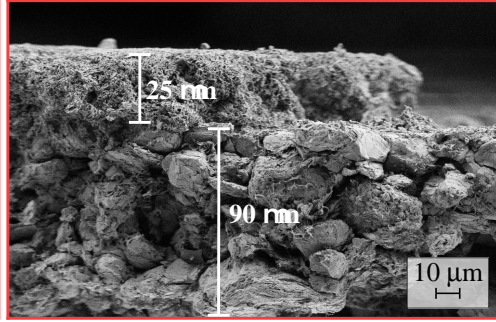
6.3.3. Impedanzanalyse

EIS und DRT In Abbildung 6.24 a) sind die Impedanzspektren im jeweiligen EoL-Zustand (farbige Kreise) bei einem SoC von 50 % und einer Umgebungstemperatur von 25 °C gezeigt. Bis dahin wurde die Zelle mit „Plating-Profil“ (MSCC-CV I, rot) 200-mal, die mit „optimierten-Profil“ (MSCC-CV II, gelb) 450-mal und die mit „safety-Profil“ (MSCC-CV III, grün) 500-mal zyklisiert. Zur besseren Übersicht sind die gemessenen Spektren auf der Imaginärachse verschoben und der jeweilige real-Achsenabschnitt zur Orientierung und Einordnung mit eingezeichnet. In Abbildung 6.24 b) sind die dazugehörigen DRTs (farbige Linien) gezeigt.

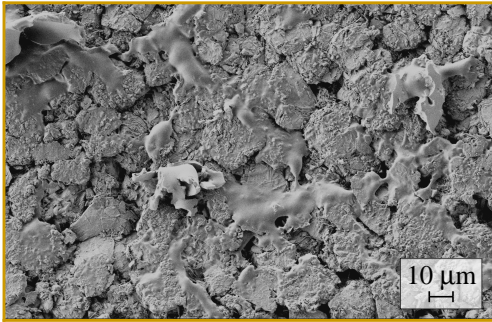
a.1)



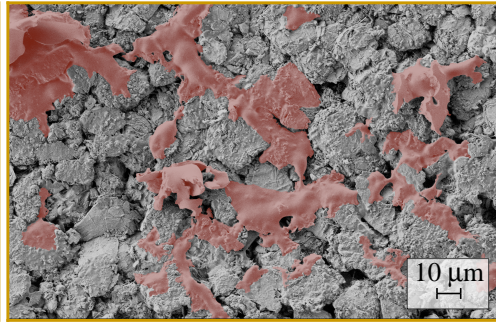
a.2)



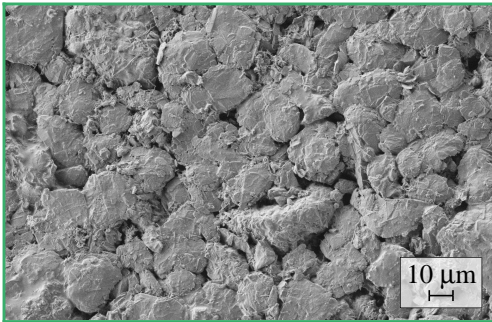
b.1)



b.2)



c.1)



c.2)

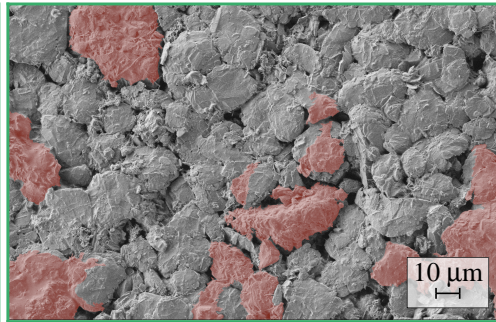


Abbildung 6.23: REM-Aufnahmen bei 10.000-facher Vergrößerung. In a.1) ist die Oberfläche und in a.2) ein Querschnitt eines Ausschnitts einer Anode vom MSCC-CV I Profil (Zelle 1) gezeigt. b.1) zeigt einen Ausschnitt einer Anode vom MSCC-CV II Profil. In b.2) sind die Lithiumablagerungen entsprechend farblich hervorgehoben (rot). In c.1) ist ein Ausschnitt einer Anode vom MSCC-CV III Profil abgebildet. c.2) zeigt rot eingefärbt Lithiumablagerungen.

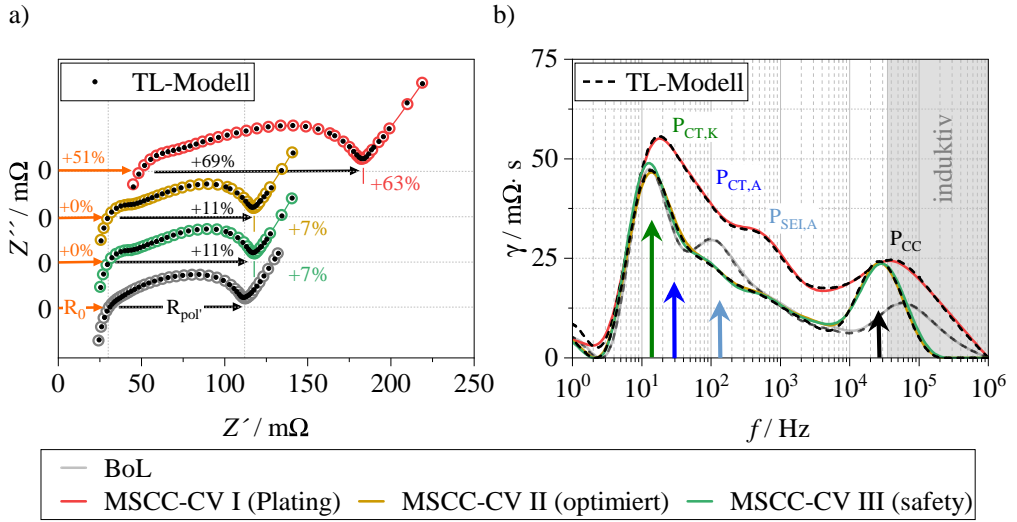


Abbildung 6.24: In a) sind die Impedanzspektren im EoL-Zustand jeweils einer Zelle gezeigt, welche mit dem MSCC-CV I (in rot, Zelle 1, 200 Zyklen), optimierten MSCC-CV II (gelb, 450 Zyklen) und sicheren MSCC-CV III (grün, 500 Zyklen) zyklisiert wurde, aufgenommen bei einem SoC 50 % und einer Umgebungstemperatur von 25 °C. Als Referenz ist zusätzlich das Impedanzspektrum im BoL-Zustand (grau) dargestellt. Der jeweilige TL-Modell Fit entspricht den schwarzen Punkten. In b) sind die dazugehörigen DRTs gezeigt. Der Modellfit ist dabei in schwarz (gestrichelt) dargestellt.

Das MSCC-CV I Profil, bei welchem die kritische 0 V-Grenze absichtlich um 20 mV überschritten wurde, zeigt eine Verschiebung des Durchtrittswiderstands R_0 um +51 % und eine Zunahme des Polarisationsanteils $R_{pol'}$ um +69 % gegenüber dem BoL-Zustand (graue Kreise). Dieses Verhalten wird über die starke Oberflächenänderung der Graphitanode durch Lithiumablagerungen begründet, siehe Abbildung 6.23. Die Profile, bei welchen die kritische Grenze erreicht (MSCC-CV II, „optimiert“) und mit einem Sicherheitsabstand von 20 mV eingehalten (MSCC-CV III, „safety“) wurde, zeigen keine R_0 -Verschiebung und eine Zunahme von $R_{pol'}$ um jeweils +11 %.

Zur Quantifizierung der einzelnen Verlustprozesse wird auch hier das vollständige TL-Modell aus Abschnitt 5.1.3 herangezogen und an die Impedanzdaten mittels CNLS-Fit angepasst. Beim MSCC-CV I Profil wird der ionische Pfad in der porösen Elektrodenstruktur entsprechend dem Zuwachs des Durchtrittswiderstands R_0 erhöht. Beim MSCC-CV II und MSCC-CV III Profil wird keine Anpassung des ionischen Pfades durchgeführt. Die gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung ist in Abbildung 6.24 a) für die Impedanzspektren (schwarze Punkte) und in b) für die DRT (schwarz gestrichelte Linie) gezeigt. Die ermittelten Prozesswiderstände sind in Tabelle 6.4 für die drei MSCC-Profile angegeben. Die relative Zunahme zum BoL-Zustand ist für die einzelnen Prozesse in Abbildung 6.25 dargestellt. Zur Vergleichbarkeit sind zusätzlich die Ergebnisse aus der ersten Messreihe mit aufgetragen.

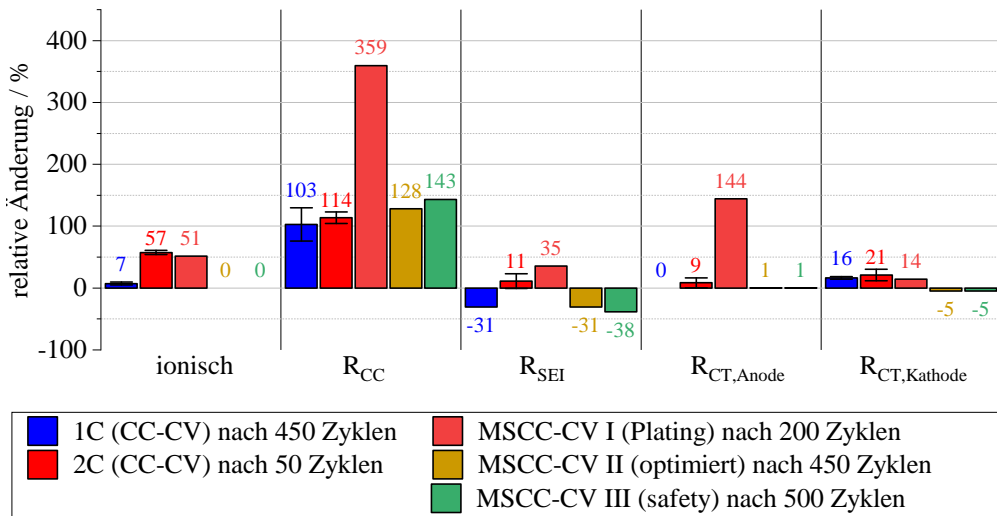


Abbildung 6.25: Zunahme des ionischen-, Kontakt-, Ladungstransfer- auf der Anode und Kathode, sowie des SEI-Widerstands gegenüber dem BoL-Zustand. In blau nach 450 Zyklen und CC-CV Verfahren mit einer Laderate von 1 C und in rot nach 50 Zyklen CC-CV und einer Laderate von 2 C. In matt rot nach 200 Zyklen mit dem MSCC-CV I, in gelb nach 450 Zyklen mit dem optimierten MSCC-CV II und in grün nach 500 Zyklen mit dem sicheren MSCC-CV III.

Kontaktwiderstand R_{CC} : Der Kontaktwiderstand R_{CC} ergibt auch bei den MSCC-CV Profilen mit +359 % (MSCC-CV I, Plating), +128 % (MSCC-CV II, optimiert) und +143 % (MSCC-CV III, safety) die größte Zunahme. Dieses Verhalten fügt sich nahtlos in die erste Messreihe ein und wird auf eine stetige Volumenänderung der Aktivmaterialpartikel während der Zyklierung zurückgeführt. Die unterschiedliche Zunahme unter den Profilen wird über einen ungleichen Landungsmengendurchsatz begründet. Aufgrund der starken Zunahme beim MSCC-CV I Profil nach bereits 200 Zyklen wird davon ausgegangen, dass Ableiter und Bindermaterial durch Reaktionsprodukte, die bei der Elektrolytzersetzung entstehen, angegriffen wurden.

SEI-Widerstand R_{SEI} : Beim MSCC-CV II (optimiert) und MSCC-CV III (safety) nimmt der SEI-Widerstand R_{SEI} um -31 % und -38 % ab. Dieses Verhalten wird wie beim CC-CV Verfahren mit 1 C auf eine stetige Volumenänderung der Graphitpartikel und eine daraus resultierende Oberflächenvergrößerung begründet. Die stärkere Abnahme beim MSCC-CV III Profil wird auf den größeren Ladungsmengendurchsatz +11 % zurückgeführt. Beim MSCC-CV I (Plating) zeigen die Anoden nach 200 Zyklen flächig ein Netz aus Lithium-Metallnadeln und eine Zunahme des R_{SEI} um 35 %. Bei ähnlicher Oberflächenveränderung durch Lithiumabscheidungen, wurde in der ersten Messreihe beim CC-CV Verfahren mit 2 C an zwei Zellen eine Streuung des SEI-Widerstands zwischen 0 – 23 % bestimmt und auf eine unterschiedliche Zunahme der aktiven Oberfläche/Dicke der SEI-Schicht zurückgeführt.

Ladungstransferwiderstand Anode $R_{CT,A}$: Der anodenseitige Ladungstransferwiderstand bleibt über die Zyklierung mit dem MSCC-CV II (optimiert) und MSCC-CV III (safety) nahezu unverändert. Der geringe Zuwachs um +1 % wird über die begrenzte Fitgenauigkeit begründet. Die Alterung von $R_{CT,A}$ durch das MSCC-CV I (Plating) um 144 % wird hingegen der starken Oberflächenänderung der Anode (Netz aus Lithium-Metallnadeln) zu geschrieben. Weiter kann aufgrund der starken Lithiumablagerungen auf der Anodenoberfläche ein Flächenskalierungseffekt nicht ausgeschlossen werden. Für das Lithium unzugängliche Graphitpartikel führen zu inaktiven Bereichen der Anode und verkleinern die aktive Oberfläche.

Ladungstransferwiderstand Kathode $R_{CT,K}$: Die Alterung des kathodenseitigen Ladungstransferprozesses findet verstärkt für höhere SoCs und Laderaten statt [WM04, Lin15]. $R_{CT,K}$ weist beim MSCC-CV I (Plating) eine Zunahme von +14 % auf und fügt sich damit in die Ergebnisse der ersten Messreihe ein. Eine Abnahme um -4 % kann hingegen beim MSCC-CV II (optimiert) und MSCC-CV III (safety) bestimmt werden. Durch den Kapazitätsverlust (Lithiumverlust) kommt es über die Zyklierung zu einer Verschiebung des Kathodenpotentials. Der Ladezustand für eine EIS-Messung wird in der vorliegenden Dissertation über die Vollzellspannung eingestellt, weshalb sich das Kathodenpotential im EoL-Zustand zu höheren Ladezuständen verschiebt. Die starke SoC-Abhängigkeit von $R_{CT,K}$ führt in diesem Fall zu einer Abnahme des Prozesswiderstands (SoC-Effekt). Da die Zellen in ihrem EoL-Zustand einen vergleichbaren Kapazitätsverlust aufweisen (20 %), kann eine um etwa 20 % geringere Degradation des kathodenseitigen Ladungstransferprozesses durch das MSCC-CV II und MSCC-CV III Profil bestimmt werden.

Tabelle 6.4: Prozesswiderstände bei einem SoC 50 % und einer Umgebungstemperatur von 25 °C nach einer Zyklierung mit dem MSCC-CV I (200 Zyklen, Zelle 1), MSCC-CV II (450 Zyklen) und MSCC-CV III (500 Zyklen).

MSCC-CV	$R_{0,mess}$	$R_{pol'}$	$R_{CT,K}$	$R_{CT,A}$	R_{SEI}	R_{CC}
I (Plating)	47,7 mΩ	135,5 mΩ	28,0 mΩ	22,8 mΩ	9,8 mΩ	34 mΩ
II (optimiert)	30,7 mΩ	89,2 mΩ	23,3 mΩ	9,3 mΩ	5,0 mΩ	16,9 mΩ
III (safety)	30,8 mΩ	89,3 mΩ	23,3 mΩ	9,3 mΩ	4,4 mΩ	18,0 mΩ

6.3.4. Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass die simulativ bestimmten Betriebsgrenzen innerhalb der Modellgenauigkeit (± 20 mV) für die untersuchte kommerzielle Kokam Pouchzelle gültig sind. Das absichtliche Überschreiten der kritischen 0 V- Grenze um 20 mV durch das MSCC-CV I Profil führt bei der kommerziellen Pouchzelle bereits nach 200 Zyklen auf der Anode zu flächigen Lithiumabscheidungen (Netz aus Lithium-Metallnadeln) und zu einer Reduzierung der vom Hersteller garantierten Lebensdauer um -44 %. Die hohe Reaktionsfreudigkeit des Elektrolyten mit dem auf der Anode metallisch abgeschiedenem Lithium führt zu einer Abnahme der

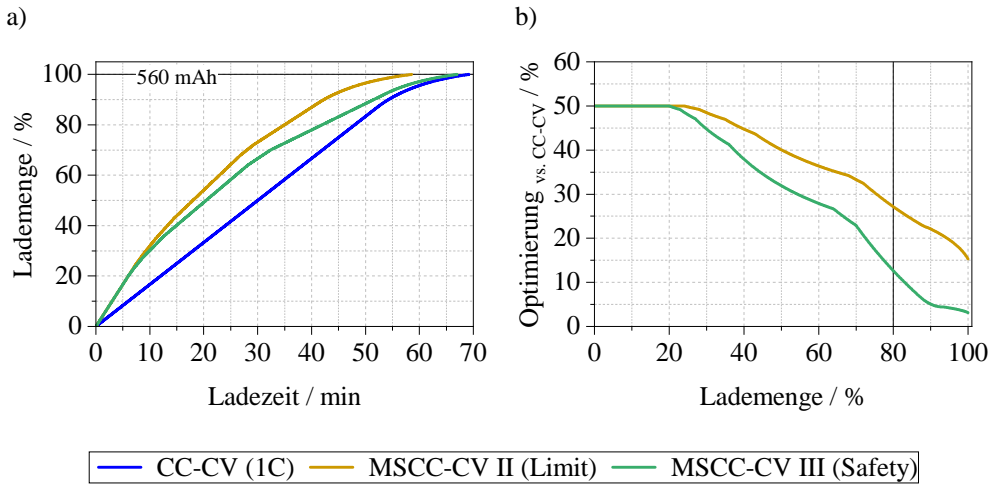


Abbildung 6.26: In a) ist die Lademenge über die Ladezeit für das optimierte MSCC-CV I (orange), für das sichere MSCC-CV II (grün) und für das vom Hersteller angegebene maximale CC-CV Verfahren dargestellt. In b) ist jeweils die zeitliche Verbesserung gegenüber dem vom Hersteller angegebenen Ladeverfahren gezeigt.

ionischen Leitfähigkeit um 51 % und zu einer Zunahme der Zellimpedanz $R_{0,5Hz}$ um 63 %. Beim Erreichen (aber nicht Überschreiten) der kritischen 0 V- Grenze (MSCC-CV II, optimiert) wird die Dauer einer vollständigen Ladung gegenüber der Herstellerangabe um 15 % reduziert, bei vergleichbarer Zellalterung. Nach 450 Zyklen zeigt die Anode nur am äußeren Rand dünne, glatte Belege von Lithiumabscheidungen. Weiter wirkt sich das stufenförmige Profil aufgrund der Stromreduzierung im oberen Ladezustand positiv auf die Alterung des kathodenseitigen Ladungstransferwiderstands aus, sodass der Zellwiderstand im Vergleich zur Konstantstromladung nach Hersteller (1 C) etwas geringer ausfällt.

Beim MSCC-CV III Profil wurde die kritische 0 V- Grenze mit einem Sicherheitsabstand von 20 mV angefahren, wodurch Inhomogenitäten während der 500 Zyklen toleriert wurden. Das frühzeitige Reduzieren des Ladestroms führt zu einer Verlängerung der Lebensdauer um +11 %, jedoch zu einem Verlust der Ladezeitoptimierung. Bei vollständiger Ladung beträgt der zeitliche Gewinn bei diesem Profil im Vergleich zu Herstellerangabe nur noch 3 %. Der geringere Ladestrom im oberen SoC-Bereich wirkt sich auch hier positiv auf den kathodenseitigen Ladungstransferwiderstand aus.

