

**Alterungsverhalten von
Li-Ionen-Zellen mit siliziumhaltigen
Anoden**

-

**chemische und physikalische
Untersuchungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von
M. Sc. Philipp Heugel
aus Ötisheim

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2023

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Jens Tübke
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Helmut Ehrenberg



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit bei der Mercedes-Benz AG an den Standorten Stuttgart-Untertürkheim und Esslingen-Mettingen in Kooperation mit dem Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) des Karlsruher Institut für Technologie (KIT). An dieser Stelle möchte ich mich herzlichst bei allen Beteiligten dafür bedanken, dass diese Arbeit erfolgreich durchgeführt und abgeschlossen werden konnte. Ohne Hilfe und Unterstützung wäre das nicht möglich gewesen.

- Ein ganz besonderer Dank gilt dabei Herrn Prof. Dr. Jens Tübke für die Betreuung dieser Arbeit. Vielen Dank für die Chance zur Promotion, die Unterstützung, das entgegengebrachte Vertrauen und den Gestaltungsfreiraum meines Forschungsthemas und die hilfreichen fachlichen Diskussionen.
- Herrn Prof. Dr. Helmut Ehrenberg danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.
- Vielen herzlichen Dank an meine Vorgesetzten und Betreuer bei der Mercedes-Benz AG. Ganz besonders an Herrn Dr. Wolfgang Märkle für die fachliche Betreuung und die vielen hilfreichen Diskussionen, Denkanstöße und Hilfe bei der Umsetzung dieser Arbeit. Darüber hinaus an Dr. Stephan Heid und Dr. Jens Gläser für die Möglichkeit zur Industriepromotion bei der Mercedes-Benz AG und der allzeitigen Unterstützung meiner Untersuchungen.
- Vielen Dank an alle Kolleginnen und Kollegen für die Unterstützung bei den Messungen bzw. der Durchführung der zahlreichen Analysen. Danke auch für die stets angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre und die vielen Diskussionen und netten Gespräche.
- Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Der größte Dank gilt dabei meinen Eltern für die Möglichkeit des Studiums und der Promotion und die bedingungslose, allzeitige Unterstützung bei der Erreichung meiner Ziele. Danke, dass ihr immer an mich glaubt! Vielen Dank auch an meine Freundin Julia, welche allzeit ein offenes Ohr für mich hat und mich jederzeit unterstützt.

Kurzzusammenfassung

Silizium gewinnt als Anoden-Aktivmaterial für Lithium-Ionen Zellen kontinuierlich an Bedeutung. Vor allem als Teilsubstituent des standardmäßig verwendeten Anoden-Aktivmaterials Graphit wird Silizium bzw. Siliziumoxid bereits heute kommerziell eingesetzt. Der Zusammenhang von Silizium bzw. Siliziumanteil und dessen Einfluss auf das Alterungsverhalten der Zellen wurde für viele Einzelaspekte in der Fachliteratur ausführlich untersucht, allerdings bedingen und beeinflussen sich die einzelnen Alterungseffekte gegenseitig, sodass eine ganzheitliche Untersuchung von Partikel- über Elektroden- bis hin zur Zellebene notwendig ist. Durch ebendiese ganzheitliche Betrachtung konnten in der vorliegenden Arbeit zuvor unbeachtete Wirkzusammenhänge identifiziert und untersucht werden.

Es wurde der Zusammenhang unterschiedlicher Alterungseinflüsse mit dem in den Zellen enthaltenen Silizium und der Lebensdauer ebendieser betrachtet. Dazu wurden unterschiedlichste elektrochemische, chemisch-physikalische und mechanische Untersuchungsmethoden an unterschiedlichen Zellformaten und Zelltypen durchgeführt. Zunächst wurde der Einfluss des Siliziumgehalts auf Lade- und Entladekurven, irreversiblen Kapazitätsverlust, Innenwiderstand, Dickenänderung und Alterungsverhalten untersucht. Die betrachteten Zellen wurden mit gleichen Zellparametern (d. h. Aktivmaterialien, Elektrolyten, Separatoren, Flächenkapazitäten, Binderanteilen, Porositäten, etc.) hergestellt. Einzig der SiO_x -Anteil in den Anoden wurde variiert. Zunächst fanden systematische Messungen der o. g. Zellparameter an Laborzellen im Halb- und Vollzellformat statt. Mit Hilfe ausführlicher differentieller Spannungsanalysen an Anoden und Kathoden konnte so der Einfluss auf die jeweiligen Aktivmaterialien und deren Alterungsverhalten untersucht werden. Auch unterschiedliche Spannungsfenster und der Einfluss des zur Reaktion verfügbaren Lithiums wurden betrachtet. Im weiteren Verlauf wurden aus den zuvor ausführlich charakterisierten Elektroden mehrlagige Laborpouchzellen hergestellt und unter unterschiedlichen äußeren Drücken über einen ausgedehnten Zeitraum (d. h. viele Vollzyklen) untersucht. Im Verlauf der Langzeitzyklisierung wurden regelmäßig

differentielle Spannungsanalysen und Innenwiderstandsbestimmungen durchgeführt, um so den detaillierten Alterungsverlauf abbilden zu können. Am Ende der Langzeituntersuchungen wurden die Zellen geöffnet und ausführliche Post-mortem-Analysen mit Hilfe unterschiedlichster chemisch-physikalischer Analysemethoden durchgeführt. Zuletzt wurden die in den vorherigen Kapiteln erarbeiteten Erkenntnisse auf kommerziell erhältliche, siliziumhaltige Rundzellen angewendet. Nach ausführlicher Charakterisierung der verwendeten Zellen und ihrer Bestandteile, wurden diese in unterschiedlichen Spannungsfenstern gezykelt und untersucht und dabei der Einfluss auf die Zellalterung, d. h. den Kapazitätsverlust und Innenwiderstandsanstieg, aber vor allem auch das Zelldickenwachstum, die Wickelverformung und Materialalterung genau analysiert. So konnten direkte Zusammenhänge der Alterungseinflüsse, hervorgerufen u. a. durch das enthaltene Silizium, gefunden werden, die zu einem Kapazitätsverlust und schließlich zum Zelltod führen.