Die Notwendigkeit einer vollständigen Ladung ist je nach Anwendung und Einsatzfeld der Batterie nicht unbedingt gegeben. Das stufenförmige MSCC-Profil hat gegenüber der Konstantstromladung den Vorteil, dass zu Beginn, also bei geringen Ladezuständen, die Laderate höher ist. In Abbildung 6.26 a) ist die Ladezeit des „optimierten-“ (gelb) und „safety-“ Profil (grün) sowie das vom Hersteller angegebene CC-CV Verfahren mit einer Laderate von 1 C über die Lademenge aufgetragen. Die zeitliche Optimierung der beiden MSCC-CV Profile gegenüber der Herstellerangabe zeigt b). Beide Profile beginnen in der ersten Stufe mit einer Laderate von 2 C, weshalb die zeitliche Optimierung gegenüber der 1 C-Ladung in diesem Bereich entsprechend 50 % ist. Über den weiteren Verlauf nimmt der zeitliche Gewinn aufgrund

der Stromreduzierung ab. Bis zu einer Lademenge von 80 % beträgt die zeitliche Reduzierung beim „optimierten“ Profil 27 % und beim sicheren „safety“ immerhin noch 13 %.

Die Ergebnisse zeigen die Gültigkeit und den Nutzen der in dieser Arbeit eingeführten Methodik zur simulativen Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen einer Lithium-Ionen-Batterie. Für die Kokam Pouchzelle entscheidet eine Differenz der Ladezeit von 3,5 Minuten zwischen „Plating“ und „kein Plating“, sprich ob in diesem Fall eine Reduzierung der Lebensdauer um 44 % eintritt oder nicht, siehe Tabelle 6.5. Das Modell ermöglicht es diese Grenze zu bestimmen, sodass für die untersuchte Pouchzelle eine Reduzierung der Ladezeit gegenüber der Herstellerangabe um 15 % erzielt wurde, bei gleicher Lebensdauer. Die Übertragbarkeit dieser Methode auf einen beliebigen Zelltyp ist dabei ein wesentlicher Vorteil.

Tabelle 6.5: Ladezeit, Lebensdauer und Zellwiderstand für das CC-CV Verfahren nach Herstellerangabe (1 C), MSCC-CV I (Plating), MSCC-CV II (optimiert) und das MSCC-CV III (safety).

Ladeverfahren	Ladezeit	Lebensdauer	Zellwiderstand $R_{0,5Hz}$
CC-CV (1 C, Hersteller)	69,1 Minuten	450 Zyklen	121,1 mΩ
MSCC-CV I (Plating)	55,1 Minuten	200 Zyklen	162,4 mΩ
MSCC-CV II (optimiert)	58,6 Minuten	450 Zyklen	120,4 mΩ
MSCC-CV III (safety)	67,0 Minuten	500 Zyklen	120,1 mΩ

6.4. Einfluss einer Vorspannkraft auf die Betriebsgrenzen

In einer weiteren Langzeitzyklisierung wurde das „optimierte-“ Profil (MSCC-CV II) aus Tabelle 6.3 (Unterabschnitt 6.2.4) auf die untersuchte Kokam Pouchzelle bei einer Vorspannkraft von 100 N angewandt, was einem Druck auf die Elektroden von 77 kPa entspricht. Abbildung 6.27 zeigt die Kapazität über die Zyklisierung (gelbe, halb ausgefüllte Rechtecke). Als Referenz dient das „optimierte-“ Profil im unverspannten Zustand (gelbe, offene Rechtecke). Die Daten sind aus der vorangegangenen Langzeitstudie zur Validierung der simulativ ermittelten Betriebsgrenzen aus Unterabschnitt 6.3.1 entnommen und entsprechen dem Mittelwert aus zwei Zellen. Während die Zellen im unverspannten Zustand die vom Hersteller garantierte Lebensdauer erreichen, unterschreitet die verspannte Zelle bereits nach 250 Zyklen eine Restkapazität von 80 %. Dies zeigt, dass die ermittelten Betriebsgrenzen bei einer Vorspannkraft von 100 N offensichtlich ihre Gültigkeit verlieren und eine von außen auf die Zelle wirkende Kraft die Schnellladefähigkeit der Zelle weiter limitiert. In diesem Kapitel soll nun der Einfluss einer Vorspannkraft auf die Betriebsgrenzen der kommerziellen Kokam Pouchzelle untersucht werden. Die Bestimmung der Betriebsgrenzen unter Berücksichtigung einer Vorspannkraft soll anschließend über die Zellausdehnung stattfinden.

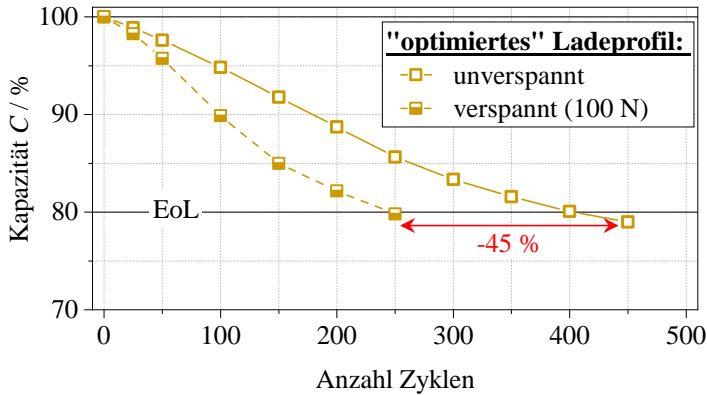


Abbildung 6.27: Kapazität über die Zyklisierung bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C. „Optimiertes-“ Profil (MSCC-CV II) aus Tabelle 6.3 in Unterabschnitt 6.2.4 unverspannt (gelbe, offene Rechtecke) und im verspannten Zustand bei 100 N (gelbe, halb ausgefüllte Rechtecke).

6.4.1. Einfluss einer Kraft auf die Polarisationsprozesse

Abbildung 6.28 zeigt EIS-Messungen bei einer Variation der Vorspannkraft. Dazu wurde die kommerzielle Kokam Pouchzelle in einem unverspannten Zustand auf den SoC 50 % eingestellt und eine EIS-Messung durchgeführt (0 N). Anschließend wurde die Zelle mit einer Kraft von 100 N und 200 N verspannt, was einem Druck auf die Elektroden von 77 kPa und 144 kPa entspricht. Außer einer EIS-Messung wurde die Zelle zwischen der Kraftänderung elektrisch nicht belastet, weshalb eine SoC-Verschiebung ausgeschlossen wird. Zwischen einer Kraftänderung und einer EIS-Messung wurde jeweils eine Wartezeit von 80 Stunden eingehalten, um eine anhaltende Deformierung der Zelle vernachlässigen zu können, siehe Unterabschnitt 5.3.1. Nach der Variation wurde die Zelle wieder vollständig entspannt und eine Wiederholungsmessung durchgeführt (0 N- Wiederholung). Im Anschluss daran wurde die Zelle im unverspannten Zustand drei Mal mit einer CC-CV Ladung (C/5) und in einer CC-Entladung (C/2) zyklisiert, anschließend SoC 50 % eingestellt und erneut eine EIS-Messung durchgeführt (0 N- nach 3 Zyklen).

In Abbildung 6.28 a) sind die gemessenen Impedanzspektren gezeigt. Im Vergleich zum Durchtrittswiderstand R_0 , welcher unverändert bleibt, findet eine sichtbare Veränderung des Polarisationsanteils $R_{pol'}$ statt. Zur besseren Veranschaulichung zeigt b) eine Vergrößerung der Impedanzspektren im entsprechenden Bereich. Die systematische Abhängigkeit der Vorspannkraft wird dabei deutlich. Während sich der charakteristische Widerstand $R_{0,5Hz}$ zu Beginn im unverspannten Zustand (0 N) bei $114\text{ m}\Omega$ befindet (schwarz), wächst dieser bei 100 N auf $122\text{ m}\Omega$ (grün) und bei 200 N auf $124\text{ m}\Omega$ (orange) an. Nachdem die Zelle wieder vollständig entspannt wurde, stagniert der Widerstandswert bei $124,4\text{ m}\Omega$ (0 N- Wiederholung). Nach drei Vollzyklen befindet sich $R_{0,5Hz}$ mit $114,8\text{ m}\Omega$ näherungsweise wieder im Ausgangszustand,

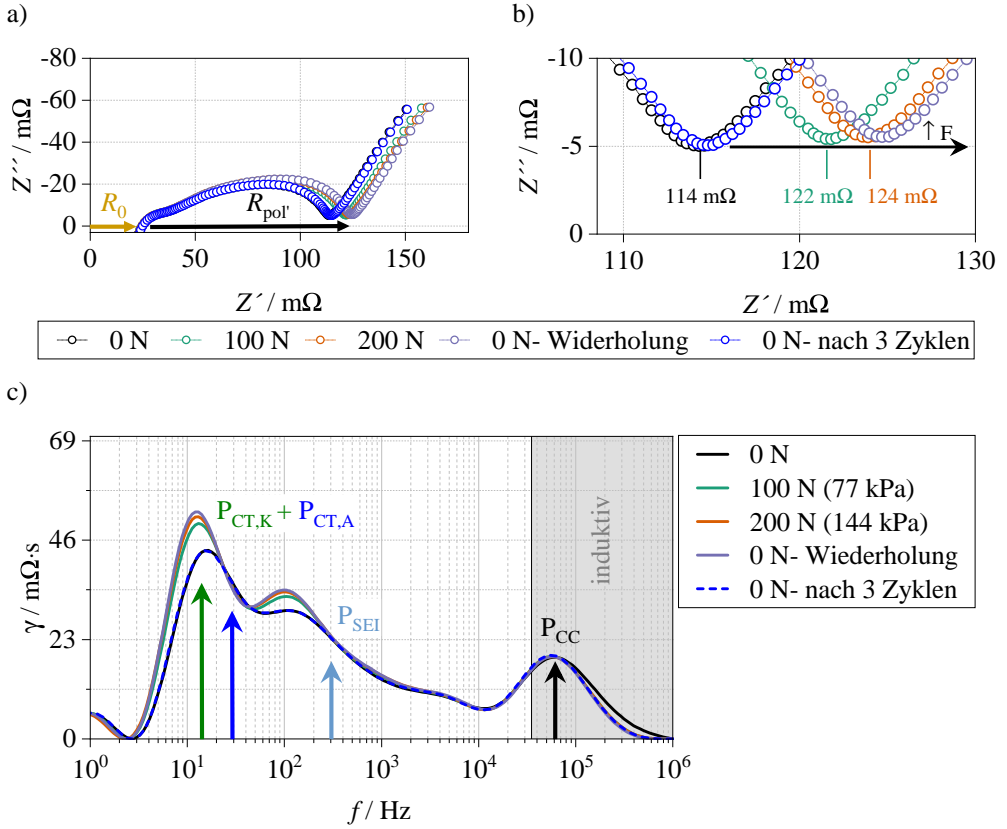


Abbildung 6.28: Variation der Vorspannkraft bei einem SoC von 50 % und einer Umgebungstemperatur von 25 °C. In a) ist das Impedanzspektrum im BoL-Zustand (0 N), für eine Vorspannkraft von 100 N, 200 N, unverspannt 0 N und nach drei Vollzyklen im unverspannten Zustand dargestellt. In b) ist einer Vergrößerung des Polarisationsanteils $R_{pol'}$ und in c) sind die dazugehörigen DRTs gezeigt.

weshalb der Einfluss einer Kraft bis 200 N, auf die Polarisationsverluste der untersuchten Zelle als reversibel betrachtet wird. In Abbildung 6.28 b) sind die dazugehörigen DRTs gezeigt. Sowohl der Kontaktprozess als auch der Bereich in dem der SEI-Prozess liegt, weisen über die Variation keine Veränderung auf. Die Zunahme des Polarisationsanteils kann eindeutig den beiden Ladungstransferprozessen an der Kathode und Anode zugeordnet werden. Dieser Effekt wird auf eine erschwerte Volumenänderung der Elektroden durch eine äußere Kraft zurückgeführt, was letztlich den Ein- und Ausbau von Lithium in das Wirtsgitter hemmt und den Ladungstransferprozess erhöht. Bezogen auf den Ladefall führt eine Vorspannkraft somit zu einer Zunahme der anodenseitigen Überspannung, was letztendlich zu einem früheren Erreichen der kritischen 0 V- Grenze führt.

6.4.2. Zellausdehnung durch Lithium-Plating

Irreversible Volumenänderung Bitzer et al. [Bit14] gelang der Nachweis der irreversiblen Zellausdehnung bei Lithium-Plating. In dieser Arbeit konnte für die hier besprochene Zelle ein etwa 25 μm dicker Belag aus filzartigem Lithium auf der Anode im REM sichtbar gemacht werden (Unterabschnitt 6.3.2). Bei insgesamt acht doppelseitig beschichteten Anodensheets kann somit eine messbare irreversible Zellausdehnung erwartet werden.

Reversible Volumenänderung Bei Re-Interkalation von metallischem Lithium in das Graphitgitter verringert sich die Zellausdehnung, was in der vorliegenden Arbeit als reversible Volumenänderung bezeichnet wird. Spingler et al. [Spi17] konnte diesen Effekt mittels lokaler Laserabtastung quantifizieren. Dies machten sich die Autoren in [Spi18] zu nutze, um das Auftreten von Lithium-Plating in einer kommerziellen Pouchzelle zu bestimmen.

Detektion der Volumenänderung (Messprinzip) Im Folgenden soll das Ausdehnungsverhalten der Kokam Pouchzelle durch Lithium-Plating untersucht werden. Um die in der Literatur beschriebenen Effekte irreversible und reversible Volumenänderung messtechnisch aufzulösen, wird die nachstehende Messroutine bei einer Vorspannkraft von 100 N durchgeführt, siehe Abbildung 6.29. In dieser Routine wird das Ausdehnungsverhalten für unterschiedliche Lade-SoCs analysiert. Die Lade-SoCs, also die Ladezustände, bis zu welchen ein Ladeschritt erfolgt, sind dabei äquidistant mit einer Schrittweite von 10 % über den gesamten Potentialbereich der Zelle verteilt. Ein Lade-SoC wird jeweils aus dem vollständig entladenen Zustand (SoC 0 %) und über einen CC-CV Ladeschritt angefahren. Die Zellspannung, bei welcher in die CV-Phase übergegangen wird, entspricht dabei dem Leerlaufpotential des jeweiligen Ladezustands $U_{\text{SoC}, \text{Soll}}$. Das exponentielle Abklingen des Ladestroms führt in der CV-Phase dazu, dass die ladungsbedingte Volumenzunahme entsprechend abnimmt, sodass eine mögliche Volumenabnahme durch das Re-Interkalieren von metallischem Lithium messtechnisch aufgelöst werden kann. Beendet wird diese Phase, sobald der Ladestrom einen Schwellwert von C/40 unterschreitet. Nach einer zweistündigen OCV-Phase wird die Zelle schließlich wieder über eine CC-CV Entladung in den ursprünglichen Anfangsladezustand SoC 0 % gebracht. Zur Detektion einer irreversiblen Zellausdehnung Δs_{irrev} wird jeweils die Volumenänderung nach der OCV-Phase im entladenen Zustand herangezogen. Hier kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der vorangegangenen Entladung und der beiden OCV-Phasen mögliche reversible Anteile bereits wieder vollständig abgeklungen sind. Diese Schritte werden pro Lade-SoC zehn Mal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu prüfen. Im Anschluss wird jeweils eine vollständige OCV-Entladekennlinie aufgenommen, um die Zellkapazität zu bestimmen. Die vorgestellte Routine wurde bei einem Ladestrom I_{Laden} von 2 C und einer Umgebungstemperatur von 25 °C durchgeführt. Die gewonnenen Erkenntnisse aus Abschnitt 6.1 zeigen, dass bei der untersuchten Pouchzelle unter diesen Bedingungen und im unverspannten Zustand Lithium-Plating auftritt.

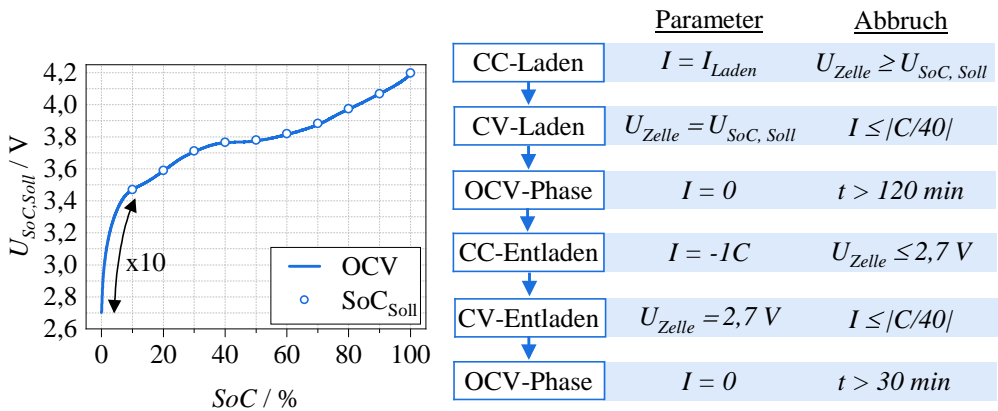


Abbildung 6.29: Messroutine zur Untersuchung der reversiblen und irreversiblen Zellausdehnung durch Lithium-Plating.

Irreversible Volumenänderung

Abbildung 6.30 a) zeigt die irreversible Volumenänderung der Zelle über den Lade-SoC. Da Lithium-Plating nicht über die Zeit, sondern bereits beim ersten Auftreten detektiert werden soll, entspricht ein Messwert (halb ausgefüllte Kreise) der gemessenen Zellausdehnung nach dem ersten Zyklus. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit ist die Standardabweichung aus 10 Zyklen mit einem Fehlerbalken gekennzeichnet. Der erste Zyklus eines Lade-SoCs zeigt einen reproduzierbaren Offset von $6,2 \mu\text{m}$ und wird auf die vorangegangene OCV-Kennlinie zurückgeführt. In Abschnitt 4.4.3 wurde für den hier eingesetzten Messaufbau (P3) eine Wiederholpräzision von $3,5 \mu\text{m}$ bestimmt. Diese gilt als Messungenauigkeit und ist mit einer rot gestrichelten Linie gekennzeichnet. Die irreversible Zellausdehnung und jeweilige Standardabweichung befinden sich zwischen 10 – 80 % innerhalb der Messungenauigkeit, weshalb für diese Lade-SoCs keine Volumenzunahme detektiert wird. Bei einer Ladung auf 90 % wird erstmals eine irreversible Zellausdehnung mit $3,6 \mu\text{m}$ bestimmt, welche außerhalb der Messungenauigkeit liegt. Die Streuung der Messwerte untereinander zeigt, dass dies nicht für jeden der 10 Zyklen zutrifft. Nach einer vollständigen Ladung auf 100 % wird eine irreversible Zellausdehnung mit $17,6 \mu\text{m}$ nachgewiesen. Aufgrund einer deutlichen Zunahme in jedem Zyklus wird bei diesem Messpunkt auf die Angabe der Abweichung verzichtet. Nach 10 Zyklen beträgt die gemessene Volumenänderung bereits $140 \mu\text{m}$.