Abstract

Silicon is increasingly gaining importance as an anode active material for lithium-ion cells. Silicon or silicon oxide is already being used commercially today, especially as a partial substituent of graphite as the standard anode active material. The relationship between silicon or silicon content and its influence on the aging behavior of the cells has been investigated for many individual aspects in literature, but the individual aging effects are mutually dependent and influence each other, so that a holistic investigation is necessary from particle to electrode to cell level. By taking a holistic view, it was possible to identify and investigate previously unrecognized interactions.

In this work, the relationship between different aging influences, the silicon content in the cells and the lifetime of these cells was investigated. For this purpose, a wide variety of electrochemical, chemical-physical and mechanical test methods were carried out on different cell formats and cell types. First, the influence of the silicon content on charge and discharge curves, irreversible capacity loss, internal resistance, thickness change and aging behavior was investigated. The investigated cells were manufactured with similar cell parameters (i. e. active materials, electrolytes, separators, areal capacities, binder contents, porosities, etc.). Only the SiO_x content in the anodes was varied. First, systematic measurements of the cell parameters mentioned above were performed on laboratory cells in half-cell and full-cell format. With the help of detailed differential voltage analyses on anodes and cathodes, the influence on the respective active materials and their aging behavior could be investigated. Different voltage windows and the influence of the lithium available for reaction were also considered. Furthermore, multilayer laboratory pouch cells were produced from the previously in detail characterized electrodes and examined under different external pressures over a long time-period (i. e. many full cycles). During long-term cycling, differential voltage analyses and internal resistance measurements were regularly carried out in order to be able to map the detailed aging processes. At the end of the long-term investigations, the cells were disassembled and detailed post-mortem analyses were carried out using a wide range of chemical-physical analysis methods.

Finally, the knowledge gained in the previous chapters was applied to commercially available cylindrical cells containing silicon. After detailed characterization of the cells and their components, they were cycled and investigated in different voltage windows and the influence on cell aging, i. e. the loss of capacity, increase in internal resistance but also, above all, cell thickness growth, winding deformation and material aging was analyzed in detail. Thus, direct correlations of the aging influences, caused, among other things, by the silicon contained, could be found, which lead to a loss of capacity and finally to cell death.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	2
1.3	Aufbau der Arbeit	3
2	Grundlagen und Stand der Technik	5
2.1	Aufbau und Funktionsweise von Li-Ionen Batteriezellen	5
2.2	Aufbau und Materialien der Anode	7
2.2.1	Graphit	7
2.2.2	Silizium	9
2.2.3	Siliziumoxid	11
2.2.4	Kompositelektroden	12
2.3	Aufbau und Materialien der Kathode	14
2.4	Binder	16
2.5	Elektrolyte	17
2.5.1	Lösemittel und Leitsalze	18
2.5.2	Additive	18
2.6	Separatoren	19
2.7	Alterungsvorgänge	20
2.7.1	Solid electrolyte interface (SEI)	22
2.7.2	Alterung der Anode	22
2.7.3	Alterung der Kathode	24
3	Materialien und Methoden	28
3.1	Elektrodenherstellung	28
3.2	Verwendete Zellen	29
3.2.1	Labor-Testzellen	30
3.2.2	Kleinpouchzellen	31

3.2.3	Kommerzielle Rundzellen	32
3.3	Elektrochemische Charakterisierungsmethoden	33
3.3.1	Zyklische Alterung	34
3.3.2	Innenwiderstandsbestimmung	35
3.3.3	Differentielle Spannungsanalyse	35
3.4	Untersuchung der Dickenänderung auf Zellebene	37
3.4.1	Computertomographie	38
3.4.2	Lichtbandmikrometer	40
3.5	Untersuchung der Dickenänderung auf Elektrodenoberfläche	40
3.5.1	Dilatometrie	41
3.5.2	Dicken, Massen und davon abgeleitete physikalische Messgrößen	41
3.6	Chemisch-physikalische Analysemethoden	42
3.6.1	Probenvorbereitung	42
3.6.2	Mikroskopie	43
3.6.3	Thermogravimetrie	44
3.6.4	Plasmainduzierte optische Emissionsspektrometrie	44
3.6.5	Gaschromatographie und Massenspektrometrie	45
3.6.6	Elementaranalyse	45
3.6.7	Photometrie	45
3.6.8	Infrarotspektroskopie	46
4	Ergebnisse und Diskussion	47
4.1	Einfluss des in der Anode verwendeten Si-Gehalts	47
4.1.1	Einfluss auf die (Halbzell-)Alterung	48
4.1.2	Einfluss des verwendeten Spannungsfensters	58
4.1.3	Einfluss der verfügbaren Lithiummenge	62
4.2	Druckeinfluss und Alterungsanalysen an Pouchzellen mit unterschiedlichen Si-Gehalten	64
4.2.1	Kapazitätsverlust, Innenwiderstandsanstieg und differentielle Span- nungsanalyse im Verlauf der Alterung	64
4.2.2	Einfluss auf Deckschichtbildung und Partikelalterung	71
4.2.3	Einfluss auf die Elektrolytzersetzung	81
4.3	Alterungsuntersuchungen an kommerziellen Rundzellen	82
4.3.1	Chemisch-physikalische Charakterisierung der untersuchten Zellen	82
4.3.2	Elektrochemische Charakterisierung	85

4.3.3	Einfluss der Dickenänderung	90
4.3.3.1	Irreversible Dickenänderung (Dickenänderung auf Zellebene)	91
4.3.3.2	Wickelverformung (optisch) nach Zellöffnung	100
4.3.3.3	Reversible Dickenänderung (Dickenänderung auf Elektrodenoberfläche)	102
4.3.4	Einfluss der Partikelalterung	109
5	Zusammenfassung und Ausblick	123
5.1	Zusammenfassung	123
5.2	Ausblick	125
	Literatur	126
	Abbildungsverzeichnis	159
	Tabellenverzeichnis	172
	Abkürzungsverzeichnis	175
	Symbolverzeichnis	178
A	Anhang	I
A.1	Mischprotokolle	I
A.2	Messprotokolle Thermogravimetrie	I
A.3	Protokoll Elektrolytbefüllung	II
A.4	Formierungsprotokolle	III
A.5	Zyklisierungsprotokolle	VI
A.6	Innenwiderstandsbestimmung	XI
A.7	Dilatometer-Protokolle	XVI
B	Zeitschriftenartikel	XVII

1 Einleitung

1.1 Motivation

In kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen nimmt die Verwendung von Silizium als weiteres Anoden-Aktivmaterial neben Graphit kontinuierlich zu, auch auf Grund seiner sehr hohen Kapazität, guten Verfügbarkeit und einfachen Verarbeitbarkeit [1–4]. Dadurch kann nicht nur die Schnellladefähigkeit dieser Zellen, sondern auch die gravimetrische und volumetrische Energiedichte gesteigert werden [2, 5]. Die Erhöhung der Energiedichte mit Hilfe von siliziumhaltigen Aktivmaterialien führt jedoch nicht nur zu Vorteilen wie geringerem Innenwiderstand oder besserer Schnelllade- und Entladefähigkeit, es ergeben sich außerdem Nachteile durch die große Volumenänderung des Siliziums zwischen dem lithiierten und delithiierten Zustand, welche letztendlich alle in einer verringerten Zyklen- und Zellebensdauer resultieren [5–11]. Aus diesem Grund werden heute nur geringe Mengen an Silizium(-oxid) in Mischung mit Graphit für kommerzielle Zellen eingesetzt [12–16].

Das elektrochemische Verhalten von Silizium unterscheidet sich allerdings deutlich von Graphit, so dass die in der Literatur vorgestellten Untersuchungen erweitert bzw. angepasst werden müssen [14, 17–19]. Lithium wird in die Graphitgitterstruktur eingelagert, während Silizium mit Lithium eine Legierung bildet, was zu einer enormen Spannungshysterese zwischen Ladung und Entladung führt [4, 17]. Der unterschiedliche Reaktionsmechanismus beim Laden und Entladen von Silizium (Hysterese), aber auch die unterschiedlichen Betriebspotentiale von Silizium und Graphit führen zu einem besonderen Lade- und Entladeverhalten der Kompositanode: Während der Entladung wird Graphit vor Silizium delithiiert, da bei hohen Vollzellspannungen sehr niedrige Anodenpotentiale vorhanden sind, die außerhalb des Betriebspotentials von Silizium liegen - beim Laden hingegen werden beide Materialien gleichzeitig lithiiert, da die Anodenpotentiale hier hoch sind [14, 16, 20–22]. Es ist dabei entscheidend, nicht nur die Materialien in

der Zelle (d. h. Aktivmaterialien, Binder, Elektrolyte) anzupassen, sondern ebenfalls den mechanischen Aufbau der Zelle sowie die verwendeten Betriebsparameter genauer zu betrachten und gegebenenfalls an die neuen Materialkombinationen anzupassen.

Neben anderen Herausforderungen, wie z. B. schlechter elektrischer Leitfähigkeit, hat die Siliziumanodenmaterialforschung für die Anwendung in Li-Ionen Zellen daher große Anstrengungen unternommen, um die Auswirkungen der Ausdehnung zu mildern [23–25]. Ein solcher Ansatz ist die Verwendung von Siliziumoxid (SiO_x) anstelle von reinem Silizium. In Kombination mit anderen Vorteilen wie höherer elektrischer Leitfähigkeit und schnellerer Li-Diffusion ist SiO_x somit ein vielversprechender Kandidat, um die Vorteile einer hohen volumetrischen Kapazität bei gleichzeitig geringerer Volumenausdehnung im Vergleich zu reinem Silizium zu kombinieren [26, 27].

In Powertools, E-Zigaretten, E-Bikes und E-Scootern, Drohnen, Unterhaltungselektronik und Laptops bis hin zu Elektrofahrzeugen sind heutzutage zylindrische Zellen weit verbreitet [28, 29]. Auf Grund des Designs und der relativ geringen Kapazität der Einzelzellen können in zylindrischen Zellen ebenfalls sicherheitskritischere Kathodenaktivmaterialien wie Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC) oder Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid (NCA) mit hohem Nickel-Anteil verwendet werden [30]. Das erhöht die Energiedichte zusätzlich und macht zylindrische Zellen deshalb zu vielseitigen Allroundern [31–33]. Eine Erhöhung des Ni-Gehalts führt jedoch auch zu einer größeren strukturellen Instabilität, einem signifikanten Zusammenbruch des Gitterparameters c der rhomboedrischen Kristallstruktur während der Delithierung und einer größeren Volumenänderung. Die oben genannten Herausforderungen zur Erhöhung des Siliziumgehalts gelten somit auch für die Erhöhung des Ni-Gehalts in der Kathode [34–36]. In dieser Arbeit werden auf Grund der vielfachen kommerziellen Verwendung (und dennoch vieler offener Forschungsfragen) vielfältige Untersuchungen an zylindrischen Zellen durchgeführt und die Erkenntnisse aus den Alterungsuntersuchungen an anderen Zellformaten auf ebendiese angewendet.