In den vorangegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass eine Kausalität zwischen Lithium-Plating und einer geringen Coulomb-Effizienz besteht. In Abbildung 6.30 b) ist die Coulomb-Effizienz des jeweils ersten Zyklus über den Lade-SoC aufgetragen. Zur Orientierung ist die durchschnittliche Coulomb-Effizienz von 99,96 % des „optimierten“ Profils (MSCC-CV II) aus Unterabschnitt 6.3.1 für den unverspannten Zustand mit einer gelben Linie gekennzeichnet. Da bei diesem Profil die kritische 0 V- Grenze erreicht aber nicht überschritten wurde, wird diese als Grenze für Lithium-Plating herangezogen. Bis zu einem Lade-SoC von

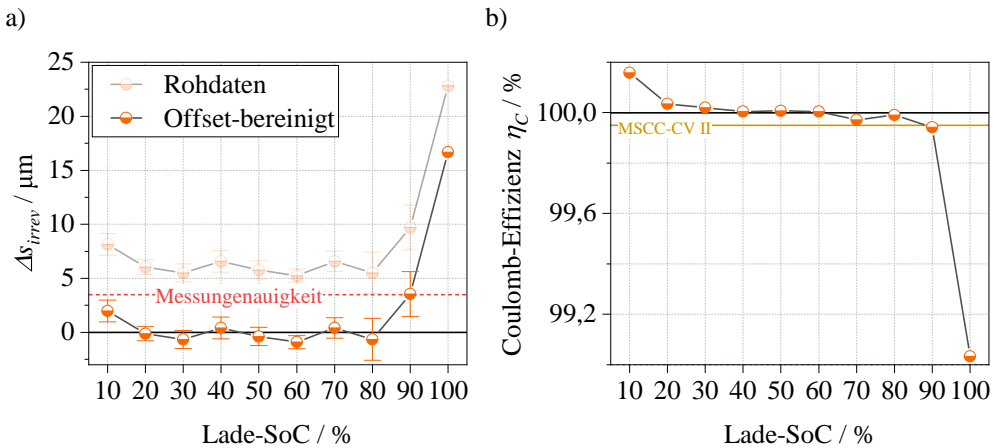


Abbildung 6.30: Irreversible Volumenänderung durch Lithium-Plating bei einer Laderate von 2 C, Umgebungstemperatur von 25 °C und einer Vorspannkraft von 100 N. a) zeigt die gemessenen Rohdaten in Abhängigkeit des Lade-SoCs (orange transparent). Die Messwerte entsprechen dem jeweils ersten Zyklus. Die Standardabweichung aus 10 Zyklen ist jeweils als Fehlerbalken gekennzeichnet. Die Offset-bereinigten Messdaten ($-6,2 \mu\text{m}$) sind in orangefarbenen Kreisen gezeigt. Die Messungenauigkeit des mechanischen Aufbaus (P3) von $3,5 \mu\text{m}$ ist mit einer rot gestrichelten Linie gekennzeichnet. In b) ist die Coulomb-Effizienz des jeweils ersten Zyklus über den Lade-SoC dargestellt. Zur Orientierung ist die mittlere Coulomb-Effizienz von 99,96 % des optimierten MSCC-CV II Profils aus Unterabschnitt 6.3.1 für den unverspannten Zustand mit einer gelben Linie dargestellt.

60 % befindet sich die Effizienz über 100 %. In diesem Fall wird mehr Ladung aus der Zelle entnommen als zuvor eingebracht wurde. Bei niedrigen Lade-SoCs wird die Coulomb-Effizienz über geringe Lade- und Entlademengen bestimmt (SoC 10 % = 56 mAh) und reagiert entsprechend sensitiv für kleinste Restmengen an Lithium in Graphitpartikeln. Bei einem Lade-SoC von 60 % unterschreitet die Coulomb-Effizienz erstmals die 100 % Marke, befindet sich aber noch über der Referenzlinie. Bei einem Lade-SoC von 90 % wird diese Marke mit 99,94 % das erste Mal leicht unterschritten und bestätigt die geringe Volumenzunahme in a). Die Coulomb-Effizienz mit 99,03 % unterschreitet bei einem Lade-SoC von 100 % dabei deutlich die kritische Grenze, was mit der in a) gezeigten Volumenzunahme korreliert.

Ein irreversibler Kapazitätsverlust ist ein entscheidendes Indiz für Lithium-Plating, weshalb in Abbildung 6.31 die Zellkapazität abhängig vom Lade-SoC gezeigt ist. Die Abnahme der Zellkapazität weist bis zu einem Lade-SoC von 80 % ein lineares Verhalten auf, was über eine stetige Formierung der SEI begründet wird. Eine irreversible Zellausdehnung ist aufgrund von Gasbildung zwar zu erwarten, liegt aber offensichtlich innerhalb der Messungenauigkeit. Zumal davon auszugehen ist, dass durch das Verspannen geringe Gasmengen nach außen an die Seiten des Zellgehäuses (Pouchbag) gedrückt werden. Ab einem Lade-SoC von 90 % beträgt die Restkapazität 98,8 % und bei 100 % noch 90,9 %, was vom linearen Verhalten deutlich abweicht und auf Lithium-Plating zurückgeführt wird.

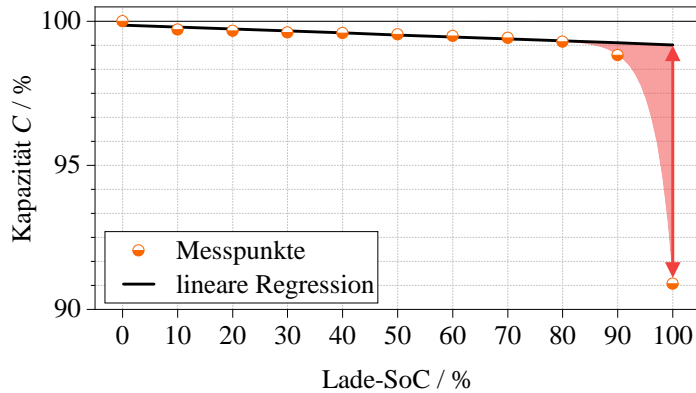


Abbildung 6.31: Kapazitätsverlust in Abhängigkeit des Lade-SoCs nach jeweils 10 Zyklen (orangefarbene Kreise). Die schwarze Kennlinie entspricht einer linearen Regression.

Reversible Volumenänderung

Bei der Detektion einer reversiblen Volumenänderung handelt es sich nicht wie bei der irreversiblen Zellausdehnung um einen Vergleich eines definierten Zustands (Wiederholpräzision), sondern um eine zeitliche Änderung des Messsignals, weshalb die Auflösung des Aufbaus mit $<0,3 \mu\text{m}$ die Messgenauigkeit definiert.

Abbildung 6.32 a) zeigt die Volumenänderung während eines Ladevorgangs zu unterschiedlichen Lade-SoCs. Zur besseren Veranschaulichung sind die Kennlinien von jedem zweiten Lade-SoC bis 70 % und 80 % gezeigt. Eine veränderte Systematik liegt dadurch aber nicht vor. Um Quervergleiche sowohl mit der irreversiblen Zellausdehnung als auch mit der Coulomb-Effizienz aus Abbildung 6.30 zu ermöglichen, entspricht das gemessene Signal dem jeweils ersten Zyklus. Abhängig vom Lade-SoC findet der Übergang von der CC- in die CV-Phase zu einem unterschiedlichen Zeitpunkt statt, weshalb sich die Verläufe untereinander unterscheiden. In der CV-Phase nimmt aufgrund der Stromreduzierung die ladungsbedingte Zellausdehnung ab, die Änderung bleibt aber stets positiv. Dieses Verhalten kann bis zu einem Lade-SoC von 70 % beobachtet werden. Während einer Ladung zu einem SoC 80 % kommt es in der CV-Phase zu einer erkennbaren Abnahme der Zellausdehnung. Der bogenförmige Verlauf führt dazu, dass die maximale Volumenänderung Δs_{\max} inmitten der CV-Phase auftritt. Ein solcher Effekt wird in der Literatur auf das Abscheiden von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche und einer anschließenden Re-Interkalation zurückgeführt [Spi17, Spi18]. In der vorliegenden Arbeit ist die reversible Volumenänderung wie folgt definiert:

$$\Delta s_{\text{rev}} = \Delta s_{\max} - \Delta s_{\text{ende}} \quad (6.14)$$

wobei Δs_{\max} der maximalen und Δs_{ende} der am Ende des Ladevorgangs vorliegenden Zellausdehnung entspricht.

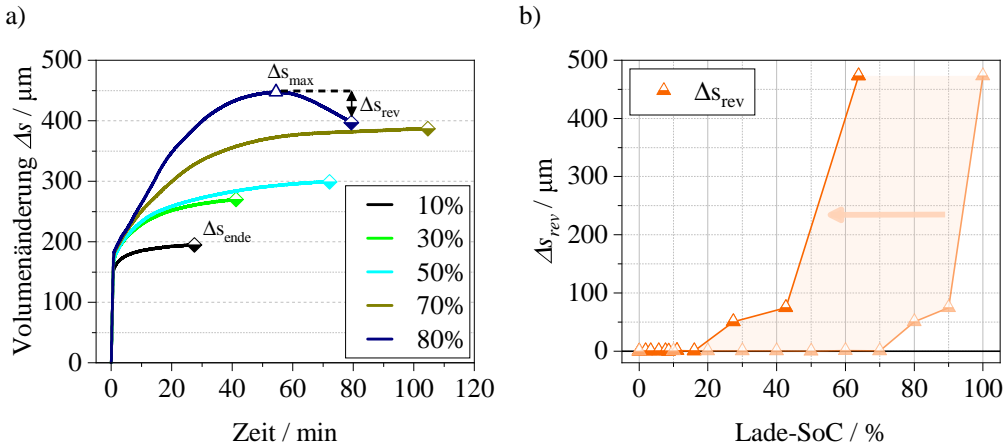


Abbildung 6.32: Reversible Volumenänderung durch Lithium-Plating. a) zeigt die Ausdehnungsverläufe während einer CC-CV Ladung zu unterschiedlichen Lade-SoCs. Kennlinien entsprechen jeweils dem ersten Zyklus. In b) ist die gemessene reversible Volumenänderung in Abhängigkeit des Lade-SoC aufgetragen (Dreiecke). Die Verschiebung der Messdaten zum Lade-SoC, welcher zum Zeitpunkt des Übertritts von der CC in die CV-Phase vorliegt, ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

In Abbildung 6.32 b) sind die gemessenen reversiblen Anteile für den jeweils ersten Zyklus eines Lade-SoCs aufgetragen (transparente Dreiecke). Ein reversibler Anteil außerhalb der Messgenauigkeit wird erstmals für einen Lade-SoC von 80 % mit 51 μm detektiert. Im Vergleich dazu kann bei diesem SoC weder eine irreversible Volumenzunahme noch eine verringerte Coulomb-Effizienz festgestellt werden, siehe Abbildung 6.30. Ein verstärkter Kapazitätsverlust der Zelle nach 10 Wiederholungszyklen kann zudem nicht festgestellt werden, siehe Abbildung 6.31. In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass Lithium-Plating unter diesen Bedingungen vollständig reversibel abläuft. Für höhere Lade-SoCs (90 – 100 %) wird eine reversible Volumenänderung mit 75 μm und 473 μm detektiert, wobei die vorangegangene Untersuchung zeigt, dass hier bereits ein gewisser Anteil irreversibel zurückbleibt.

Der Ladestrom und somit die Stromdichte klingt in der CV-Phase exponentiell ab, weshalb davon ausgegangen wird, dass Lithium-Plating hauptsächlich in der CC-Phase auftritt. Aus diesem Grund wird fortan der Lade-SoC beim Übergang von der CC- in die CV-Phase betrachtet. Folglich verschieben sich die Messdaten zu geringeren Lade-SoCs, siehe Abbildung 6.32 b) (orangener Pfeil). Nach dieser Anpassung kann reversibles Lithium-Plating bei einer Vorspannkraft von 100 N und einem Ladestrom von 2 C zwischen einem SoC von 15 – 27,4 % bestimmt werden. Die grobe Auflösung liegt an der gewählten Schrittweite der Lade-SoCs in der Messroutine und kann ohne weiteres verfeinert werden. Zum Vergleich das Anodensimulationsmodell aus Abschnitt 6.2 prädiziert Lithium-Plating bei identischer Laderate im unverspannten Zustand bei einem SoC von 23,6 %.

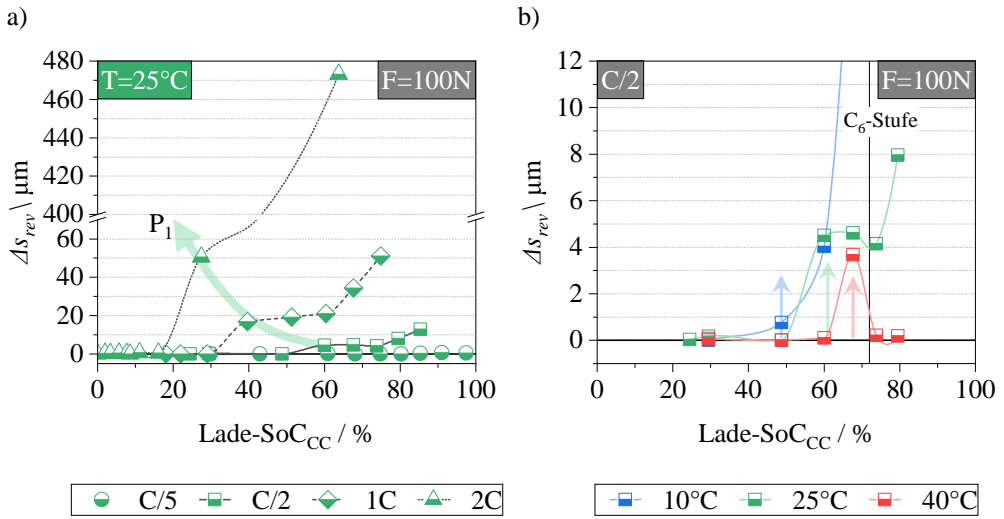


Abbildung 6.33: Reversible Volumenänderung über den Lade-SoC. In a) ist eine Variation der Laderate bei einer Vorspannkraft von 100 N und einer Temperatur von 25°C gezeigt. In b) ist eine Temperaturvariation bei einer Vorspannkraft von 100 N und einer Laderate von C/2 dargestellt.

Abhängigkeiten der reversiblen Volumenänderung

Im weiteren Verlauf wird das Verhalten einer reversiblen Zellausdehnung in Abhängigkeit des Ladestroms, der Umgebungstemperatur und der Vorspannkraft untersucht. Um eine Degradation oder Schädigung der Zellen zu vermeiden, werden in den Experimenten die redundanten Zyklen entfernt und ein maximaler Ladestrom von 1 C nicht überschritten.

Stromabhängigkeit Abbildung 6.33 a) zeigt die reversible Volumenänderung für eine Variation der Laderate bei einer Umgebungstemperatur von 25°C und einer Vorspannkraft von 100 N. Die Daten bei einer Laderate von 2 C sind aus Abbildung 6.32 entnommen. Die Lade-SoCs entsprechen dem Übergang von der CC- in die CV-Phase. Da dieser abhängig von der Zellspannung ist, unterscheiden sich die Lade-SoCs unter den Laderaten geringfügig. Zur besseren Veranschaulichung sind die Messpunkte mittels Spline-Interpolation verbunden (graue Linien). Bei einer Laderate von C/5 (Kreise) kann für keinen Lade-SoC eine reversible Zellausdehnung aufgelöst werden. Bei einer Laderate von C/2 (Rechtecke) wird bei einem SoC von 60 % erstmals eine reversible Zellausdehnung mit $4,5\mu\text{m}$ detektiert. Bei einer Laderate von 1 C (Rhombus) verschiebt sich mit $16,8\mu\text{m}$ der Zeitpunkt einer reversiblen Volumenänderung weiter nach vorne zu einem SoC von 39,6 % und bei 2 C mit $50\mu\text{m}$ entsprechend zu 27,4 %. Dieses Verhalten wird über die Stromabhängigkeit von Lithium-Plating erklärt und ist mit einem grünen Pfeil P_1 gekennzeichnet.

Temperaturabhängigkeit Für den unverspannten Zustand prädiziert das Anodensimulationsmodell bei einer Laderate von C/2 und einer Umgebungstemperatur von 25 °C für die untersuchte Kokam Pouchzelle kein Lithium-Plating, weshalb im Folgenden die Temperaturvariation bei C/2 analysiert wird, siehe Abbildung 6.33 b).

Eine reversible Volumenänderung kann erstmals bei einer Umgebungstemperatur von 10 °C mit 0,8 µm bei einem SoC von 49 % (blauer Pfeil), bei 25 °C mit 4,5 µm bei einem SoC von 60 % (grüner Pfeil) und bei 40 °C mit 3,7 µm bei einem SoC von 68 % detektiert werden (roter Pfeil). Dieses Verhalten wird über die Temperaturabhängigkeit von Lithium-Plating erklärt. Eine Abnahme der reversiblen Volumenänderung für höhere Lade-SoCs kann darüber jedoch nicht begründet werden und hat bei einer Umgebungstemperatur von 40 °C einen entscheidenden Einfluss. Während eine Ladung bis 68 % zu einer reversiblen Volumenänderung führt, kommt es bei Ladungen mit höheren SoCs (74 % und 79 %) zu keiner messbaren Volumenänderung, weshalb von einem weiteren Effekt ausgegangen wird.

Stufeneffekt Eine von außen auf die Zelle einwirkende Kraft erschwert das Ausdehnen der Graphitpartikel, was die Interkalation von Lithium in das Wirtsgitter hemmt. In einer vorangegangenen Untersuchung konnte gezeigt werden, dass dies zu einer Zunahme der Ladungstransferwiderstände führt, siehe Unterabschnitt 6.4.1. Mittels DFA wurde in Unterabschnitt 5.3.2 gezeigt, dass das Überfahren der Graphitstufe 2 bei einem SoC von 72 % zu einer sprunghaften Volumenzunahme der untersuchten Zelle führt, was auf das Öffnen einer neuen Graphitschicht zurückgeführt wird. Es ist also davon auszugehen, dass beim Überfahren der Stufe im verspannten Zustand die anodenseitige Überspannung dementsprechend auch sprunghaft zunimmt. Die senkrechte Linie in Abbildung 6.33 b) kennzeichnet die Position der Graphitstufe (C₆-Stufe) im stationären Zustand (homogen verteilte Lithiumkonzentration). Unter Last kommt es zu einer inhomogenen Konzentrationsverteilung, weshalb separatornahe Graphitpartikel früher die Stufe erreichen als ableiternahe. Hohe Ladeströme und niedrige Temperaturen verstärken diesen Effekt, was zu einer Verschiebung der Stufe hin zu geringeren SoCs führt. Eine Umgebungstemperatur von 40 °C und eine Laderate von C/2 kommt in diesem Experiment dem stationären Zustand am nächsten, weshalb die reversible Zellausdehnung bei einem SoC von 68 % nahe am globalen Stufenpotential auftritt. Da keine Volumenänderung nach der Stufe mehr aufgelöst werden kann, führt offensichtlich nur das Überfahren der Graphitstufe unter diesen Bedingungen zu reversiblen Plating.

Kraftabhängigkeit In Abbildung 6.34 ist die reversible Zellausdehnung für eine Variation der Vorspannkraft und bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C gezeigt. Bei einer Laderate von C/2 kann in a) innerhalb der Auflösung (10 %) keine Verschiebung der reversiblen Volumenänderung über den Lade-SoC detektiert werden. Für höhere Vorspannkraften nimmt die reversible Zellausdehnung aber systematisch zu. Bei einem Lade-SoC von 60 % und einer Vorspannkraft von 50 N entspricht die reversible Volumenänderung 3,5 µm, bei 100 N 4,5 µm und bei 200 N bereits 14,5 µm.