1.2 Zielsetzung

In der Literatur wird der Trend zu Silizium in der Anode deutlich, da immer mehr Forscherinnen und Forscher kommerziell erhältliche Zellen mit einem signifikanten Anteil an Silizium in der Anode untersuchen [12–16, 37, 38]. Die vielfältigen Alterungsaspekte im Zusammenhang mit Silizium wurden dabei ausführlich in der aktuellen Literatur

untersucht, jedoch an unterschiedlichen Zellformaten, oft nur an Laborzellen und nicht an kommerziellen Zellen, die nur eine geringe Zell-zu-Zell-Variation aufweisen [38, 39]. Wie bereits beschrieben, finden zylindrische Zellen vielfältige Anwendung in unterschiedlichsten Bereichen. Dennoch haben nur wenige Autorinnen und Autoren die zahlreichen unterschiedlichen Aspekte an siliziumhaltigen zylindrischen Zellen untersucht und einzeln herausgearbeitet. Willenberg et al., Vidal et al. und Wu et al. untersuchten die Dickenänderung detailliert unter Verwendung von Dehnungsmessstreifen und Hemmerling et al. verwendeten ein optisches Messverfahren [13, 40–42]. Natürlich konzentrierten sich viele Forschende auf die Alterung mit variierenden Spannungsfenstern, Strömen und Temperaturen [14, 43–45]. Auch die Ladezeit und Schnelladefähigkeit wurden detailliert untersucht [11]. Pfrang et al., Holloway et al. und Willenberg et al. untersuchten die Jelly-Roll-Verformung während des Ladens und Entladens mit Hilfe der Computertomographie, Pfrang et al. und Holloway et al. allerdings nur an Zellen mit reiner Graphitanode [46–48]. Juarez-Robles et al. untersuchten nicht nur die Leistung, sondern auch die Sicherheit gealterter zylindrischer Zellen und verglichen diese mit Zellen im Neuzustand. Darüber hinaus wurden auch verschiedene Spannungsfenster untersucht [49–51].

All diese Alterungsaspekte bedingen und beeinflussen sich dabei in der Regel gegenseitig. Oft ist unklar, was genau die Ursache und was die Wirkung der jeweiligen Alterungsvorgänge ist. Findet z. B. ein Kapazitätsverlust auf Grund einer Verformung der Jelly-Roll statt oder eine Jelly-Roll-Verformung auf Grund einer Dickenänderung der Aktivmaterialien in der Elektrode oder Bildung von Oberflächenfilmen, was wiederum zur Elektrodenalterung bzw. deren Aktivmaterialien führt? Diese Fragen können nur durch eine umfängliche, zusammenhängende Betrachtung beantwortet werden. Um den Einfluss der entscheidenden Elektrodenparameter für siliziumhaltige (zylindrische) Zellen und deren Alterungsverhalten zu untersuchen und zu verstehen, ist eine detaillierte, ganzheitliche Analyse von der Materialebene bis hin zur Zellebene notwendig, welche in der vorliegenden Arbeit vorgestellt wird.

1.3 Aufbau der Arbeit

Zunächst werden in Kapitel 2 die Grundlagen der verwendeten Aktivmaterialien, unterteilt nach Anode und Kathode, und deren allgemeine Alterungserscheinungen vorgestellt. Im darauffolgenden Material- und Methoden-Teil (Kapitel 3) werden dann die verwendeten Elektroden und deren Herstellung, Zellformate und Charakterisierungsmethoden

vorgestellt. Dabei werden zunächst die elektrochemischen Charakterisierungsmethoden gezeigt, danach wird auf die Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Dickenänderung je nach Zellformat bzw. Zellkonfiguration eingegangen und zuletzt werden die chemisch-physikalischen Untersuchungsmethoden eingeführt. Die jeweiligen Prüfpläne und Prüfprotokolle sind dabei in Anhang A aufgeführt.

Im Hauptteil der vorliegenden Arbeit werden zunächst die einzelnen Alterungsaspekte systematisch an Laborzellen (EL-Cells) in Halb- und Vollzellkonfiguration untersucht (Abschnitt 4.1). Dabei werden unterschiedlichste Alterungsaspekte wie der Einfluss verschiedener Spannungsfenster, die Dickenänderungen als auch Innenwiderstandsanstiege, differentielle Spannungsanalysen und der Einfluss der verfügbaren Lithiummenge betrachtet. Die Ergebnisse werden dann in Abschnitt 4.2 auf Kleinpouchzellen übertragen, um den Druckeinfluss auf die Zellalterung vertieft untersuchen zu können. Es werden sowohl ausführliche elektrochemische Untersuchungen als auch detaillierte Post-mortem-Analysen an den gealterten Zellen vorgestellt. Dabei steht jeweils der Einfluss des Silizium-Aktivmaterials auf die Material- und Elektroden- bzw. Zell-Alterung im Vordergrund. Im letzten Abschnitt des Hauptteils in Abschnitt 4.3 werden dann die Erkenntnisse der zuvor untersuchten Einzelaspekte in einer umfangreichen Alterungsanalyse an unterschiedlichen (siliziumhaltigen) zylindrischen Zellen im Format 18650 mit verschiedenen Arten von Silizium-Aktivmaterial und Ni-reichen NCA-Kathoden angewendet. Zunächst werden die Zellen im Neuzustand detailliert charakterisiert. Anschließend wird der Einfluss unterschiedlicher Spannungsbereiche untersucht. Nicht nur die Dickenänderung und Jelly-Roll-Verformung der Zellen, sondern auch ihrer Anoden und Kathoden werden detailliert mit Computertomographie, Dilatometrie und optischem Mikrometer untersucht. Darüber hinaus wurde eine detaillierte Alterungsanalyse einschließlich differentieller Spannungsanalyse (DVA) ausgeführt. Ebenso wurden detaillierte Post-mortem-Analysen mit Hilfe verschiedenster chemisch-physikalischer Untersuchungsmethoden durchgeführt.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Aufbau und Funktionsweise von Li-Ionen Batteriezellen

In Abbildung 2.1 ist ein schematischer, skizzenhafter Aufbau einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen Batteriezelle dargestellt. Diese besteht aus zwei Elektroden, die von einem Separator voneinander getrennt sind und zwischen denen sich ein Ionen-leitender Elektrolyt befindet. In diesem ist ein gelöstes Lithiumsalz enthalten. Beim Laden beziehungsweise Entladen der Batteriezelle wandern einzelne Lithium-Ionen zwischen den beiden aus Aktivmaterialien, Bindern, Leitfähigkeitszusätzen und Stromableiterfolien bestehenden Elektroden hin und her und werden in deren Aktivmaterialien ein- bzw. ausgelagert [52].