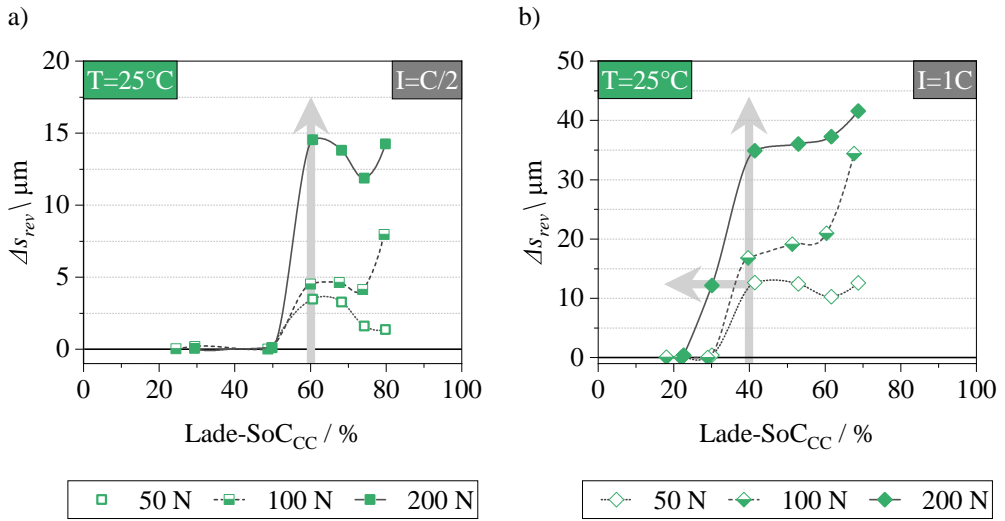


Abbildung 6.34: Reversible Zellausdehnung über den Lade-SoC bei einer Variation der Vorspannkraft und bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C. a) zeigt die Variation bei einer Laderate von C/2 und b) für eine Laderate von 1 C.

Bei einer Laderate von 1 C ist in b) neben einer Zunahme zusätzlich eine Verschiebung zu geringeren Lade-SoC zu beobachten. Während bei einer Vorspannkraft von 50 N mit 12,7 μm und bei 100 N mit 16,8 μm , erstmals eine reversible Volumenänderung bei einem SoC von 40 % auftritt, wird diese bei einer Vorspannkraft von 200 N mit 12,1 μm bereits bei einem Lade-SoC von 30 % detektiert. In Unterabschnitt 6.4.1 konnte gezeigt werden, dass die Polarisationsverluste mit einwirkender Kraft zunehmen, was ein Anwachsen der reversiblen Volumenänderung erklärt und im ungünstigsten Fall zu einem früheren Überschreiten der kritischen 0 V- Grenze führt.

6.4.3. Bestimmung der Betriebsgrenzen unter Krafteinfluss

In den vorangegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die reversible Volumenänderung eignet, um die Betriebsgrenzen der Kokam Pouchzelle für das Schnellladen im verspannten Zustand zu bestimmen. Zur messtechnischen Bestimmung mittels reversibler Zellausdehnung wird folgende automatisierte Routine bei einer Vorspannkraft von 100 N und einer Umgebungstemperatur von 25 °C ausgeführt, siehe Abbildung 6.35. Ausgangspunkt der Routine ist ein Ladezustand der Zelle von 0 %. Der Ladestrom I_{Laden} wird zu Beginn auf 2 C gesetzt und entspricht dem maximalen Ladestrom, vergleichbar mit den simulativen Bestimmungen, siehe Unterabschnitt 6.2.4. Der Soll-SoC SoC_{Soll} wird auf 3 % gesetzt und entspricht gerade der Auflösung der Betriebsgrenzen, also der Schrittweite der Lade-SoCs. SoC_{Soll} wird mit dem eingestellten Ladestrom I_{Laden} über die entsprechende Ladungsmenge $Q_{SoC,Soll}$ angefahren. Beim Erreichen des gewünschten SoCs wird die aktuelle Zellspannung in einer CV-Phase gehalten, bis der Ladestrom einen Schwellwert von C/40 unterschreitet. Die CV-Phase dient dabei zur

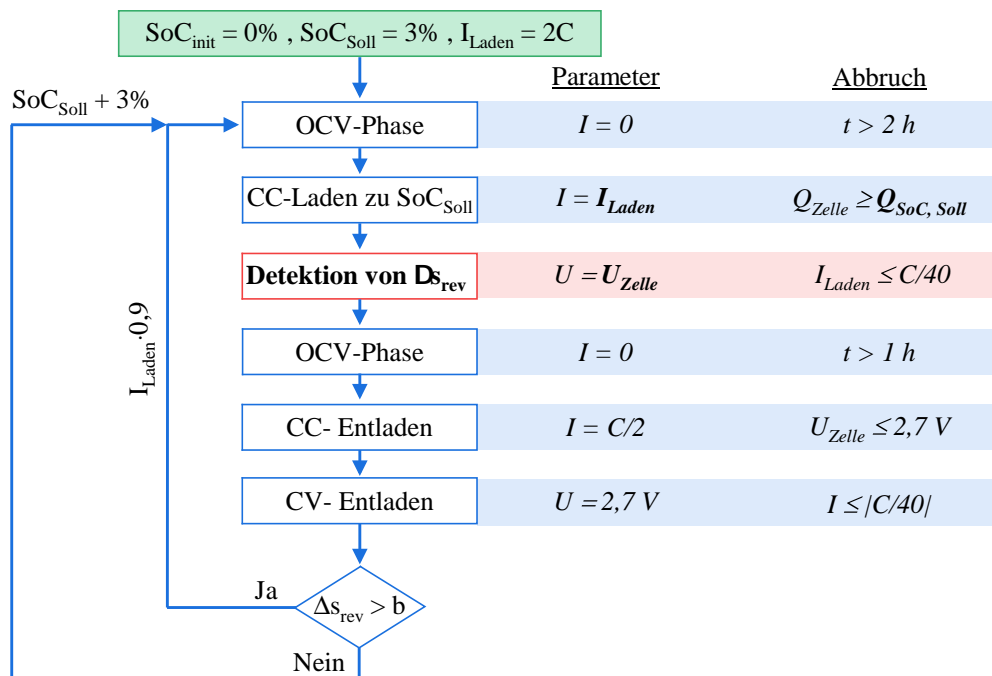


Abbildung 6.35: Flussdiagramm zur messtechnischen Bestimmung der Betriebsgrenzen unter Angabe der Parameter und Abbruchkriterien des jeweiligen Schritts.

Auflösung einer möglichen reversiblen Volumenänderung. Nach einer 1-stündigen OCV-Phase wird die Zelle mittels CC-CV Entladung wieder in ihren ursprünglichen Ladezustand von 0 % gebracht. Wurde in der CV-Phase eine Abnahme der Volumenänderung detektiert $\Delta s_{\text{rev}} > b$, wird der Ladestrom mit dem Faktor 0,9 reduziert und der Lade-SoC erneut angefahren. Der Schwellwert b entspricht dabei der minimalen Auflösung von $0,3 \mu\text{m}$. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt bis keine reversible Zellausdehnung mehr vorliegt. In diesem Fall bleibt der Ladestrom unverändert, wohingegen der Lade-SoC um 3 % erhöht wird. Die gesamte Routine ist beendet, sobald die obere Ladeschlussspannung von 4,2 V erreicht wird.

Abbildung 6.36 a) zeigt die messtechnisch ermittelten Betriebsgrenzen der Kokam Pouchzelle bei einer Vorspannkraft von 100 N. Über die automatisierte Routine konnten 16 Stufen ermittelt werden, welche hauptsächlich im Bereich zwischen 15 – 60 % auftreten, was auf den Stufeneffekt zurückgeführt wird. Für höhere SoCs wird der Ladestrom bei einem SoC 84 % hingegen nur einmal von 0,37 C auf letztendlich 0,33 C reduziert, was den Stufeneffekt bekräftigt.

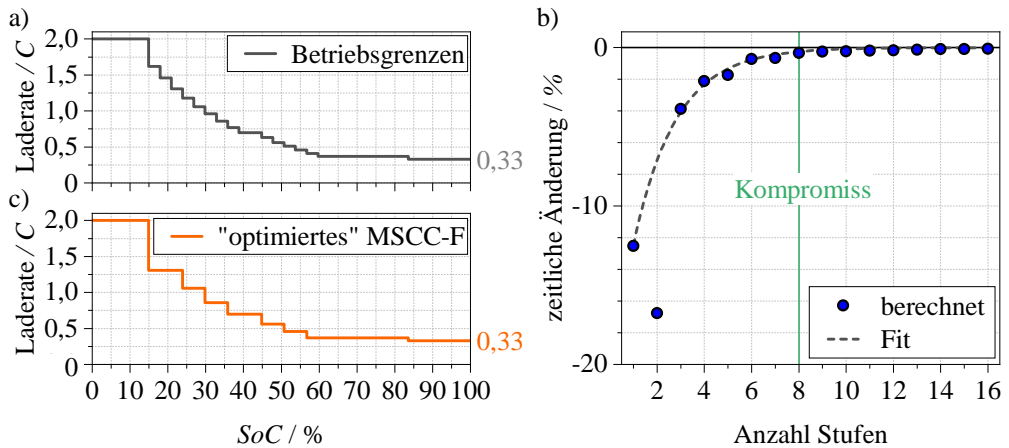


Abbildung 6.36: In a) sind die Betriebsgrenzen bei einer Vorspannkraft von 100 N gezeigt, welche mittels reversibler Zellausdehnung bestimmt wurden. b) zeigt die zeitliche Änderung der theoretischen Ladedauer über die Anzahl der Stufen. Ein Wert (blauer Punkt) entspricht der zeitlichen Differenz zur vorigen Stufenzahl bezogen auf den Anfangswert. Zur Beschreibung der zeitlichen Änderung wird eine exponentielle Funktion eingesetzt (grau gestrichelte Linie). In c) ist das optimierte 8-stufige MSCC-F Profil (orangene Linie) über den SoC aufgetragen.

6.4.4. Optimiertes MSCC-Ladeprofil bei einer Vorspannkraft

Analog zu den simulativ bestimmten Betriebsgrenzen wird für das „optimierte“ Profil ein Kompromiss zwischen der Ladezeitreduzierung und einer Anzahl an Umschaltvorgängen getroffen. Die Reduzierung der Stufenanzahl wird ausgehend von 16 Stufen durchgeführt. In einem Reduzierungsschritt werden zwei benachbarte Stufen zusammengeführt und jeweils die theoretische Ladezeit berechnet. Dabei wird die Annahme getroffen, dass die Nennkapazität vollständig über das MSCC-Profil in die Zelle eingebracht wird. Die Kombination mit der geringsten Ladedauer wird anschließend für eine Stufenanzahl betrachtet. Dieser Vorgang wird wiederholt bis letztendlich keine Stufe mehr übrig ist.

Abbildung 6.36 b) zeigt die zeitliche Änderung zur vorigen Stufenzahl (blaue Punkte), bezogen auf die theoretische Ladezeit bei $n_{\text{Stufen}} = 0$. Da die Bedingung einer maximalen und minimalen Laderate vorgeben ist, ergibt sich kein Freiheitsgrad zur Optimierung zwischen keiner und einer Stufenzahl. Die ungenutzte Verbesserung fließt in die Optimierung der zweiten Stufe ein, weshalb dieser als Ausreißer betrachtet wird. Die zeitliche Änderung kann ohne Berücksichtigung des Ausreißers gut mit einer exponentiellen Funktion beschrieben werden (grau gestrichelt). Nach der 8. Stufe beträgt die zeitliche Änderung (Verbesserung) noch 0,3 %, was in dieser Arbeit als angemessen betrachtet wird. Das daraus resultierende 8-stufige MSCC-Profil ist in Abbildung 6.36 c) dargestellt und wird im Folgenden als MSCC-F bezeichnet (orangene Linie). Die theoretische Ladezeit bei vollständiger Ladung beträgt für das „optimierte“ MSCC-F Profil 111,4 min. Die einzelnen Stufen mit jeweiliger Laderate sind in Tabelle 6.6 angegeben.

Tabelle 6.6: Parameter des MSCC-F Ladeprofils für den verspannten Zustand (100 N) unter Angabe des SoC-Bereichs mit jeweiliger Laderate, sowie der theoretischen Ladezeit.

Stufe	MSCC-F	Stufe	MSCC-F
0	SoC 0 – 15 % 2 C	5	SoC 45 – 51 % 0,56 C
1	SoC 15 – 24 % 1,31 C	6	SoC 51 – 57 % 0,46 C
2	SoC 24 – 30 % 1,06 C	7	SoC 57 – 84 % 0,37 C
3	SoC 30 – 36 % 0,86 C	8	SoC 84 – 100 % 0,33 C
4	SoC 36 – 45 % 0,7 C	th. Ladezeit:	111,4 min

6.4.5. Validierung und Diskussion

Zur Validierung der messtechnisch ermittelten Betriebsgrenzen wird das „optimierte“ MSCC-F Profil in einer Langzeitzyklierung nach Abbildung 6.1 aus Unterabschnitt 6.1.1 an der kommerziellen Kokam Pouchzelle bei einer Vorspannkraft von 100 N und einer Umgebungstemperatur von 25 °C durchgeführt. Um eine vergleichbare Ladungsmenge pro Zyklus in die Zelle einzubringen, wird auch hier nach Erreichen der oberen Ladeschlussspannung eine CV-Phase angehängt, weshalb im Folgenden vom „optimierten“ MSCC-CV F Profil gesprochen wird. Abbildung 6.37 a) zeigt den Kapazitätsverlauf des „optimierten“ MSCC-CV-F Profils über die Zyklierung bei 100 N (orangene, halb ausgefüllte Rechtecke). Nach 500 Zyklen übertrifft die Zelle mit einer Restkapazität von 86 % deutlich die vom Hersteller garantierte Lebenserwartung. Zum Vergleich ist der Kapazitätsverlust des „optimierten“ MSCC-CV II Profils aus Unterabschnitt 6.2.4 sowohl für den unverspannten als auch verspannten (100 N) Zustand über die Zyklierung gezeigt. Nach 450 Zyklen liegt die Restkapazität dieses Profils im unverspannten Zustand um 7 % darunter (gelbe Rechtecke), während ein identisches Profil bei einer Vorspannkraft von 100 N frühzeitig nach 250 Zyklen das EoL-Kriterium erreicht (gelbe, halb ausgefüllte Rechtecke).

Die Einhaltung der messtechnisch bei einer Vorspannkraft von 100 N bestimmten Betriebsgrenzen zeigt über die 500 Zyklen keine verstärkte Degradation und führt zu keiner Reduzierung der Lebensdauer, weshalb basierend auf den in dieser Arbeit erlangten Erkenntnissen– geringer Kapazitätsverlust vgl. zum MSCC-CV II und MSCC-CV III– davon ausgegangen wird, dass kein Lithium-Plating vorliegt. In diesem Fall wird ein Unterschied des Kapazitätsverlustes zwischen beiden Profilen (verspannt und unverspannt) nicht mit Lithium-Plating begründet, sondern ein anderer Ursprung vermutet. In der Literatur wurde gezeigt, dass ein äußerlicher Druck auf eine Zelle von 20 kPa [Cho18], 40 kPa [Cho18] und 50 kPa [Can14] zu einem geringeren Kapazitätsverlust führt als im unverspannten Zustand und bei identischer Zyklierung.

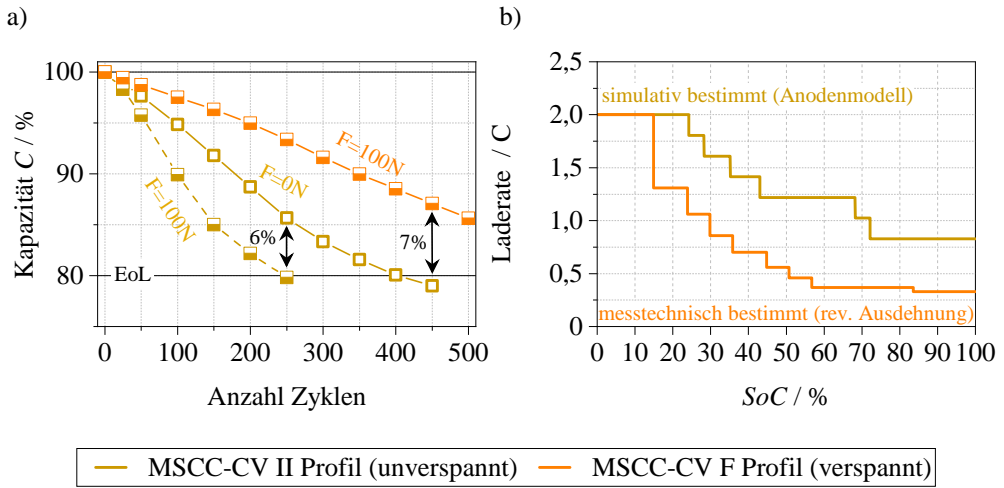


Abbildung 6.37: a) Kapazitätsverlauf des „optimierten“ MSCC-CV F Profils zyklisiert bei einer Vorspannkraft von 100 N (orangene, halb offene Rechtecke), „optimiertes“ MSCC-CV II Profil aus Unterabschnitt 6.2.4 zyklisiert im unverspannten Zustand (gelbe Rechtecke) und bei einer Vorspannkraft von 100 N (gelbe, halb offene Rechtecke). Die beiden Ladeprofile über den SoC sind in entsprechender Farbe in b) dargestellt.

Die Autoren begründeten dieses Verhalten über eine mögliche Delamination von Reaktionsschichten, welche bei Krafteinfluss verhindert bzw. erschwert wird. Weiter wird eine geringere Degradation des MSCC-CV F Profils auf ein generell geringeres Stromprofil zurückgeführt, siehe Abbildung 6.37 b).

Das optimierte Ladeprofil für den unverspannten Zustand (MSCC-CV II) erreicht bei einer Vorspannkraft von 100 N bereits nach 250 Zyklen das EoL-Kriterium und liegt zu diesem Zeitpunkt mit einer Restkapazität von 79,8 % um 6 % niedriger als im unverspannten Zustand. Da es sich hierbei um das identische Ladeprofil handelt, wird die unterschiedliche Degradation eindeutig einer Vorspannkraft von 100 N zugeschrieben. Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen eine Zunahme der Polarisationswiderstände bei äußerlicher Krafteinwirkung, was über das Unterdrücken einer Volumenänderung der Aktivmaterialpartikel bei Einbau von Lithium in das Wirtsgitter begründet wird. Die erhöhten Überspannungen führen anodenseitig zu einem Überschreiten der kritischen 0 V- Grenze, was die verkürzte Lebensdauer begründet.

Mittels reversibler Zellausdehnung konnte gezeigt werden, dass das Überfahren der Graphitstufe im verspannten Zustand eine wesentliche Limitierung für das Schnellladen der hier untersuchten Kokam Pouchzelle darstellt. Dies führt beim optimierten MSCC-CV F Profil zu einer deutlichen Reduzierung des Ladestroms und limitiert die Schnellladefähigkeit der eingesetzten Zelle. Die Dauer einer optimierten, vollständigen Ladung der Kokam Pouchzelle erhöht sich von 58,6 Minuten (MSCC-CV II) auf 115,7 Minuten (MSCC-CV F), aufgrund einer Vorspannkraft von 100 N.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde a) das Zellverhalten bei Lithium-Plating untersucht, b) die Betriebsgrenzen für ein Schnellladen ohne das Auftreten von Lithium-Plating experimentell und simulativ über ein Anodenmodell bestimmt und daraus ein optimiertes MSCC-Ladeverfahren entwickelt und c) der Einfluss einer Vorspannkraft auf die Betriebsgrenzen und Schnellladefähigkeit analysiert. Für die Untersuchungen wurde die kommerzielle Hochenergiepouchzelle (SLPB353452) des Herstellers KOKAM Co., Ltd verwendet.

a) In einer Langzeitstudie mit 450 Zyklen bei 1 C bzw. 50 Zyklen bei 2 C wurde der Einfluss von Lithium-Plating auf das Zellverhalten untersucht. Bei einer Verdopplung des Ladestroms gegenüber der maximalen Herstellerangabe erreichten die Zellen nur noch 11 % der garantierten Lebensdauer. Mittels quantitativer Kennlinienanalyse konnte nachgewiesen werden, dass der aufgetretene Kapazitätsverlust ausschließlich auf den Verlust von zyklisierbarem Lithium zurückzuführen ist. Post-mortem konnte bei doppelter Laderate mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) an den Anodenoberflächen flächendeckend ein Netz aus feinen Nadeln nachgewiesen und Lithium-Stripping zugeordnet werden. Hingegen zeigten die mit 1 C geladenen Zellen auf der Anodenoberfläche lediglich lokal beschränkte und moosartige Ablagerungsstrukturen, die zu keiner Reduzierung der Lebensdauer führten. Mittels nasschemischer Analyse am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) konnte eine Korrelation zwischen dem mikroskopischen Befund und einer erhöhten Lithiumkonzentration auf der Anodenoberfläche hergestellt werden.

Die Impedanzanalyse erfolgte mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie und DRT-Analyse. Bei Verdopplung des Ladestroms (2 C, 50 Zyklen) wurde eine Zunahme des Durchtrittswiderstandes R_0 um 57 % festgestellt, was durch Elektrolytzersetzung und damit einhergehender Abnahme der ionischen Leitfähigkeit erklärt wird. Diese Abnahme wurde im ionischen Leitungspfad des Kettenleitermodells für die porösen Elektroden berücksichtigt. So konnte nachgewiesen werden, dass die Zunahme des Polarisationsanteils $R_{pol'}$ um 39 % hauptsächlich durch die Abnahme der ionischen Leitfähigkeit in den beiden porösen Elektroden verursacht wird. In Tabelle 7.1 sind die aus der Untersuchung resultierenden Verlustanteile im EoL-Zustand gelistet.

Tabelle 7.1: Prozesswiderstände bei 1 C- Zyklierung nach 450 Zyklen und 2 C- Zyklierung nach 50 Zyklen. Werte entsprechen jeweils dem Mittelwert aus zwei Zellen. In Klammern ist die relative Zunahme zum BoL-Zustand angegeben.

CC-CV	$R_{0, mess}/m\Omega$	$R_{pol'}/m\Omega$	$R_{CT,K}/m\Omega$	$R_{CT,A}/m\Omega$	$R_{SEI}/m\Omega$	$R_{CC}/m\Omega$
1 C	33,8	88,4	28,5	9,3	5,0	15,0
	(+7 %)	(+10 %)	(+16 %)	(± 0 %)	(-31 %)	(+103 %)
2 C	50,7	110,4	29,7	10,1	8,0	15,8
	(+57 %)	(+37 %)	(+21 %)	(+9 %)	(+11 %)	(114 %)

b) Zur Bestimmung der Betriebsgrenzen wurde in der vorliegenden Arbeit ein Ersatzschaltbildmodell aus einer Kette von RC-Gliedern aufgestellt, welches das Anodenpotential der kommerziellen Zelle gegenüber Li/Li^+ während eines Ladevorgangs beschreibt. Die Parametrierung des Modells erfolgte an sieben Vollzellen mit einer Lithium-Ringreferenz, aufgebaut jeweils in einem Experimentalzellengehäuse der Firma EL-Cell. Damit das Verhalten der Experimentalzellen dem der kommerziellen Zelle möglichst entspricht, wurde neben den Elektroden zusätzlich der Originalseparator der kommerziellen Kokam Pouchzelle im Experimentalzellaufbau verbaut. Mit größter Sorgfalt wurde dazu der 25 μm dicke Separator funktionsfähig mit einer Lithium-Ringreferenz in den Aufbau integriert und mit Elektrolyt benetzt. Die Parametrierung des ESB-Modells fand anschließend in zwölf verschiedenen Ladezuständen statt, welche über den gesamten Potentialbereich der Anode verteilt wurden. Eine Interpolation der Parameter ermöglichte so, das Anodenpotential gegenüber Li/Li^+ für die untersuchte kommerzielle Zelle mit einer Genauigkeit von ± 20 mV zu simulieren, bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C, in Abhängigkeit der Laderate zwischen 0 – 2 C und des Ladezustands. Basierend auf dem Anodensimulationsmodell wurde ein optimales Multi Stage - Multi Current Profil (MSCC) entworfen, bei welchem der Ladestrom beim Erreichen der kritischen 0 V-Grenze stufenweise reduziert wird. Gegenüber der vom Hersteller angegebenen maximalen Konstantstromladung (1 C) konnte dadurch die Dauer einer vollständigen Ladung um 15 % reduziert werden, ohne dabei die Lebensdauer der Zelle von 500 Zyklen negativ zu beeinflussen. Aufgrund des stufenförmigen Ladeprofiles ergeben sich für geringere Lademengen noch größere zeitliche Verbesserungen, sodass bei einer 80 %-Ladung eine Reduzierung der Ladedauer um 27 % erreicht wird. Weiter konnte gezeigt werden, dass das stufenförmige Profil aufgrund von geringeren Laderaten in höheren Ladezuständen die Alterung des kathodenseitigen Ladungstransferprozesses verringert, was sich letztendlich positiv auf die Degradation des gesamten Zellwiderstands auswirkt.

Die Genauigkeit der ermittelten Betriebsgrenzen wurde anhand von zwei weiteren MSCC-Profilen nachgewiesen. In einem wurden die Grenzen absichtlich um 20 mV überschritten (Plating) und in einem weiteren die Grenzen mit einem Sicherheitsabstand von 20 mV eingehalten (Safety). Während das absichtliche Überschreiten der Grenzen nachweislich zu Lithium-Plating führte und die Lebensdauer der Zellen um 55 % reduzierte, zeigte das Einhalten der Grenzen mit einem Sicherheitsabstand von 20 mV im Vergleich zur Herstellerangabe eine Verlängerung der Lebensdauer um knapp 11 % verbunden mit einer Verkürzung der Ladezeit um 3 %.

Für die untersuchte Kokam Pouchzelle entscheidet bei dem MSCC-Verfahren ein Unterschied

von 3,5 Minuten Ladezeit (Tabelle 7.2 Plating vs. optimiert), ob die Zelle 450 Zyklen sicher und beschleunigt geladen werden kann oder ob die gleiche Zelle nach 200 Zyklen ihren End-of-life Zustand erreicht. Die Übertragbarkeit der in dieser Arbeit entwickelten Methode auf beliebige Zelltypen ist dabei ein wesentlicher Vorteil.

Tabelle 7.2: Ladezeit, Lebensdauer und Zellwiderstand (bei 0,5 Hz und SoC 50 %) für das CC-CV Verfahren nach Herstellerangabe (1 C), MSCC-CV I (Plating), MSCC-CV II (optimiert) und das MSCC-CV III (safety).

Ladeverfahren	Ladezeit / Min.	Zyklen	Zellwiderstand / mΩ
CC-CV (Herstellerangabe)	69,1	450	121,1
MSCC-CV (Plating)	55,1 (-20 %)	200 (-44 %)	162,4 (+34 %)
MSCC-CV (optimiert)	58,6 (-15 %)	450 (+0 %)	120,4 (-1 %)
MSCC-CV (safety)	67,0 (-3 %)	500 (+11 %)	120,1 (-1 %)

c) In der vorliegenden Arbeit konnte ein negativer Einfluss einer von außen wirkenden Kraft auf die Schnellladefähigkeit der untersuchten kommerziellen Zelle nachgewiesen werden. Dazu wurde ein Messaufbau entwickelt, welcher das definierte Verspannen der Pouchzelle ermöglicht. Bei einer Vorspannkraft von 100 N, was bei der untersuchten Zelle einem Druck auf die Elektroden von 77 kPa entspricht, verkürzte sich die Lebensdauer um 37 % trotz Einhalten der gültigen Betriebsgrenzen aus b) (optimiertes Profil).

Mittels EIS-Messung und DRT-Analyse wurde bei einer Variation der Vorspannkraft nachgewiesen, dass durch eine von außen auf die Elektroden wirkende Kraft die Ladungstransferwiderstände $R_{CT,K}$ und $R_{CT,A}$ an den Elektroden zunehmen, was durch eine erschwerte Volumenänderung der Aktivmaterialpartikel beim Interkalieren von Lithium in das Wirtsgitter begründet wird. Eine daraus resultierende Zunahme der anodenseitigen Überspannung führt während eines Ladevorgangs letztendlich zu einem früheren Erreichen der kritischen 0 V- Grenze, weshalb die simulativ bestimmten Betriebsgrenzen aus Zielsetzung b) bei einer Vorspannkraft von 100 N ihre Gültigkeit verlieren.

In einer weiteren Untersuchung konnte die in der Literatur [Bit14, Spi17, Spi18] gezeigte Korrelation zwischen einer gemessenen Volumenänderung und Lithium-Plating für die untersuchte Zelle im verspannten Zustand bestätigt werden. Eine Präzisionsfeder im Messaufbau ermöglichte in dieser Arbeit die Volumenänderung der Zelle im Betrieb mit einer Auflösung kleiner 0,3 µm zu messen. Mittels Strom-, Temperatur- und Kraftvariation konnte anschließend der Einfluss einer Vorspannkraft auf das Platingverhalten systematisch untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass im verspannten Zustand das Überfahren der Graphitstufe (Stufe 2) bei einem SoC 72 % (stationärer Zustand) limitierend auf die Schnellladefähigkeit der untersuchten Kokam Pouchzelle wirkt. Das Öffnen einer weiteren Graphitlage führt zu einer verstärkten Dilatation des Graphits, was in der Literatur bekannt ist und in der vorliegenden Dissertation mittels DFA-Analyse messtechnisch für die untersuchte Zelle nachgewiesen werden konnte. Bei einer Umgebungstemperatur von 40 °C, einer Laderate von C/2 und einer Vorspannkraft von 100 N

konnte beim Überfahren dieser Stufe Lithium-Plating detektiert werden. Nach dem Stufenübergang und bei identischen Bedingungen konnte für höhere SoCs hingegen kein Lithium-Plating mehr aufgelöst werden.

Mittels reversibler Volumenänderung wurden die Betriebsgrenzen für das Schnellladen der untersuchten Kokam Pouchzelle bei einer Vorspannkraft von 100 N neu bestimmt und basierend darauf ein optimiertes MSCC-Profil entworfen. In einer Langzeitzyklisierung von 500 Zyklen übertraf dieses Profil die vom Hersteller garantierte Lebensdauer um 11 % und zeigte im EoL-Zustand noch eine Restkapazität von 86 %.

Ein optimiertes Ladeverfahren bei einer Vorspannkraft von 100 N (Tabelle 7.3) dauert 115,6 min für die untersuchte Kokam Pouchzelle und ist damit um +97 % länger. Dies zeigt die Notwendigkeit der Betrachtung einer von außen wirkenden Kraft, für die Schnellladefähigkeit heutiger graphitbasierten Lithium-Ionen Zellen.

Tabelle 7.3: Optimierte MSCC-CV Profile abhängig von der Vorspannkraft. Ladeprofil bei 0 N basiert auf den simulativ bestimmten Betriebsgrenzen aus b) und bei 100 N auf den messtechnisch bestimmten Betriebsgrenzen.

Optimierte Ladeverfahren	Gültig bis	Ladezeit / Min.	Lebensdauer
MSCC-CV aus b)	0 N	58,6	450 Zyklen
MSCC-CV F	100 N	115,6 (+97 %)	500 Zyklen

Ausblick

Die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur simulativen Bestimmung der Betriebsgrenzen kann auf jeden beliebigen Zelltyp übertragen werden und ermöglicht somit Entwicklern, ein optimales Ladeprofil zu entwerfen. Da in realen Anwendungen Lithium-Ionen Batterien bei unterschiedlichen klimatischen Bedingungen zum Einsatz kommen, muss die vorgestellte Modellparametrierung für weitere Temperaturen durchgeführt und das Modell um diesen Parameter entsprechend erweitert werden.

Weiter konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass eine von außen wirkende Kraft auf die untersuchte Pouchzelle die Betriebsgrenzen für das Schnellladen entscheidend beeinflusst und sich die Ladezeit drastisch erhöht. Die Betriebsgrenzen wurden in der vorliegenden Arbeit unter Krafteinfluss mittels reversibler Zellausdehnung bestimmt. Da der Übergang von reversiblen zu irreversiblen Lithium-Plating weiter unbekannt ist, kann durch Bestimmen dieser Grenze die Schnellladefähigkeit unter Krafteinfluss gegebenen falls weiter optimiert werden. Der entwickelte Messaufbau und die gewonnenen Erkenntnisse bilden zudem eine hervorragende Grundlage, um ein adaptives Ladeverfahren mittels Zellausdehnung zu entwickeln.

A. Anhang

A.1. Betreute Studentische Arbeiten

- Maximilian Binzler, *Untersuchung von Degradationsmechanismen bei kalendarischer und betrieblicher Belastung von Li-Ionen Batterien*, Bachelorarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2016).
- Benedikt Lang, *Untersuchung von Degradationsmechanismen von Lithium-Ionen Hochenergiezellen*, Masterarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2017).
- Mario Kehrer, *Hochfrequente Impedanzspektroskopie an Li-Ionen Batterien*, Masterarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2017).
- Simon Meier, *Entwicklung eines 3-D orts aufgelösten Anodenmodells einer Lithium-Ionen-Batterie in COMSOL Multiphysics*, Masterarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2018).
- Selina Engelhardt, *Entwicklung eines Matlab-Modells zur Beschreibung poröser Batterie Elektroden*, Bachelorarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2018).
- Dennis Wyschka, *Untersuchung der Einflüsse verschiedener Ladeverfahren auf die Zellperformance einer kommerziellen Li-Ionen Batterie*, Masterarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2018).
- Daniela Ilzhöfer, *Thermische Charakterisierung von Li-Ionen Batterien mittels elektro-thermischer Impedanzspektroskopie*, Bachelorarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2018).
- Nina Prokopp, *Entwicklung einer Methodik für die Online-Detektion von Plating*, Masterarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2018).
- Robin Köhnlein, *Ladeinfrastruktur für Elektrofahrzeuge in Deutschland*, Seminararbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2019).
- Raphael Hörner, *Rohstoffkette einer Li-Ionen Batterie*, Seminararbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2019).

- Benjamin Hauck, *Ersatzschaltbildmodellierung zur Bestimmung des Anodenpotentials während eines Ladevorgangs von Li-Ionen Batterien*, Masterarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2019).
- Brian Schardt, *Alterungsanalyse von Li-Ionen Batterien mit Silizium-Graphit Anoden*, Bachelorarbeit, Extern bei der Batemo GmbH (2020).
- Tassilo Zeilinger, *Untersuchung des Kapazitätsverlustes durch Lithium-Plating in Abhängigkeit des Anodenpotentials*, Bachelorarbeit, Extern bei der Batemo GmbH (2020).
- Björn Alt, *Analyse der Zellperformance bei unterschiedlichen Kühlverfahren für Li-Ionen Batteriepacks*, Bachelorarbeit, Extern bei der Batemo GmbH (2020).
- Bastian Pham, *Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen von Li-Ionen Batterien*, Masterarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2020).

A.2. Veröffentlichungen

- M. Dippon, S.M. Babiniec, H. Ding, S. Ricote, N. Sullivan, *Exploring electronic conduction through BaCexZr_{0.9-x}Y_{0.1}O_{3-d} protonconducting ceramics*, Solid State Ionics (2016), Bd. 286:S. 117–121

A.3. Tagungsbeiträge

- J.P. Schmidt, M. Dippon, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Determination of the Thermal Impedance by Different Methodes*, Kraftwerk Batterie 2013 (Aachen, Germany), 25.02 - 27.02.2013
- 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
- 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
- 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. 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
- M. Weiss, M. Dippon, B. Lang, E. Ivers-Tiffée, *Lifetime analysis of Lithium-Ion Batteries by OCV-curve measurements and Impedance Spectroscopy*, Kraftwerk Batterie 2017 (Aachen Germany), 28.03. - 30.03.2017
- M. Dippon, M. Weiss, S.Meier, E. Ivers-Tiffée, *Thermal gradients in high power and high energy lithium-ion cells analysed by Electrothermal Impedance Spectroscopy (ETIS)*, Kraftwerk Batterie 2017 (Aachen Germany), 28.03. - 30.03.2017
- 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. German Israely Battery School (GIBS) 2017 (Hadera Israel), 09.09. - 13.09.2017
- 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. Dippon, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Analyses of temperature gradients in Lithium-Ion Batteries by Electrothermal Impedance Spectroscopy (ETIS)*, 233rd ECS 2018 (Seattle, USA), 13.05. - 17.05.2018
- M. Dippon, M. Weiss, S. Gantenbein, E. Ivers-Tiffée, *Advanced impedance analysis of calendar and cycle aged NCA-LCO/graphite Lithium-Ion Batteries*, AiMES 2018 (Cancun, Mexico), 30.09. - 14.10.2018
- M. Dippon, D. Wyszka, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Comparative analysis of CCCV- and pulse-charging protocol for Lithium-Ion Batteries*, Kraftwerk Batterie (Aachen), 03.04. - 04.04.2019
- M. Dippon, D. Wyszka, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Advanced lifetime analysis of CCCV- and pulse-charging protocol for Lithium-Ion Batteries*, 70th ISE 2019 (Durban, Südafrika), 04.08. - 09.08.2019
- B. Hauck, M. Dippon, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Model based parametrization of advanced fast charging procedures*, ABAA 12 (Ulm), 06.10. - 09.10.2019

A.4. Zelldatenbank

Zellnummer	Zelltyp	Messung
AG-A04K-5532	Kokam Pouchzelle	Nachformierung (Prüfung)
AG-A04K-5533	Kokam Pouchzelle	Nachformierung (Prüfung)
AG-A04K-6252	Kokam Pouchzelle	C-Ratenvariation
AG-A04K-6281	Kokam Pouchzelle	Temperaturvariation
AG-A04K-5728	Kokam Pouchzelle	CC-CV (1 C) und Grundcharakterisierung
AG-A04K-5729	Kokam Pouchzelle	CC-CV (1 C) und Grundcharakterisierung
AG-A04K-6474	Kokam Pouchzelle	CC-CV (1 C), ohne EIS-Messungen
AG-A04K-6475	Kokam Pouchzelle	CC-CV (1 C), ohne EIS-Messungen
AG-A04K-5732	Kokam Pouchzelle	CC-CV (2 C) und Grundcharakterisierung
AG-A04K-5733	Kokam Pouchzelle	CC-CV (2 C) und Grundcharakterisierung
AG-A04K-6949	Kokam Pouchzelle	CC-CV (2 C), ohne EIS-Messungen
AG-A04K-6950	Kokam Pouchzelle	CC-CV (2 C), ohne EIS-Messungen
AG-A04E-6221	Exp. Vollzellaufbau	Stabilitätsprüfung
AG-A04E-6304	Exp. Vollzellaufbau	Parametrierung Anodenmodell
AG-A04E-6313	Exp. Vollzellaufbau	Parametrierung Anodenmodell
AG-A04E-6314	Exp. Vollzellaufbau	Parametrierung Anodenmodell
AG-A04E-6331	Exp. Vollzellaufbau	Parametrierung Anodenmodell
AG-A04E-6332	Exp. Vollzellaufbau	Parametrierung Anodenmodell
AG-A04E-6333	Exp. Vollzellaufbau	Parametrierung Anodenmodell
AG-A04E-6337	Exp. Vollzellaufbau	Parametrierung Anodenmodell
AG-A04K-6476	Kokam Pouchzelle	MSCC-CV I (Plating)
AG-A04K-6477	Kokam Pouchzelle	MSCC-CV I (Plating)
AG-A04K-6478	Kokam Pouchzelle	MSCC-CV II (optimiert)
AG-A04K-6479	Kokam Pouchzelle	MSCC-CV II (optimiert)
AG-A04K-6480	Kokam Pouchzelle	MSCC-CV III (safety)
AG-A04K-6481	Kokam Pouchzelle	MSCC-CV III (safety)
AG-A04K-6620	Kokam Pouchzelle	Referenzzyklen verspannt bei 100 N (P1)
AG-A04K-6625	Kokam Pouchzelle	C-Ratenvariation bei 100 N (P2)
		C-Ratenvariation mit Bolzen bei 50 N
AG-A04K-6887	Kokam Pouchzelle	C-Ratenvariation bei 100 N (P3)