Die beiden Elektroden bestehen aus unterschiedlichen Aktivmaterialien, auf welche in den folgenden Kapiteln vertieft eingegangen wird. Wie in Abbildung 2.1 gezeigt, werden in diese Aktivmaterialien die Lithium-Ionen in die freien Zwischengitterplätze der jeweiligen Kristallgitter eingelagert. Beim Entladen z. B. bewegen sich diese von der negativen Elektrode, in diesem Fall als Anode bezeichnet, durch den Elektrolyten und den Separator zur positiv geladenen Elektrode, in diesem Fall also der Kathode. Zum Ladungsausgleich fließen Elektronen von der negativen Elektrode über einen äußeren Leiter zur positiven. Beim Laden wird dieser Ablauf umgekehrt – die positive Elektrode wird zur Anode, die negative zur Kathode. Im Folgenden wird, wenn nicht anders angegeben, der Entladevorgang betrachtet. Deshalb wird für die negative Elektrode der Begriff Anode verwendet und die positive Elektrode somit als Kathode bezeichnet.

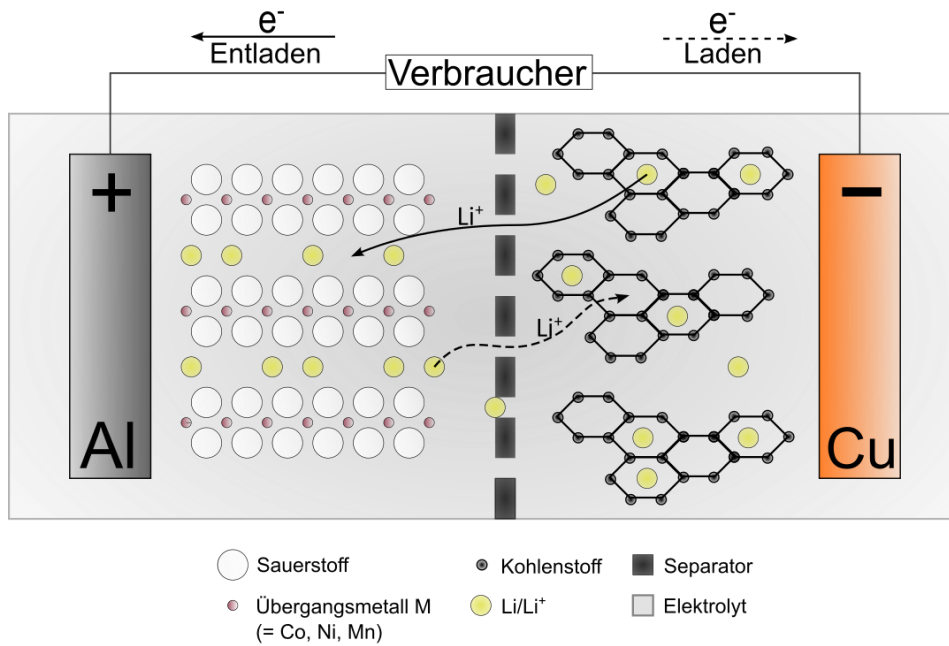
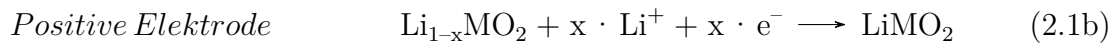


Abbildung 2.1: Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batteriezelle. Dargestellt sind schematisch die Vorgänge während des Ladens und Entladens.



Die Reaktionen an den einzelnen Elektroden von Li-Ionen-Zellen beim Entladen können durch Gleichung 2.1a bis Gleichung 2.1c beschrieben werden, wenn angenommen wird, dass als Aktivmaterialien ein Lithium-Metalloxid (Kathode) und Graphit (Anode) zum Einsatz kommen. Das Potential typischer Kathoden-Aktivmaterialien liegt im Bereich von ca. 3,5–4,3 V; das Anodenpotential bei kohlenstoffartigen Materialien ca. zwischen 0–0,5 V, jeweils gegenüber Li/Li⁺ [53, 54].

2.2 Aufbau und Materialien der Anode

Das am häufigsten verwendete Material für die negative Elektrode ist Kohlenstoff in Form von Graphit [55]. Hier sind die einzelnen Atome in Schichten übereinander angeordnet. Zwischen diesen Schichten werden die Lithium-Ionen gespeichert („Interkalation“) und können beim Entladen ausgelagert („De-Interkalation“) werden. Üblicherweise besteht der Ableiter, auf welchem die Anodenbeschichtung aufgetragen ist, aus dünner Kupferfolie von ca. 10 μm Dicke [52]. Grundsätzlich können auch andere Anodenmaterialien außer Graphit verwendet werden. Diese können in drei Kategorien, abhängig vom Mechanismus der Li-Ionen-Einlagerung, eingeteilt werden: Legierungsbildung, Einlagerung und Konversion [56]. Die meisten Materialien zeigen aber unterschiedliche Nachteile gegenüber Graphit. Im Fall der Li-Legierungen (mit z. B. Si, Sn, Ge) und auf Konversionsmechanismen beruhenden Materialien (z. B. NiO, Fe₃O₄) ist die Volumenänderung zwischen lithiumfreien und lithiumhaltigen Zuständen sehr groß und deshalb kommt es bei der Ein- und Auslagerung von Li-Ionen zu starker mechanischer Beanspruchung [57]. Im Falle von Materialien, welche auf Einlagerungsmechanismen beruhen (Graphit, Li₄Ti₅O₁₂, MoO₂) ist die eher niedrige Kapazität der limitierende Faktor [57, 58]. Im Gegensatz dazu zeigen Materialien mit zweidimensionaler Schichtstruktur (also z. B. kohlenstoffhaltige Materialien) gute Zyklenfestigkeiten auf Grund geringer mechanischer Belastung durch Volumenänderung [55].