AG-A04K-6888	Kokam Pouchzelle	C-Ratenvariation bei 100 N (P1)
AG-A04K-7003	Kokam Pouchzelle	EIS bei Kraftvariation (P3)
AG-A04K-6123	Kokam Pouchzelle	Zellausdehnung bei Lithium Plating, 100 N (P3)
AG-A04K-6823	Kokam Pouchzelle	Temperatur- und Laderatenvariation, 100 N (P4)
AG-A04K-7001	Kokam Pouchzelle	Stromvariation bei 200 N (P3)
AG-A04K-6355	Kokam Pouchzelle	Betriebsgrenzen bei 100 N (P3)
AG-A04K-6848	Kokam Pouchzelle	MSCC-CV II (optimiert) bei 100 N
AG-A04K-6851	Kokam Pouchzelle	MSCC-CV F (optimiert) bei 100 N

A.5. Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AC	alternating current
AM	Aktivmaterial
BoL	begin of life
CC	constant current
CP	constant power
CV	constant voltage
CNLS	complex nonlinear least square
CPE	constant phase element
CT	Ladungstransfer (engl. charge transfer)
DC	direct current
DMC	Dimethylcarbonat
DRT	distribution of relaxation times
DVA	differential voltage analyse
DFA	differential force analyse
EC	Ethylcarbonat
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EoL	end of life

ESB	Ersatzschaltbild
FIB	focused ion beam
FLW	finite length Warburg
IAM-WET	Insitut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik
IAM-AWP	Insitut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik
ICA	incremental capacity analysis
KIT	Karlsruher Insitut für Technologie
KK	Kramers-Kronig
LCO	$LiCoO_2$
LiB	Lithium-Ionen Batterie
LTO	$Li_4Ti_5O_{12}$
MSCC	multistage constant current
NCA	$LiNi_xCo_yAl_zO_2$
NiMH	Nickelmetallhydrid
NMC	$LiNi_xMn_yCo_zO_2$
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidon
OCV	open circuit voltage
OCP	open circuit potential
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	solid electrolyte interface
SoC	state-of-charge
SoH	state-of-health
SEM	scanning electron microscope
SNR	signal-to-noise ratio
SSR	sum of squared residuals
TLM	Kettenleitermodell (engl. transmission line model)
XRD	X-ray diffraction

Symbole

A	Fläche
α	Ausdehnungskoeffizient
α_{AM}	aktive Oberfläche

b'	Präzision
C	Kapazität
C_N	Nennkapazität
C_{diff}	differentielle Kapazität
c_F	Federkonstante
γ	DRT
D_{Diff}	Diffusionskoeffizient
d	Durchmesser
E_A	Aktivierungsenergie
e	Elementarladung
ε	Volumenanteil
F	Kraft
f	Frequenz
ζ	Sprossenimpedanz
G	Genauigkeit
G_{Sch}	werkstoffspezifische Schubmodul
η	Überspannung
η_C	Coulomb-Effizienz
h	Höhe
I	Strom
j	imaginäre Einheit
κ	Eindringtiefe Kettenleitermodell
L	Induktivität
l	Länge bzw. Dicke
M	Gewicht
m	Steigung
n	Anzahl
nC	C-Rate
N_A	Avogadro-Konstante
v	Verschiebungsfaktor
ω	Kreisfrequenz
P_{grav}	gravimetrische Leistungsdichte
\dot{q}_{joule}	joulesche Wärmestrom
Q	Ladungsmenge
Q_{ch}	Lademenge

Q_{dis}	Entlademenge
Q_{CPE}	Pseudokapazität Konstantphasenelement
$\chi_{1,2}$	Leitfähigkeitspfad Kettenleitermodell
R	Widerstand
R_g	ideale Gaskonstante
s	Weg
σ_{el}	elektronische Leitfähigkeit
σ_{ion}	ionische Leitfähigkeit
σ_{std}	Standardabweichung
σ_s	Standardabweichung der Stichprobe
T	Temperatur
t	Zeit
τ	Zeitkonstante
τ_{Pore}	Tortuosität
U	Spannung
V	Volumen
V_m	molare Volumen
φ	Phasenwinkel
ϕ	Potential
π	Kreiszahl
W_{grav}	gravimetrische Energiedichte
W_{Spann}	Spannenergie
Z	Impedanz
Z'	Realteil Impedanz
Z''	Imaginärteil Impedanz

Literaturverzeichnis

- [Aga92] AGARWAL, Pankaj: Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* (1992), Bd. 139(7):S. 1917–1927
- [Aga95] AGARWAL, Pankaj; ORAZEM, Mark E. und GARCIA-RUBIO, Luis H.: Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy: III . Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations. *Journal of The Electrochemical Society* (1995), Bd. 142(12):S. 4159–4168
- [Agu14] AGUBRA, Victor A. und FERGUS, Jeffrey W.: The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 268:S. 153–162, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.024>
- [Alb07] ALBERT ALBERS, LUDGER DETERS, JÖRG FELDHAUS, ERHARD LEIDICH, HEINZ LINKE, GERHARD POLL, BERND SAUER, Jörg Wallaschek: *Grundlagen der Berechnung und Gestaltung von Maschinenelementen*, Springer, 7. Aufl. (2007)
- [Alm19] ALMAR, L; JOOS, J; WEBER, A und IVERS-TI, E: Microstructural feature analysis of commercial Li-ion battery cathodes by focused ion beam tomography. *Journal of Power Sources* (2019), Bd. 427(January):S. 1–14
- [Am17] ABDEL-MONEM, Mohamed; TRAD, Khiem; OMAR, Noshin; HEGAZY, Omar; BOSSCHE, Peter Van Den und MIERLO, Joeri Van: Influence analysis of static and dynamic fast-charging current profiles on ageing performance of commercial lithium-ion batteries. *Energy* (2017), Bd. 120(2017):S. 179–191, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.12.110>
- [And11] ANDRE, D.; MEILER, M.; STEINER, K.; WIMMER, Ch; SOCZKA-GUTH, T. und SAUER, D. U.: Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(12):S. 5334–5341, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.102>
- [Ans13] ANSEÁN, D.; GONZÁLEZ, M.; VIERA, J. C.; GARCÍA, V. M.; BLANCO, C. und VALLEDOR, M.: Fast charging technique for high power lithium iron phosphate batteries: A cycle life analysis. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 239

- [Ans16] ANSEÁN, D; DUBARRY, M; DEVIE, A; LIAW, B Y; GARCÍA, V M; VIERA, J C und GONZÁLEZ, M: Fast charging technique for high power LiFePO₄ batteries: A mechanistic analysis of aging. *Journal of Power Sources* (2016), Bd. 321:S. 201–209
- [Ara15] ARAI, J.; OKADA, Y.; SUGIYAMA, T.; IZUKA, M.; GOTOH, K. und TAKEDA, K.: In Situ Solid State Li NMR Observations of Lithium Metal Deposition during Overcharge in Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2015), Bd. 162(6):S. A952–A958
- [Aro98] ARORA, Pankaj: Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (1998), Bd. 145(10):S. 3647
- [Aro99] ARORA, Pankaj; DOYLE, Marc und WHITE, Ralph E.: Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* (1999), Bd. 146(10):S. 3543–3553
- [Ase20] ASENBAUER, Jakob; EISENMANN, Tobias; KUENZEL, Matthias; KAZAZI, Arefeh; CHEN, Zhen und BRESSER, Dominic: The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy & Fuels* (2020)
- [Aur94] AURBACH, Doron; EIN-ELY, Yair und ZABAN, Arie: The Surface Chemistry of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* (1994), Bd. 141(1):S. L1–L3
- [Aur96] AURBACH, D.: A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures. *Journal of The Electrochemical Society* (1996), Bd. 143(12):S. 3809
- [Aur98] AURBACH, Doron; LEVI, Mikhail D; LEVI, Elena; TELLER, Hanan; MAKOVSKY, Boris und SALITRA, Gregory: Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides. *Journal of The Electrochemical Society* (1998), Bd. 145(9):S. 3024, URL <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1838758>
- [Aur02] AURBACH, Doron; ZINIGRAD, Ella; COHEN, Yaron und TELLER, Hanan: A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid State Ionics* (2002), Bd. 148(3-4):S. 405–416
- [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, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.040>

- [Bau16] BAUER, Marius; WACHTLER, Mario; STÖWE, Hendrik; PERSSON, Jon V. und DANZER, Michael A.: Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* (2016), Bd. 317:S. 93–102
- [Bha10] BHATTACHARYYA, Rangeet; KEY, Baris; CHEN, Hailong; BEST, Adam S.; HOLLENKAMP, Anthony F. und GREY, Clare P.: In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries. *Nature Materials* (2010), Bd. 9(6):S. 504–510
- [Bie15] BIEKER, Georg; WINTER, Martin und BIEKER, Peter: Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2015), Bd. 17(14):S. 8670–8679
- [Bil96] BILLAUD, D.; HENRY, F. X.; LELAURAIN, M. und WILLMANN, P.: Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1996), Bd. 57(6-8):S. 775–781
- [Bir15] BIRKENMAIER, Claudia; BITZER, Bernhard; HARZHEIM, Matthias; HINTENNACH, Andreas und SCHLEID, Thomas: Lithium Plating on Graphite Negative Electrodes: Innovative Qualitative and Quantitative Investigation Methods. *Journal of the Electrochemical Society* (2015), Bd. 162(14):S. 2646–2650
- [Bir17] BIRKL, Christoph R.; ROBERTS, Matthew R.; MCTURK, Euan; BRUCE, Peter G. und HOWEY, David A.: Degradation diagnostics for lithium ion cells. *Journal of Power Sources* (2017), Bd. 341:S. 373–386, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.011>
- [Bit14] BITZER, Bernhard und GRUHLE, Andreas: A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 262:S. 297–302, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.142>
- [Blo05] BLOOM, Ira; CHRISTOPHERSEN, Jon und GERING, Kevin: Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells 2. Applications. *Journal of Power Sources* (2005), Bd. 139(1-2):S. 304–313
- [Blo10] BLOOM, Ira; WALKER, Lee K.; BASCO, John K.; ABRAHAM, Daniel P.; CHRISTOPHERSEN, Jon P. und HO, Chinh D.: Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 4. Cells containing NMC. *Journal of Power Sources* (2010), Bd. 195(3):S. 877–882
- [Bou95] BOUKAMP, B A: A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. *Journal of The Electrochemical Society* (1995), Bd. 142(6):S. 1885–1894
- [Bra18] BRAUN, Philipp; UHLMANN, Christian; WEISS, Michael; WEBER, André und IVERSTIFFÉE, Ellen: Assessment of all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 393(31):S. 119–127

- [Bra19] BRAUN, Philipp;: *Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperbatterien*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2019)
- [Bro01] BROUSSELY, M.; HERREYRE, S.; BIENSAN, P.; KASZTEJNA, P.; NECHEV, K. und STANIEWICZ, R. J.: Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions. *Journal of Power Sources* (2001), Bd. 97-98:S. 13–21
- [Buc14] BUCHER, Johannes: *Aufbau eines automatisierten Mehrkanalmessplatzes zur seriellen Impedanzmessung von Lithium-Ionen Zellen*, Diplomarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2014)
- [Bug19] BUGGA, Ratnakumar V. und SMART, Marshall C.: Lithium Plating Behavior in Lithium-Ion Cells. *ECS Transactions* (2019), Bd. 25(36):S. 241–252
- [Bur15] BURNS, J. C.; STEVENS, D. A. und DAHN, J. R.: In-Situ Detection of Lithium Plating Using High Precision Coulometry. *Journal of The Electrochemical Society* (2015), Bd. 162(6):S. A959–A964
- [Cam19] CAMPBELL, Ian D.; MARZOOK, Mohamed; MARINESCU, Monica und OFFER, Gregory J.: How Observable Is Lithium Plating? Differential Voltage Analysis to Identify and Quantify Lithium Plating Following Fast Charging of Cold Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2019), Bd. 166(4):S. A725–A739
- [Can14] CANNARELLA, John und ARNOLD, Craig B.: Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 245:S. 745–751, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.165>
- [Car19] CARELLI, Serena; QUARTI, Michael; YAGCI, Mehmet C. und BESSLER, Wolfgang G.: Modeling and Experimental Validation of a High-Power Lithium-Ion Pouch Cell with LCO/NCA Blend Cathode. *Journal of The Electrochemical Society* (2019), Bd. 166(13):S. A2990–A3003
- [Car20] CARELLI, Serena und BESSLER, Wolfgang G: Prediction of Reversible Lithium Plating with a Pseudo-3D Lithium-Ion Battery Model. *Journal of Electrochemical Society* (2020), Bd. 167
- [Cha14] CHANDRASEKARAN, Rajeswari: Quantification of bottlenecks to fast charging of lithium-ion-insertion cells for electric vehicles. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 271:S. 622–632, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.106>
- [Che17] CHENG, Ju Hsiang; ASSEGIE, Addisu Alemayehu; HUANG, Chen Jui; LIN, Ming Hsi-en; TRIPATHI, Alok Mani; WANG, Chun Chieh; TANG, Mau Tsu; SONG, Yen Fang; SU, Wei Nien und HWANG, Bing Joe: Visualization of Lithium Plating and Stripping via in Operando Transmission X-ray Microscopy. *Journal of Physical Chemistry C* (2017), Bd. 121(14):S. 7761–7766

- [Cho18] CHOI, Yong Hwan; LIM, Hae Kyu; SEO, Jeong Hun; SHIN, Woo Jin; CHOI, Jae Hoon und PARK, Jin Ho: Development of Standardized Battery Pack for Next-Generation PHEVs in Considering the Effect of External Pressure on Lithium-Ion Pouch Cells. *SAE International Journal of Alternative Powertrains* (2018), Bd. 7(3)
- [Chu17] CHU, Zhengyu; FENG, Xuning; LU, Languang; LI, Jianqiu; HAN, Xuebing und OUYANG, Minggao: Non-destructive fast charging algorithm of lithium-ion batteries based on the control-oriented electrochemical model. *Applied Energy* (2017), Bd. 204:S. 1240–1250, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.111>
- [Cla11] CLAUS, Daniel und BESENHARD, Jürgen O.: *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells Nanotechnology for the Energy Challenge Lithium Ion Rechargeable Batteries Hydrogen and Fuel Cells Handbook of Fuel Cells High Energy Density Lit*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, Weinheim, second, co Aufl. (2011)
- [Col42] COLE, Kenneth S. und COLE, Robert H.: Dispersion and absorption in dielectrics: II. Direct current characteristics. *The Journal of Chemical Physics* (1942), Bd. 10(2):S. 98–105
- [Cos18] COSTARD, Janina: *Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für Lithium-Ionen Batterien*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2018)
- [Dah90] DAHN, J. R.; FONG, Rosamaria und SPOON, M. J.: Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host. *The American Physical Society* (1990), Bd. 42(10):S. 6424–6432
- [Dah91] DAHN, J. R.: Phase diagram of Li_xC_6 . *Physical Review B* (1991), Bd. 44(17):S. 9170–9177
- [DAK10] DAKKS: Richtlinie DAkKS-DKD-R 6-1 Kalibrierung von Druckmessgeräten, Tech. Ber. (2010), URL www.dakks.de
- [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, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.115>
- [De 65] DE LEVIE, R.: The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta* (1965), Bd. 10(2):S. 113–130

- [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
- [dL63] DE LEVIE, R.: On porous electrodes in electrolyte solutions-IV. *Electrochimica Acta* (1963), Bd. 9(9):S. 1231–1245
- [Doh20] DOHMANN, Joachim: *Experimentelle Einführung in die Elektrochemie*, Springer-Verlag GmbH (2020)
- [Doy93] DOYLE, Marc; FULLER, Thomas F und NEWMAN, John: Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society* (1993), Bd. 140(6):S. 1526–1533
- [Dub06] DUBARRY, Matthieu; SVOBODA, Vojtech; HWU, Ruey und LIAW, Bor Yann: 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)
- [EC16] ELL-CELL: User Manual ECC-PAT-Core Release 2.02, Tech. Ber. November, EL-Cell GmbH (2016)
- [EC17] ELL-CELL: User Manual ECC-Ref Release 2.5, Tech. Ber., EL-Cell GmbH (2017)
- [EC18] ELL-CELL: User Manual PAT-Core Release 2.21, Tech. Ber. (2018)
- [Eck17] ECKER, Madeleine; SHAFIEI SABET, Pouyan und SAUER, Dirk Uwe: Influence of operational condition on lithium plating for commercial lithium-ion batteries – Electrochemical experiments and post-mortem-analysis. *Applied Energy* (2017), Bd. 206(November):S. 934–946
- [End11a] 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, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2010.12.004>
- [End11b] ENDER, Moses; WEBER, André und ELLEN, Ivers-Tiffée: Analysis of Three-Electrode Setups for AC-Impedance Measurements on Lithium-Ion Cells by FEM simulations. *Journal of The Electrochemical Society* (2011), Bd. 159(2):S. A128–A136
- [End12] ENDER, Moses; JOOS, Jochen; CARRARO, Thomas und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Quantitative Characterization of LiFePO₄ Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography. *Journal of The Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(7):S. A972–A980
- [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

- [End14] ENDER, Moses: *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2014)
- [Eul60] EULER, J. und NONNENMACHER, W.: Stromverteilung in porösen elektroden. *Electrochimica Acta* (1960), Bd. 2(4):S. 268–286
- [Fan06] FAN, Jiang und TAN, Steven: Studies on Charging Lithium-Ion Cells at Low Temperatures. *Journal of The Electrochemical Society* (2006), Bd. 153(6):S. A1081
- [Fei19] FEINMETALL: Spezifikation- Kelvinstift F835, Tech. Ber., Feinmetall GmbH (2019)
- [Ful94] FULLER, Thomas F.; DOYLE, Marc und NEWMAN, John: Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society* (1994), Bd. 141(1):S. 1–10
- [Fun98] FUNABIKI, Atsushi: Impedance Study on the Electrochemical Lithium Intercalation into Natural Graphite Powder. *Journal of The Electrochemical Society* (1998), Bd. 145(1):S. 172
- [Gab08] GABERSCEK, Miran; MOSKON, Joze; ERJAVEC, Bostjan; DOMINKO, Robert und JAMNIK, Janez: The importance of interphase contacts in Li ion electrodes: The meaning of the high-frequency impedance arc. *Electrochemical and Solid-State Letters* (2008), Bd. 11(10):S. 170–174
- [Gan19] GANTENBEIN, Sophia: *Impedanzbasierte Modellierung von Lithium-Ionen Zellen und deren Degradationsverhalten*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2019)
- [Gha15] GHANBARI, Niloofar; WALDMANN, Thomas; KASPER, Michael; AXMANN, Peter und WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret: Detection of Li deposition by Glow discharge optical emission spectroscopy in post-mortem analysis. *ECS Electrochemistry Letters* (2015), Bd. 4(9):S. A100–A102
- [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, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.107>
- [Gri17a] GRIMSMANN, F.; BRAUCHLE, F.; GERBERT, T.; GRUHLE, A.; KNIPPER, M. und PARISI, J.: Hysteresis and current dependence of the thickness change of lithium-ion cells with graphite anode. *Journal of Energy Storage* (2017), Bd. 12:S. 132–137, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.04.006>