Ein gutes Anodenmaterial sollte also eine hohe Kapazität und Zyklenlebensdauer besitzen, schnell geladen werden können und darüber hinaus auch noch eine hohe Energie- und Leistungsdichte, Leitfähigkeit und Stabilität aufweisen. Der kritische Faktor auf die Langzeitstabilität der Batteriezelle ist hierbei die Strukturstabilität des Wirtsmaterials während der Ein- und Auslagerung der Li-Ionen [56, 59].

2.2.1 Graphit

Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, ist Graphit (Naturgraphit oder synthetischer Graphit) das am häufigsten eingesetzte Aktivmaterial für Li-Ionen Batterieanoden. Die vorliegenden Graphen-Schichten sind nur durch schwache Van-der-Waals-Kräfte und π - π -Wechselwirkungen gebunden, was die Interkalation (d. h. das Einlagern in die 2D-Struktur) von Fremdionen oder Molekülen ermöglicht [55, 60]. Dabei kommt es zu einer Vergrößerung des Schichtabstands zwischen zwei Graphen-Schichten [61]. Die

Interkalation von Ionen oder Molekülen in die Graphitstruktur zeigt ein charakteristisches, konzentrationsabhängiges Merkmal, den sogenannten Staging-Mechanismus [62, 63]. Dieser ist anhand einer Lade-/Entladekurve von Graphit vs. Li/Li⁺ in Abbildung 2.2 gezeigt.

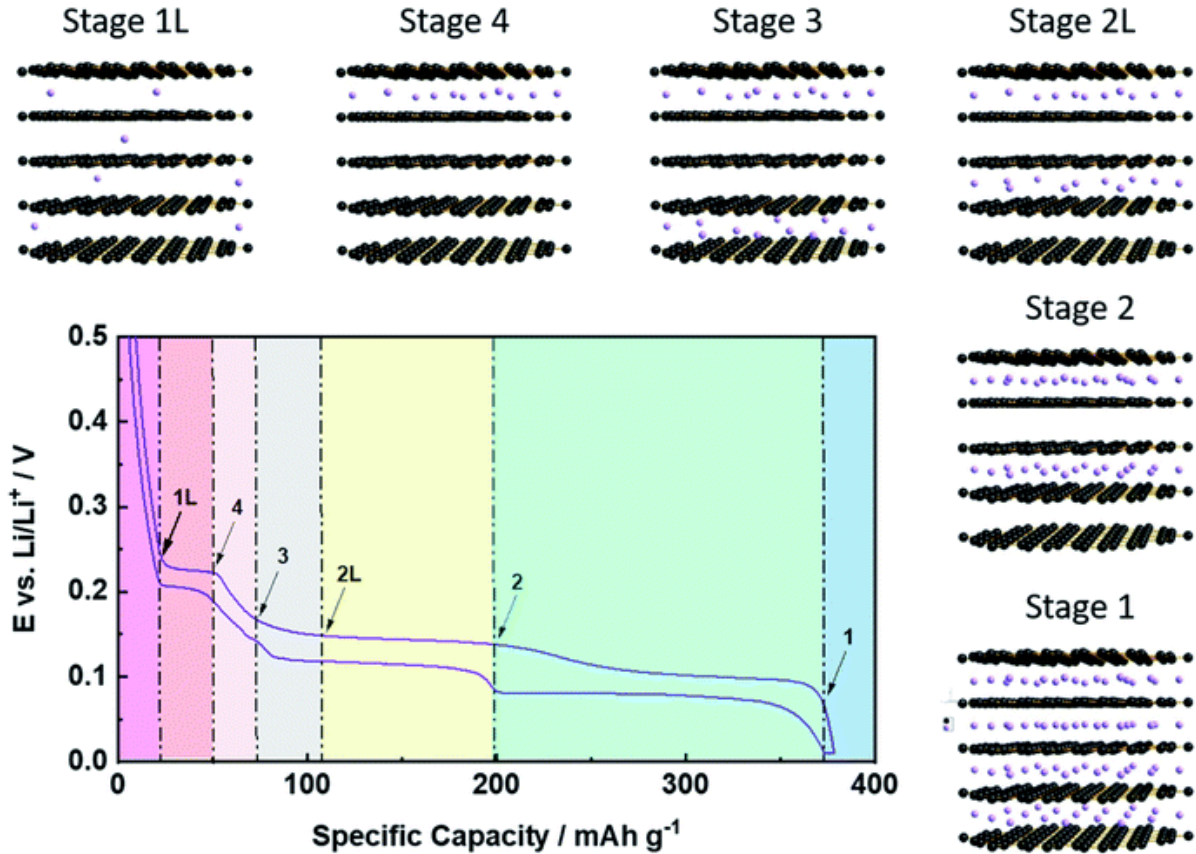


Abbildung 2.2: Staging-Mechanismus für die elektrochemische De-/Interkalation von Lithium-Ionen (violette Kugeln) in Graphit. Der Potenzialverlauf bezieht sich auf einen Entlade-/Ladezyklus in Halbzellenkonfiguration, d. h. Graphit gegen metallisches Lithium als Gegenelektrode. Mit Genehmigung entnommen aus [55].

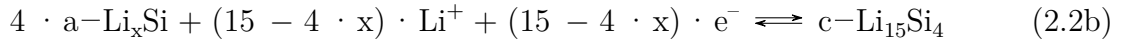
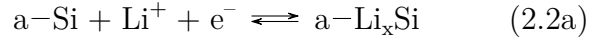
Die (De-)Interkalation folgt dem in Abbildung 2.2 beschriebenen Ablauf, wobei Stage 1 dem maximalen Li-Gehalt für die Lithiumioneninterkalation, also dem höchstmöglichen Li-Gehalt, entspricht. Dies wiederum entspricht einer Gesamtstöchiometrie von LiC₆ als höchstmöglichen Li-Gehalt bei Umgebungsbedingungen, was einer theoretischen gravimetrischen (spezifischen) Kapazität von 372 mAh g⁻¹ entspricht. Gleichzeitig nimmt der Abstand zwischen den Graphenschichten um etwa 10,4% zu, d. h. von 3,35 Å für lithiumfreien Graphit auf 3,70 Å für LiC₆ [64]. Bevor Stage 1 allerdings erreicht wird, werden mit zunehmendem Lithiumgehalt nacheinander die Stages 1L, 4, 3, 2L und 2

beobachtet. Mit dem zusätzlichen Buchstaben „L“, wird angezeigt, dass die Lithium-Ionen innerhalb der Schichten nicht perfekt geordnet, sondern eher flüssigkeitsartig angeordnet sind [65]. Stage 1L, als erste Stufe, repräsentiert eine zufällige Lithiuminterkalation im Graphitpartikel (feste Lösung bzw. Mischkristall), d. h. in jeder Zwischenschicht des Graphitgitters. Danach folgt ein Phasenübergang erster Ordnung von Stage 1L zu Stage 4, gefolgt von einem Übergang zu Stage 3 verbunden mit einer Abnahme der Spannung [55]. Der detaillierte Mechanismus ist noch immer nicht vollständig aufgeklärt – ähnlich wie beim temperaturabhängigen Übergang von Stage 3 zu Stage 2L, wo die endgültige Struktur noch diskutiert wird [65–67]. Im nächsten Übergang von Stage 2L zu Stage 2 nimmt der Lithium-Gehalt innerhalb derselben Interkalationsschichten zu, begleitet von einer zunehmenden Ordnung der Li-Ionen innerhalb der jeweiligen Zwischenschichten [65, 66]. Der letzte Übergang (erster Ordnung) zu Stage 1, liefert den größten Kapazitätsanteil und führt zur Bildung von LiC_6 [68].

Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, kann das Auftreten dieser Phasenübergänge elektrochemisch, auf Grund des Auftretens von galvanostatischen Potentialplateaus, gut verfolgt werden [65]. Ebenso das Auftreten von Redox-Peak-Paaren bei der Durchführung von zyklischer Voltammetrie oder mit Hilfe der Peakanalyse bei der differentiellen Spannungsanalyse oder ähnlichen fortgeschrittenen Analysemethoden [69–71]. Mit Hilfe dieser Techniken können in den späteren Kapiteln auch die Alterungseffekte genau beschrieben werden. Vor allem die Übergänge zwischen den erhöhten Stadien und auch die detaillierten Vorgänge beim (De-)Lithieren sind aber noch nicht vollständig aufgeklärt und deshalb immer noch Gegenstand aktueller Forschung [72, 73].

2.2.2 Silizium

Mit Hilfe von Silizium kann die Kapazität der Anode und damit die gravimetrische und volumetrische Energiedichte gegenüber herkömmlichen Materialien wie Graphit deutlich gesteigert werden [74]. Bei Raumtemperatur wird bei der Lithiierung von Silizium in zwei Schritten die metastabile, kristalline Form $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ erreicht, welche eine spezifische Kapazität von 3579 mAh g^{-1} aufweist [23, 75, 76].

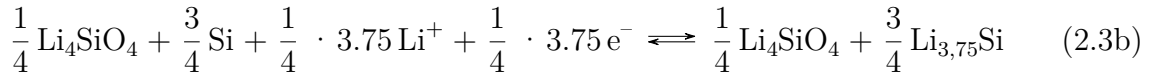
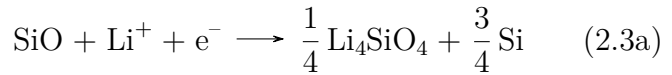


Die elektrochemische Lithiierung von Silizium, welche in Gleichung 2.2a und Gleichung 2.2b dargestellt ist, entspricht einer Additionsreaktion und Mischkristallbildung [23, 77]. Ein Mischkristall mit metallischen Eigenschaften wird als Legierung bezeichnet, wobei sich die lithiierte Form nicht von der Ausgangsform unterscheidet [78]. Auf Grund der geringen Löslichkeit von Lithium in Silizium, stellt die Reaktion von Lithium mit kristallinem Silizium eine Additionsreaktion dar. Die Reaktion von amorphem Silizium stellt hingegen eine Mischkristallbildung dar [77]. Während der Lithiierung (bei Raumtemperatur) bildet sich zunächst eine amorphe Phase (a-Li_xSi, „amorphous“). Bei Unterschreitung von 0,05 V gegen Li/Li⁺ entsteht hingegen eine metastabile kristalline Phase (c-Li₁₅Si₄, „crystalline“) [75, 77]. Bei der folgenden Delithiierung liegt eine Zwei-Phasen-Region vor (a-Li_xSi und c-Li₁₅Si₄), erkennbar an einem Spannungsplateau bei 0,4 V gegen Li/Li⁺. Durch einen starken Spannungsanstieg ist erkennbar, wenn die amorphe Phase in a-Si umgewandelt wurde – damit ist die Aktivmaterialdelithiierung abgeschlossen [79]. Die Strukturänderung hat eine starke Volumenausdehnung des Siliziums zur Folge, welche proportional zum x in Li_xSi zunimmt und bis zu 300% betragen kann [26, 80]. Dies wiederum führt zu Partikelbruch, Dekontaktierung sowie kontinuierlichem SEI-Wachstum [81–83].

Es gibt viele Ansätze, um die hohe spezifische Energie(-dichte) von Silizium trotz den zuvor beschriebenen negativen Eigenschaften nutzbar zu machen. So werden z. B. Si-Nanopartikel eingesetzt – unterhalb eines kritischen Durchmessers von 150 nm des kristallinen Si-Ausgangsmaterials findet dann kein Partikelbruch mehr statt [24]. Bei Verwendung von amorphem Silizium als Ausgangsmaterial vergrößert sich der kritische Partikeldurchmesser auf 870 nm [84]. Darüber hinaus können mit Hilfe struktureller und morphologischer Adaptionen die „Form“ des Siliziums angepasst werden. Beispiele hierfür sind verschiedenste Nano-Strukturen und poröse Strukturen wie z. B. Silizium-Nanoröhren, -Nanosphären, -Nanodrähten, -Nanosäulen, Siliziumdünnschichten und viele weitere [7, 57, 85–90]. Ebenso spielen Beschichtungen auf den Partikeln eine wichtige Rolle [91–93].