- [Gri17b] GRIMSMANN, F.; GERBERT, T.; BRAUCHLE, F.; GRUHLE, A.; PARISI, J. und KNIPPER, M.: Determining the maximum charging currents of lithium-ion cells for small charge quantities. *Journal of Power Sources* (2017), Bd. 365:S. 12–16, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.044>
- [Gut] GUTEKUNSTFEDERN: Datenblatt Druckfeder D-263B, Tech. Ber., Gutekunst Federn, GuteKunst
- [Hei16] HEIN, Simon und LATZ, Arnulf: Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* (2016), Bd. 201:S. 354–365, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.220>
- [Heß13] HESS, Michael und NOVÁK, Petr: Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* (2013), Bd. 106:S. 149–158, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.056>
- [Hon08] HONKURA, Kohei; HONBO, Hidetoshi; KOISHIKAWA, Yoshimasa und HORIBA, Tatsuo: State Analysis of Lithium-Ion Batteries Using Discharge Curves. *ECS Transactions* (2008), Bd. 13(19):S. 61–73
- [Hor06] HORNSBOGEN, Eberhard und WARLIMONT, Hans: *Metalle- Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*, Bd. 5 (2006)
- [Ill12] ILLIG, J.; ENDER, M.; CHROBAK, T.; SCHMIDT, J. P.; KLOTZ, D. und IVERS-TIFFEE, E.: Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO₄-Cathodes by Impedance Modeling. *Journal of the Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(7):S. A952–A960, URL <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.030207jes>
- [Ill13] ILLIG, J.; SCHMIDT, J. P.; WEISS, M.; WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO₄-cells. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 239:S. 670–679
- [Ill14] ILLIG, Jörg Nils: *Physically based Impedance Modelling of Lithium-ion Cells*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (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
- [IT17] IVERS-TIFFÉE, E., Ellen und WEBER, Andr e: Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times. *Journal of the Ceramic Society of Japan* (2017), Bd. 125(4):S. 193–201, URL https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/125/4/125_{_}16267/{_}article

- [Jac95] JACOBSEN, Torben und WEST, Keld: Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. *Electrochimica Acta* (1995), Bd. 40(2):S. 255–262
- [Jal15] JALKANEN, K; KARPPINEN, J; SKOGSTRÖM, L; LAURILA, T; NISULA, M und VUORILEHTO, K: Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different temperatures. *Applied Energy* (2015), Bd. 154:S. 160–172, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.110>
- [Joo11] JOOS, Jochen; CARRARO, Thomas; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Re-construction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(17):S. 7302–7307
- [Joo17] JOOS, Jochen: *Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2017)
- [Kab17] KABIR, M. M. und DEMIROCAK, Derviş Emre: Degradation mechanisms in Li-ion batteries: a state-of-the-art review. *International Journal of Energy ResearchEnergy Research* (2017), Bd. 41(4):S. 1963–1986
- [Kam79] KAMBE, N.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; BASU, S.; MCGHIE, A. R. und FISCHER, J. E.: Intercalate ordering in first stage graphite-lithium. *Materials Science and Engineering* (1979), Bd. 40(1):S. 1–4
- [Kas15] KASIKCI, Ismail und KASIKCI, Ismail: *Strombelastbarkeit von Kabeln und Leitungen*, Bd. 5, VDE Verlag (2015)
- [Kei16] KEIL, Peter und JOSSEN, Andreas: Charging protocols for lithium-ion batteries and their impact on cycle life-An experimental study with different 18650 high-power cells. *Journal of Energy Storage* (2016), Bd. 6:S. 125–141, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2016.02.005>
- [Kha16] KHAN, Abdul Basit; PHAM, Van Long; NGUYEN, Thanh Tung und CHOI, Woojin: Multistage constant-current charging method for Li-Ion batteries. *2016 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, Asia-Pacific, ITEC Asia-Pacific 2016* (2016):S. 381–385
- [Kim17] KIM, Namhyung; CHAE, Sujong; MA, Jiyoung; KO, Minseong und CHO, Jaephil: Fast-charging high-energy lithium-ion batteries via implantation of amorphous silicon nanolayer in edge-plane activated graphite anodes. *Nature Communications* (2017), Bd. 8(1):S. 1–10, URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-017-00973-y>
- [Koe18] KOERVER, Raimund; ZHANG, Wenbo; DE BIASI, Lea; SCHWEIDLER, Simon; KONDRAKOV, Aleksandr O.; KOLLING, Stefan; BREZESINSKI, Torsten; HARTMANN, Pascal; ZEIER, Wolfgang G. und JANEK, Jürgen: Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials-on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries. *Energy and Environmental Science* (2018), Bd. 11(8):S. 2142–2158

- [KOK] KOKAM: *Kokam Hochenergiezelle detailliertes Datenblatt.pdf*
- [Kor13] KORTHAUER, Reiner: *Handbuch Lithium-Ionen- Batterien*, Springer Vieweg (2013)
- [KRA27] KRAMERS und A., H.: La diffusion de la lumiere par les atomes. *Atti Cong. Intern. Fisica (Transactions of Volta Centenary Congress) Como* (1927), Bd. 2:S. 545–557, URL <http://ci.nii.ac.jp/naid/10029437327/en/>
- [Kro26] KRONIG, R.: On the theory of dispersion of x-rays. *Journal of the Optical Society of America* (1926), Bd. 12(6):S. 459–463, URL <http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?uri=josa-12-6-547>
- [Lee03] LEE, Jae Hyun; LEE, Hyang Mok und AHN, Soonho: Battery dimensional changes occurring during charge/discharge cycles - Thin rectangular lithium ion and polymer cells. *Journal of Power Sources* (2003), Bd. 119-121:S. 833–837
- [Leg14] LEGRAND, N; KNOSP, B; DESPREZ, P; LAPICQUE, F und RAËL, S: Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 245:S. 208–216, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.130>
- [Lev97] LEVI, M.D.; LEVI, E.A. und AURBACH, D.: The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1997), Bd. 421(1-2):S. 89–97
- [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 LiFePO₄/Graphite cylindrical cells. *Journal of Power Sources* (2017), Bd. 368:S. 57–67, URL <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.059>
- [Li01] LI, Jun; MURPHY, Edward; WINNICK, Jack und KOHL, Paul A.: The effects of pulse charging on cycling characteristics of commercial lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2001), Bd. 102(1-2):S. 302–309
- [Lin01] LIN, H. P.; CHUA, D.; SALOMON, M.; SHIAO, H. C.; HENDRICKSON, M.; PLICHTA, E. und SLANE, S.: Low-temperature behavior of Li-ion cells. *Electrochemical and Solid-State Letters* (2001), Bd. 4(6):S. 71–74
- [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
- [Liu19] LIU, He; CHENG, Xin-bing; XU, Rui; ZHANG, Xue-qiang; YAN, Chong und HUANG, Jia-qi: Plating / Stripping Behavior of Actual Lithium Metal Anode. *Advanced Energy Materials* (2019), Bd. 9(22):S. 1–7

- [Lou17] LOULI, A. J.; LI, Jing; TRUSSLER, S.; FELL, Christopher R. und DAHN, J. R.: Volume, Pressure and Thickness Evolution of Li-Ion Pouch Cells with Silicon-Composite Negative Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* (2017), Bd. 164(12):S. A2689–A2696
- [Lux12] LUX, S. F.; LUCAS, I. T.; POLLAK, E.; PASSERINI, S.; WINTER, M. und KOSTECKI, R.: The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes. *Electrochemistry Communications* (2012), Bd. 14(1):S. 47–50, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.026>
- [Mac77] MACDONALD, J Ross: Analysis of Impedance and Admittance Data for Solids and Liquids. *Journal of The Electrochemical Society* (1977), Bd. 124(7):S. 1022–1030
- [Mar96] MARTIN, Lara J und GARETTC, Scott M: METHOD OF RAPIDLY CHARGING A LITHIUM ION CELL (1996)
- [Mei15] MEISSNER, Manfred; SCHORCHT, Hans-Jürgen und KLETZIN, Ulf: Metallfedern. *Metallfedern* (2015)
- [Mid20] MIDDLEMISS, Laurence A.; RENNIE, Anthony J.R.; SAYERS, Ruth und WEST, Anthony R.: Characterisation of batteries by electrochemical impedance spectroscopy. *Energy Reports* (2020), Bd. 6:S. 232–241, URL <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.03.029>
- [Muk14] MUKHOPADHYAY, Amartya und SHELDON, Brian W.: Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries. *Progress in Materials Science* (2014), Bd. 63(February):S. 58–116, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.02.001>
- [Mus18] MUSSA, Abdilbari Shifa; KLETT, Matilda; LINDBERGH, Göran und LINDSTRÖM, Rakel Wreland: Effects of external pressure on the performance and ageing of single-layer lithium-ion pouch cells. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 385(November 2017):S. 18–26, URL <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.020>
- [Nis98] NISHIZAWA, Matsuhiko; HASHITANI, Ryuichi; ITOH, Takashi; MATSUE, Tomokazu und UCHIDA, Isamu: Measurements of chemical diffusion coefficient of lithium ion in graphitized mesocarbon microbeads using a microelectrode. *Electrochemical and Solid-State Letters* (1998), Bd. 1(1):S. 10–12
- [Nyi85] NYIKOS, L und PAJKOSSY, T: Fractal dimension and fractional power frequency-dependent impedance of blocking electrodes. *Electrochimica Acta* (1985), Bd. 30(11):S. 1533–1540
- [Obr14] OBROVAC, M. N. und CHEVRIER, V. L.: Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chemical Reviews* (2014), Bd. 114(23):S. 11444–11502

- [Ohz95] OHZUKU, Tsutomu; UEDA, Atsushi; YAMAMOTO, Norihiro und IWAKOSHI, Yasunobu: Factor affecting the capacity retention of lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* (1995), Bd. 54(1):S. 99–102
- [Osa97] OSAKA, Tetsuya; HOMMA, Takayuki; MOMMA, Toshiyuki und YARIMIZU, Hideki: In situ observation of lithium deposition processes in solid polymer and gel electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1997), Bd. 421(1-2):S. 153–156
- [Pal18] PALACÍN, M. Rosa: Understanding ageing in Li-ion batteries: A chemical issue. *Royal Society of Chemistry* (2018), Bd. 47(13):S. 4924–4933
- [Pet14] PETZL, Mathias und DANZER, Michael A.: Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 254:S. 80–87, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.060>
- [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, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.065>
- [PF16] PASTOR-FERNANDEZ, Carlos; DHAMMIKA WIDANAGE, W.; MARCO, James; GAMA-VALDEZ, Miguel Angel und CHOUCHELAMANE, Gael H.: Identification and quantification of ageing mechanisms in Lithium-ion batteries using the EIS technique. *2016 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, ITEC 2016* (2016)
- [Pro18] PROKOPP, Nina: *Entwicklung einer Methodik für die Online-Detektion von Plating in*, Masterarbeit, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) (2018)
- [Qi10a] QI, Yue; GUO, Haibo; HECTOR, Louis G. und TIMMONS, Adam: Threefold Increase in the Young's Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation. *Journal of The Electrochemical Society* (2010), Bd. 157(5):S. A558
- [Qi10b] QI, Yue und HARRIS, Stephen J.: In Situ Observation of Strains during Lithiation of a Graphite Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* (2010), Bd. 157(6):S. A741
- [Rah15] RAHIMZEI, Ehsan; SANN, Kerstin und VOGEL, Mortz: Kompendium : Li-Ionen-Batterien, Tech. Ber., Verband der Elektrotechnik (2015)
- [Rei92] REIMERS, Jan N. und DAHN, J. R.: Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 . *Journal of The Electrochemical Society* (1992), Bd. 139(8):S. 2091–2097

- [Rem14] REMMLINGER, Jürgen; TIPPMANN, Simon; BUCHHOLZ, Michael und DIETMAYER, Klaus: Low-temperature charging of lithium-ion cells Part II: Model reduction and application. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 254:S. 268–276, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.101>
- [Rez16] REZAEI NIYA, Seyed Mohammad und HOORFAR, Mina: On a possible physical origin of the constant phase element. *Electrochimica Acta* (2016), Bd. 188:S. 98–102
- [Rie16] RIEGER, B.; SCHLUETER, S.; ERHARD, S. V.; SCHMALZ, J.; REINHART, G. und JOSSEN, A.: Mutli-scale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery. *Journal of Energy Storage* (2016), Bd. 6:S. 213–221
- [Rit20] RITGEN, Ulf: *Analytische Chemie II* (2020)
- [Sam14] SAMBA, Ahmadou; OMAR, Noshin; GUALOUS, Hamid; CAPRON, Odile; VAN DEN BOSSCHE, Peter und VAN MIERLO, Joeri: Impact of tab location on large format lithium-ion pouch cell based on fully coupled tree-dimensional electrochemical-thermal modeling. *Electrochimica Acta* (2014), Bd. 147:S. 319–329, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.115>
- [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 (2003):S. 212
- [Sch11] SCHMIDT, Jan Philipp; CHROBAK, Thorsten; ENDER, Moses; ILLIG, Jörg; KLOTZ, Dino und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Studies on LiFePO₄ as cathode material using impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(12):S. 5342–5348, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.121>
- [Sch13a] SCHMIDT, Jan Philipp: *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2013)
- [Sch13b] SCHMIDT, Jan Philipp; TRAN, Hai Yen; RICHTER, Jan; IVERS-TIFFÉE, Ellen und WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret: Analysis and prediction of the open circuit potential of lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 239:S. 696–704, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.101>
- [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, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.034>

- [Sch15] 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
- [Sch16] SCHINDLER, Stefan; BAUER, Marius; PETZL, Mathias und DANZER, Michael A: Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* (2016), Bd. 304:S. 170–180, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.044>
- [Sch17a] SCHLEDDE, Dominik: *Modellbasierte Identifikation von physikalischen Parametern zur Bestimmung Anwendung in Batteriemanagementsystemen*, Kassel University Press (2017)
- [Sch17b] 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
- [Sch17c] SCHÖNLEBER, Michael: *Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen Batterien*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2017)
- [Sch18] SCHINDLER, Stefan; BAUER, Marius; CHEETAMUN, Hansley und DANZER, Michael A.: Fast charging of lithium-ion cells: Identification of aging-minimal current profiles using a design of experiment approach and a mechanistic degradation analysis. *Journal of Energy Storage* (2018), Bd. 19(March):S. 364–378, URL <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.08.002>
- [Set10] SETHURAMAN, Vijay A.; HARDWICK, Laurence J.; SRINIVASAN, Venkat und KOSTECKI, Robert: Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation. *Journal of Power Sources* (2010), Bd. 195(11):S. 3655–3660, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.034>
- [Sie19] SIEG, Johannes; BANDLOW, Jochen; MITSCH, Tim; DRAGICEVIC, Daniel; MATERNA, Torben; SPIER, Bernd; WITZENHAUSEN, Heiko; ECKER, Madeleine und SAUER, Dirk Uwe: Fast charging of an electric vehicle lithium-ion battery at the limit of the lithium deposition process. *Journal of Power Sources* (2019), Bd. 427(December 2018):S. 260–270, URL <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.047>
- [Smi10] SMITH, A. J.; BURNS, J. C.; TRUSSLER, S. und DAHN, J. R.: Precision Measurements of the Coulombic Efficiency of Lithium-Ion Batteries and of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2010), Bd. 157(2):S. A196

- [Sol14] SOLE, Christopher; DREWETT, Nicholas E. und HARDWICK, Laurence J.: In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite _ Enhanced Reader.pdf. *Royal Society of Chemistry* (2014), Bd. 172:S. 223–237
- [Som16] SOMERVILLE, L; BAREÑO, J; TRASK, S; JENNINGS, P; MCGORDON, A; LYNESS, C und BLOOM, I: The effect of charging rate on the graphite electrode of commercial lithium-ion cells: A post-mortem study. *Journal of Power Sources* (2016), Bd. 335:S. 189–196
- [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—B679
- [Spi17] SPINGLER, F B; RIEGER, B; STURM, Johannes; JOSSEN, Andreas und RHEINFELD, A: 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
- [Spi18] SPINGLER, Franz B.; WITTMANN, Wilhelm; STURM, Johannes; RIEGER, Bernhard und JOSSEN, Andreas: Optimum fast charging of lithium-ion pouch cells based on local volume expansion criteria. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 393(April):S. 152–160, URL <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.095>
- [Ste15] STEIGER, Jens; RICHTER, Gunther; WENK, Moritz; KRAMER, Dominik und MÖNIG, Reiner: Comparison of the growth of lithium filaments and dendrites under different conditions. *Electrochemistry Communications* (2015), Bd. 50:S. 11–14, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2014.11.002>
- [Sto19] STORCH, Mathias; HAHN, Severin Lukas; STADLER, Jochen; SWAMINATHAN, Ramanathan; VRANKOVIC, Dragoljub; KRUPP, Carsten und RIEDEL, Ralf: Post-mortem analysis of calendar aged large-format lithium-ion cells: Investigation of the solid electrolyte interphase. *Journal of Power Sources* (2019), Bd. 443(April):S. 227243, URL <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227243>
- [Sut15] SUTHAR, Bharatkumar; SONAWANE, Dayaram; BRAATZ, Richard D und SUBRAMANIAN, Venkat R: Optimal low temperature charging of lithium-ion batteries. *IFAC-PapersOnLine* (2015), Bd. 28(8):S. 1216–1221, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.09.134>
- [Tan01] TANG, Zhi Yuan; XUE, Jian Jun; LIU, Chun Yan und ZHUANG, Xin Guo: Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite Anode Material. *Acta Physico - Chimica Sinica* (2001), Bd. 17(5):S. 388

- [Tik95] TIKHONOV, A. N.; GONCHARSKY, A. V.; STEPANOV, V. V. und YAGOLA, A. G.: *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems*, Springer Netherlands (1995)
- [Tip14] TIPPMANN, Simon; WALPER, Daniel; BALBOA, Luis; SPIER, Bernd und BESSLER, Wolfgang G: Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 252:S. 305–316, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.022>
- [Tom19] TOMASZEWSKA, Anna; CHU, Zhengyu; FENG, Xuning; O'KANE, Simon; LIU, Xinhua; CHEN, Jingyi; JI, Chenzhen; ENDLER, Elizabeth; LI, Ruihe; LIU, Lishuo; LI, Yalun; ZHENG, Siqi; VETTERLEIN, Sebastian; GAO, Ming; DU, Jiuyu; PARKES, Michael; OUYANG, Minggao; MARINESCU, Monica; OFFER, Gregory und WU, Billy: Lithium-ion battery fast charging: A review. *eTransportation* (2019), Bd. 1:S. 100011, URL <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2019.100011>
- [Tyn61] TYNDALL, John: XXIII. On the absorption and radiation of heat by gases and vapours, and on the physical connexion of radiation, absorption, and conduction.—The bakerian lecture . *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* (1861), Bd. 22(146):S. 169–194
- [Uhl15] UHLMANN, C.; ILLIG, J.; ENDER, M.; SCHUSTER, R. und IVERS-TIFFÉE, E.: In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells. *Journal of Power Sources* (2015), Bd. 279:S. 428–438
- [Ume01] UMEDA, M.; DOKKO, K.; FUJITA, Y.; MOHAMEDI, M.; UCHIDA, I. und SELMAN, J. R.: Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. Graphitized carbon. *Electrochimica Acta* (2001), Bd. 47(6):S. 885–890
- [VDM15] VDMA: Montageprozess eines Batteriepacks, Tech. Ber., Aachen (2015)
- [Ver10] VERMA, Pallavi; MAIRE, Pascal und NOVÁK, Petr: A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* (2010), Bd. 55(22):S. 6332–6341, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>
- [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* (1907), Bd. 329(14):S. 711–770