2.2.3 Siliziumoxid

Neben Silizium ist vor allem Siliziumoxid (SiO_x) von großem Interesse und wird aktuell stark beforscht. Die Vorteile der geringeren Volumenausdehnung gegenüber reinem Silizium, des größeren Lithium-Diffusionskoeffizienten und der besseren Zyklenstabilität sind für Lithium-Ionen Zellen neuerer Generation sehr interessant [27, 94, 95]. SiO_x wird durch eine Reaktion zwischen Silizium und Siliziumdioxid (SiO_2) bei hohen Temperaturen ($\approx 1400^\circ\text{C}$) in inerter Atmosphäre hergestellt. Es entsteht monomolekulares SiO , welches sich beim Abkühlen phasenweise in Si und SiO_x disproportioniert [96]. In der Literatur wird die Mikrostruktur von SiO_x mit Hilfe zweier Modelle erklärt, endgültig ist diese noch nicht vollständig verstanden [27]. Im Random-Bonding-Modell wird SiO_x als einphasiges Material beschrieben, in welchem Si–Si und Si–O Bindungen zufällig verteilt sind [97]. Das Random-Mixture-Modell wiederum beschreibt die Struktur als ein mehrphasiges Material in dem Si-Nanopartikel in einer SiO_2 -Matrix eingebettet vorliegen [98–100].



Der Reaktionsmechanismus der (De-)Lithiierung von SiO_x ist in Gleichung 2.3a und Gleichung 2.3b beschrieben [27]. Zunächst bildet sich eine für Li-Ionen leitfähige Lithiumsilikat-Matrix (Li_4SiO_4) als inaktive Phase, in welcher der Gesamtsauerstoff gebunden ist [4, 101]. Weiter reagiert nur das reine Silizium mit Lithium, d. h. egal ob reines Silizium oder SiO_x eingesetzt wird, trägt nur das reine Silizium zur Kapazität der Zelle bei [27]. Der enthaltene Sauerstoff ist jederzeit elektrochemisch inaktiv und erhöht damit den irreversiblen Kapazitätsverlust im ersten Zyklus bzw. senkt die Effizienz im ersten Zyklus (initial capacity loss, ICL bzw. first cycle efficiency, FCE), führt allerdings wiederum zu einer höheren Zyklenstabilität [94, 102]. Trotz seiner elektrochemischen Inaktivität spielt Li_4SiO_4 eine entscheidende Rolle: Es wirkt als Puffer für die Volumenänderung des Siliziums, was stark zur Zyklenstabilität beiträgt, da die mechanischen Spannungen in der Elektrode minimiert werden [27, 94, 102, 103]. Die reversible Volumenänderung für ein SiO_x -Atom mit $x=1$ (1710 mAh g^{-1}) liegt bei ca. 118 % und die irreversible (durch die Bildung der Lithiumsilikat-Matrix) bei ca. 14 % [4, 27]. Die Optimierung des

Sauerstoffgehalts und damit dem x in SiO_x trägt entscheidend zum trade-off zwischen Kapazitätsverlust und Zyklenlebensdauer bei [102, 104, 105]. Zwar wird der irreversible Kapazitätsverlust im ersten Zyklus erhöht, gleichzeitig aber die Volumenausdehnung verringert, der Diffusionskoeffizient und die Ionenleitfähigkeit aber erhöht [106, 107]. Auch bei SiO_x kommen verschiedenste Beschichtungen der Materialien zum Einsatz [93, 108].

2.2.4 Kompositelektroden

Um die hohe Energiedichte der Si-Materialien zu nutzen, ohne die kompletten Nachteile des Materials in Kauf nehmen zu müssen, wird immer häufiger eine Kombination von Graphit und $\text{Si}(\text{O}_x)$, sogenannte Silizium-Graphit-Komposit-Elektroden, eingesetzt. Die höhere elektrische und ionische Leitfähigkeit von Graphit sorgt für eine gute Leistungsfähigkeit und die Silizium-Komponenten für eine hohe Kapazität der Zelle. Zusätzlich wirkt der Graphit als Puffer für die Volumenausdehnung des Siliziums und verbessert somit dessen Zyklenstabilität [2, 10, 25]. Heutzutage werden hauptsächlich Anteile < 10 m-% Silizium(-oxid) in kommerziellen Zellen verwendet [2, 109]. Die Vielfalt unterschiedlicher verwendeter Materialien ist groß, ebenso deren unterschiedliche Herstellungsverfahren: Nano-Komposite mit definierten (z. B. porösen) Strukturen, Kohlenstoff-beschichtetes Silizium, Silizium-beschichteter Graphit, Core- oder/und Yolk-Shell-Strukturen, um nur einige zu nennen [2, 10, 25, 110].

Silizium und Graphit unterscheiden sich auch in den Potentialbereichen, in denen sie elektrochemisch aktiv sind: Silizium zwischen 0–1,0 V und Graphit hauptsächlich $< 0,3$ V gegen Li/Li^+ [75, 111, 112]. Auch wenn die exakten Vorgänge während der Lithiierung und Delithiierung von Silizium-Graphit-Kompositelektroden noch nicht vollständig verstanden sind, so sind die grundlegenden Vorgänge weitestgehend aufgeklärt. Die Lithiierungs- und Delithiierungs-Regionen von Graphit und Silizium in einer Mischung unterscheiden sich deutlich, was in Abbildung 2.3 dargestellt ist [22].

Yao et al. untersuchten dies an einer Graphit-Elektrode mit 15 m-% Si mittels Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction, XRD) und teilten dafür die Potentialkurven für die Lithiierung und Delithiierung in zwei Regionen (Bereich 1: 0,01–0,2 V gegen Li/Li^+ und Bereich 2: 0,2–1 V gegen Li/Li^+) und berechneten so das (De-)Lithiierungs-Verhältnis zwischen Graphit und Silizium. Im Laufe der Lithiierung ist das Verhältnis zwischen Silizium