- [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, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.112>
- [Wal15] WALDMANN, Thomas; KASPER, Michael und WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret: Optimization of Charging Strategy by Prevention of Lithium Deposition on Anodes in high-energy Lithium-ion Batteries - Electrochemical Experiments. *Electrochimica Acta* (2015)
- [Wal17] WALDMANN, Thomas und WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret: Effects of rest time after Li plating on safety behavior—ARC tests with commercial high-energy 18650 Li-ion cells. *Electrochimica Acta* (2017), Bd. 230:S. 454–460, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.036>
- [Wal18] WALDMANN, Thomas; HOGG, Björn Ingo und WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret: Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review. *Journal of Power Sources* (2018), Bd. 384(November 2017):S. 107–124, URL <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.063>
- [Wan99] WANG, Haifeng; JANG, Young-Il; HUANG, Biying; SADOWAY, Donald R. und CHIANG, Yet-Ming: TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in LiCoO₂ Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (1999), Bd. 146(2):S. 473–480
- [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
- [Wei19] WEISS, Michael: *Impedanzgestützte Lebensdaueranalyse von Lithium-Ionen Batterie*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2019)
- [Whi12] WHITTINGHAM, M. Stanley: History, evolution, and future status of energy storage. *Proceedings of the IEEE* (2012), Bd. 100(SPL CONTENT):S. 1518–1534
- [Win98] WINTER, By Martin; BESENHARD, Jürgen O; SPAHR, Michael E und NOVAK, Petr: Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries **. *Advanced Materials* (1998), (10):S. 725–763
- [Win99] WINTER, Martin und BESENHARD, Jürgen O.: Wiederaufladbare batterien, in: *Chemie in Unserer Zeit*, Bd. 33 (1999), S. 320–332
- [Wit11] WITTEL, Herbert; MUHS, Dieter; JANNASCH, Dieter und VOSSIEK, Joachim: *Roll-off/Matek Maschinenelemente* (2011)

- [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
- [Wöh20] WÖHRLE, Dieter: Kohlenstoffkreislauf und Klimawandel: Die Rolle von Kohlenstoffdioxid und die Bedeutung der Klimagase. *Chemie in Unserer Zeit* (2020):S. 2–14
- [Yan14a] YANG, Heng; FEY, Edmond O; TRIMM, Bryan D; DIMITROV, Nikolay und WHITTINGHAM, M Stanley: Effects of Pulse Plating on lithium electrodeposition, morphology and cycling efficiency. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 272:S. 900–908, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.026>
- [Yan14b] YANG, Lijie; CHENG, Xinqun; GAO, Yunzhi; MA, Yulin; ZUO, Pengjian; DU, Chunyu; CUI, Yingzhi; GUAN, Ting; LOU, Shuaifeng; WANG, Fuping; FEI, Weidong und YIN, Geping: Lithium deposition on graphite anode during long-term cycles and the effect on capacity loss. *Royal Society of Chemistry* (2014), Bd. 4:S. 26335–26341
- [Yan19] YANG, Gaojing; ZHANG, Simeng; TONG, Yuxin; LI, Xiaoyun; WANG, Zhaoxiang und CHEN, Liquan: Minimizing carbon particle size to improve lithium deposition on natural graphite. *Carbon* (2019), Bd. 155:S. 9–15, URL <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.08.023>
- [Yos12] YOSHINO, Akira: The birth of the lithium-ion battery, in: *Angewandte Essays*, Bd. 51, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaa, Weinheim (2012), S. 5798–5800
- [Zah] ZAHNER: Scientific Instrumentation- Zahner IM6 Spezifikationen, Tech. Ber. 4547, Zahner-Elektrik GmbH & CoKG
- [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
- [Zha17] ZHANG, Yakun; LI, Xinyu; SU, Laisuo; LI, Zhe; LIAW, Bor Yann und ZHANG, Jianbo: Lithium Plating Detection and Quantification in Li-Ion Cells from Degradation Behaviors. *ECS Transactions* (2017), Bd. 75(23):S. 37–50

Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien

ISSN 2192-9963

- | | |
|--------|---|
| Band 1 | Prachai Norajitra
Divertor Development for a Future Fusion Power Plant.
ISBN 978-3-86644-738-7 |
| Band 2 | Jürgen Prokop
Entwicklung von Spritzgießsonderverfahren zur Herstellung von Mikrobauanteilen durch galvanische Replikation.
ISBN 978-3-86644-755-4 |
| Band 3 | Theo Fett
New contributions to R-curves and bridging stresses – Applications of weight functions.
ISBN 978-3-86644-836-0 |
| Band 4 | Jérôme Acker
Einfluss des Alkali/Niob-Verhältnisses und der Kupferdotierung auf das Sinterverhalten, die Strukturbildung und die Mikrostruktur von bleifreier Piezokeramik $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$.
ISBN 978-3-86644-867-4 |
| Band 5 | Holger Schwaab
Nichtlineare Modellierung von Ferroelektrika unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit.
ISBN 978-3-86644-869-8 |
| Band 6 | Christian Dethloff
Modeling of Helium Bubble Nucleation and Growth in Neutron Irradiated RAFM Steels.
ISBN 978-3-86644-901-5 |
| Band 7 | Jens Reiser
Duktilisierung von Wolfram. Synthese, Analyse und Charakterisierung von Wolframlaminaten aus Wolframfolie.
ISBN 978-3-86644-902-2 |
| Band 8 | Andreas Sedlmayr
Experimental Investigations of Deformation Pathways in Nanowires.
ISBN 978-3-86644-905-3 |

- Band 9 Matthias Friedrich Funk
Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue.
ISBN 978-3-86644-918-3
- Band 10 Maximilian Schwenk
Entwicklung und Validierung eines numerischen Simulationsmodells zur Beschreibung der induktiven Ein- und Zweifrequenzrandschichthärtung am Beispiel von vergütetem 42CrMo4.
ISBN 978-3-86644-929-9
- Band 11 Matthias Merzkirch
Verformungs- und Schädigungsverhalten der verbundstrang-gepressten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082.
ISBN 978-3-86644-933-6
- Band 12 Thilo Hammers
Wärmebehandlung und Recken von verbundstrang-gepressten Luftfahrtprofilen.
ISBN 978-3-86644-947-3
- Band 13 Jochen Lohmiller
Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction.
ISBN 978-3-86644-962-6
- Band 14 Simone Schreijäg
Microstructure and Mechanical Behavior of Deep Drawing DC04 Steel at Different Length Scales.
ISBN 978-3-86644-967-1
- Band 15 Zhiming Chen
Modelling the plastic deformation of iron.
ISBN 978-3-86644-968-8
- Band 16 Abdullah Fatih Çetinel
Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niederdruckspritzgegossenen Mikrobiegebalken aus Zirkoniumdioxid.
ISBN 978-3-86644-976-3
- Band 17 Thomas Weber
Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten.
ISBN 978-3-86644-993-0

- Band 18 Melanie Senn
Optimale Prozessführung mit merkmalsbasierter Zustandsverfolgung.
ISBN 978-3-7315-0004-9
- Band 19 Christian Mennerich
Phase-field modeling of multi-domain evolution in ferromagnetic shape memory alloys and of polycrystalline thin film growth.
ISBN 978-3-7315-0009-4
- Band 20 Spyridon Korres
On-Line Topographic Measurements of Lubricated Metallic Sliding Surfaces.
ISBN 978-3-7315-0017-9
- Band 21 Abhik Narayan Choudhury
Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys.
ISBN 978-3-7315-0020-9
- Band 22 Oliver Ulrich
Isothermes und thermisch-mechanisches Ermüdungsverhalten von Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge (Preform-MMCs).
ISBN 978-3-7315-0024-7
- Band 23 Sofie Burger
High Cycle Fatigue of Al and Cu Thin Films by a Novel High-Throughput Method.
ISBN 978-3-7315-0025-4
- Band 24 Michael Teutsch
Entwicklung von elektrochemisch abgeschiedenem LIGA-Ni-Al für Hochtemperatur-MEMS-Anwendungen.
ISBN 978-3-7315-0026-1
- Band 25 Wolfgang Rheinheimer
Zur Grenzflächenanisotropie von SrTiO_3 .
ISBN 978-3-7315-0027-8
- Band 26 Ying Chen
Deformation Behavior of Thin Metallic Wires under Tensile and Torsional Loadings.
ISBN 978-3-7315-0049-0

- Band 27 Sascha Haller
Gestaltfindung: Untersuchungen zur Kraftkegelmethode.
ISBN 978-3-7315-0050-6
- Band 28 Nicht erschienen
- Band 29 Gunnar Picht
Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Materialien.
ISBN 978-3-7315-0106-0
- Band 30 Esther Held
Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode.
ISBN 978-3-7315-0127-5
- Band 31 Pei He
On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels.
ISBN 978-3-7315-0141-1
- Band 32 Jan Hoffmann
Ferritische ODS-Stähle – Herstellung, Umformung und Strukturanalyse.
ISBN 978-3-7315-0157-2
- Band 33 Wiebke Sittel
Entwicklung und Optimierung des Diffusionsschweißens von ODS Legierungen.
ISBN 978-3-7315-0182-4
- Band 34 Osama Khalil
Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hoch-warmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni).
ISBN 978-3-7315-0208-1
- Band 35 Nicht erschienen
- Band 36 Christoph Hage
Grundlegende Aspekte des 2K-Metallpulverspritzgießens.
ISBN 978-3-7315-0217-3
- Band 37 Bartłomiej Albiński
Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien.
ISBN 978-3-7315-0221-0

- Band 38 Tim Feser
Untersuchungen zum Einlaufverhalten binärer alpha-Messinglegierungen unter Ölschmierung in Abhängigkeit des Zinkgehaltes.
ISBN 978-3-7315-0224-1
- Band 39 Jörg Ettrich
Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids.
ISBN 978-3-7315-0241-8
- Band 40 Melanie Syha
Microstructure evolution in strontium titanate Investigated by means of grain growth simulations and x-ray diffraction contrast tomography experiments.
ISBN 978-3-7315-0242-5
- Band 41 Thomas Haas
Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat.
ISBN 978-3-7315-0250-0
- Band 42 Aron Kneer
Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien.
ISBN 978-3-7315-0252-4
- Band 43 Manuel Feuchter
Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems.
ISBN 978-3-7315-0261-6
- Band 44 Alexander Vondrous
Grain growth behavior and efficient large scale simulations of recrystallization with the phase-field method.
ISBN 978-3-7315-0280-7
- Band 45 Tobias Kennerknecht
Fatigue of Micro Molded Materials – Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia.
ISBN 978-3-7315-0293-7
- Band 46 Christopher Scherr
Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur.
ISBN 978-3-7315-0296-8

- Band 47 Konstantin Frölich
Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen.
ISBN 978-3-7315-0334-7
- Band 48 Benedikt Haspel
Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden.
ISBN 978-3-7315-0337-8
- Band 49 Marco Berghoff
Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode.
ISBN 978-3-7315-0416-0
- Band 50 Michael Selzer
Mechanische und Strömungsmechanische Topologieoptimierung mit der Phasenfeldmethode.
ISBN 978-3-7315-0431-3
- Band 51 Michael Mahler
Entwicklung einer Auswertemethode für bruchmechanische Versuche an kleinen Proben auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells.
ISBN 978-3-7315-0441-2
- Band 52 Christoph Bohnert
Numerische Untersuchung des Verformungs- und Bruchverhaltens von einkristallinem Wolfram auf mikroskopischer Ebene.
ISBN 978-3-7315-0444-3
- Band 53 Stefan Guth
Schädigung und Lebensdauer von Nickelbasislegierungen unter thermisch-mechanischer Ermüdungsbeanspruchung bei verschiedenen Phasenlagen.
ISBN 978-3-7315-0445-0
- Band 54 Markus Klinsmann
The Effects of Internal Stress and Lithium Transport on Fracture in Storage Materials in Lithium-Ion Batteries.
ISBN 978-3-7315-0455-9

- Band 55 Thomas Straub
Experimental Investigation of Crack Initiation in Face-Centered Cubic Materials in the High and Very High Cycle Fatigue Regime.
 ISBN 978-3-7315-0471-9
- Band 56 Maren Lepple
Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen.
 ISBN 978-3-7315-0482-5
- Band 57 Stefan Andreas Slaby
Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauteilen aus 17-4PH Edelstahl. Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material.
 ISBN 978-3-7315-0484-9
- Band 58 Kumar Ankit
Phase-field modeling of microstructural pattern formation in alloys and geological veins.
 ISBN 978-3-7315-0491-7
- Band 59 Kuo Zhang
Characterization and Modeling of the Ratcheting Behavior of the Ferritic-Martensitic Steel P91.
 ISBN 978-3-7315-0503-7
- Band 60 Nicht erschienen
- Band 61 Fabian Lemke
Untersuchung des Sinterverhaltens von SrTiO_3 unter Berücksichtigung der Defektchemie.
 ISBN 978-3-7315-0510-5
- Band 62 Johannes Kümmel
Detaillierte Analyse der Aufbauschneidenbildung bei der Trockenzerspanung von Stahl C45E mit Berücksichtigung des Werkzeugverschleißes.
 ISBN 978-3-7315-0518-1
- Band 63 László Hagymási
Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruck-carbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen.
 ISBN 978-3-7315-0568-6

- Band 64 Reza Eslami
A novel micro-mechanical model for prediction of multiaxial high cycle fatigue at small scales.
ISBN 978-3-7315-0583-9
- Band 65 Sebastian Schulz
Phase-field simulations of multi-component solidification and coarsening based on thermodynamic datasets.
ISBN 978-3-7315-0618-8
- Band 66 Markus Stricker
Die Übertragung von mikrostrukturellen Eigenschaften aus der diskreten Versetzungsdynamik in Kontinuumsbeschreibungen.
ISBN 978-3-7315-0658-4
- Band 67 Luis Straßberger
Untersuchung und Modellierung des viskoplastischen Verformungsverhaltens oxidpartikelverstärkter Stähle.
ISBN 978-3-7315-0674-4
- Band 68 Mark Wobrock
Microplasticity of idealized single crystalline Ag cantilevers characterized with methods of high resolution.
ISBN 978-3-7315-0682-9
- Band 69 Amritesh Kumar
Micromechanical study on the deformation behaviour of directionally solidified NiAl-Cr eutectic composites.
ISBN 978-3-7315-0694-2
- Band 70 Johannes Hötzer
Massiv-parallele und großskalige Phasenfeldsimulationen zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung.
ISBN 978-3-7315-0693-5
- Band 71 Thomas Hupfer
Herstellung von LATP für den Einsatz als Festkörperelektrolyt und dessen Eigenschaften.
ISBN 978-3-7315-0702-4
- Band 72 Florentin Pottmeyer
Schädigungsverhalten von in CFK-Laminaten eingebetteten Inserts unter bauteilnahen Beanspruchungen.
ISBN 978-3-7315-0719-2

- Band 73 Andres Höweling
Untersuchung der Hochvoltstabilität und Tiefentladung von dotierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltspinellen.
 ISBN 978-3-7315-0728-4
- Band 74 Tabea Gisela Schwark
Deformation and Fracture Properties of the Soft Magnetic Composite Somaloy 700 3P on Different Length Scales.
 ISBN 978-3-7315-0759-8
- Band 75 Klaudia Lichtenberg
Metallmatrixverbunde mit Verstärkungselementen aus metallischem Glas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ – Herstellung und Charakterisierung.
 ISBN 978-3-7315-0782-6
- Band 76 Claudio Findeisen
Charakterisierung und Modellierung von instabilen Metamaterialien.
 ISBN 978-3-7315-0869-4
- Band 77 Nilesa Mishra
Influence of strain on the functionality of ink-jet printed thin films and devices on flexible substrates.
 ISBN 978-3-7315-0853-3
- Band 78 Simon Werner Bonk
Plastische Verformungsmechanismen in hochgradig kaltgewalzten, ultrafeinkörnigen Wolframblechen.
 ISBN 978-3-7315-0878-6
- Band 79 Tim Gräning
Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von austenitischen ODS Stählen.
 ISBN 978-3-7315-0732-1
- Band 80 Peter Rupp
Herstellung, Prüfung und Modellierung neuartiger hybrider Aluminiumschaum-CFK-Sandwichverbunde.
 ISBN 978-3-7315-0880-9
- Band 81 Benjamin Sebastian Ehreiser
Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung von Stahl-Glaskeramik-Verbunden.
 ISBN 978-3-7315-0954-7

- Band 82 Hans Giel
Weiterentwicklung experimenteller Methoden zur Ermittlung thermodynamischer Werkstoffdaten von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-0981-3
- Band 83 Anna Trauth
Characterisation and Modelling of Continuous-Discontinuous Sheet Moulding Compound Composites for Structural Applications.
ISBN 978-3-7315-0950-9
- Band 84 Jonas Johannes Hütter
The Impact of Recycling on the Fibre and the Composite Properties of Carbon Fibre Reinforced Plastics.
ISBN 978-3-7315-0983-7
- Band 85 Nicolas A. Mayer
Thermodynamik von Kobaltoxid Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und ihr elektrochemisches Verhalten.
ISBN 978-3-7315-0996-7
- Band 86 Ulrich Führer
Untersuchung und Modellierung des Haltezeiteinflusses auf die zyklische Entfestigung ferritisch-martensitischer Stähle.
ISBN 978-3-7315-0837-3
- Band 87 Ebru Cihan
Structure evolution in tribological interfaces studied by multilayer model alloys.
ISBN 978-3-7315-0999-8
- Band 88 Markus Sudmanns
Entwicklung einer Kontinuumsbeschreibung für die Versetzungsmobilität in Versetzungsnetzwerken.
ISBN 978-3-7315-1001-7
- Band 89 Tao Zhang
Phase-field Modeling of Phase Changes and Mechanical Stresses in Electrode Particles of Secondary Batteries.
ISBN 978-3-7315-1002-4

- Band 90 Markus Ganser
**On the Electro-Chemo-Mechanical Coupling
in Solid State Batteries and its Impact
on Morphological Interface Stability.**
ISBN 978-3-7315-1047-5
- Band 91 Michael Kellner
**Modellierung mehrkomponentiger Materialsysteme
für die Phasenfeldmethode und Analyse der simulierten
Mikrostrukturen.**
ISBN 978-3-7315-1044-4
- Band 92 Felix Schröckert
**Herstellung dünner Folien aus Lithium-Lanthan-Titanat
zur Anwendung als Festkörperelektrolyt.**
ISBN 978-3-7315-1008-6
- Band 93 Ephraim Schoof
**Chemomechanische Modellierung der Wärmebehandlung
von Stählen mit der Phasenfeldmethode.**
ISBN 978-3-7315-1050-5
- Band 94 Alexander Valentin Brabänder
**Registrierende Härtemessung an neutronenbestrahlten
Materialien bei hohen Temperaturen.**
ISBN 978-3-7315-1097-0
- Band 95 Denny Schmidt
**Einfluss der Kompaktierung auf die Elektrodenmikrostruktur
und elektrochemische Performance bei Lithium-Ionen-Zellen.**
ISBN 978-3-7315-1098-7
- Band 96 Svenja Dittrich
**Entwicklung von Siebdruckpasten zur Herstellung
von Glaslotfugungen für die Festoxidbrennstoffzelle.**
ISBN 978-3-7315-1085-7
- Band 97 Michael Dippon
**Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen
von Lithium-Ionen Batterien.**
ISBN 978-3-7315-1123-6

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

Aufgrund ihrer hohen Energie- und Leistungsdichte werden Lithium-Ionen Batterien heutzutage in zahlreichen Anwendungen wie mobilen Endgeräten, Powertools und Elektroautos eingesetzt. Insbesondere durch die Transformation hin zur Elektromobilität gewinnt die Schnellladefähigkeit der Batterietechnologie eine immer größer werdende Bedeutung. Zu hohe Ladeströme führen jedoch innerhalb der Zelle zu unerwünschten Nebenreaktionen wie „Lithium-Plating“, was eine Schädigung der Zelle zur Folge hat.

In dieser Arbeit wird das Verhalten einer kommerziellen Pouchzelle sowohl elektrisch als auch post mortem bei Lithium-Plating untersucht. Zur Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen wird für die untersuchte Zelle ein elektrisches Ersatzschaltbildmodell entworfen, basierend darauf ein optimales Ladeprofil abgeleitet und validiert. Der Einfluss einer mechanischen Kraft auf die ermittelten Betriebsgrenzen wird anschließend über einen dafür entwickelten Messaufbau bestimmt.

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-1123-6



Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier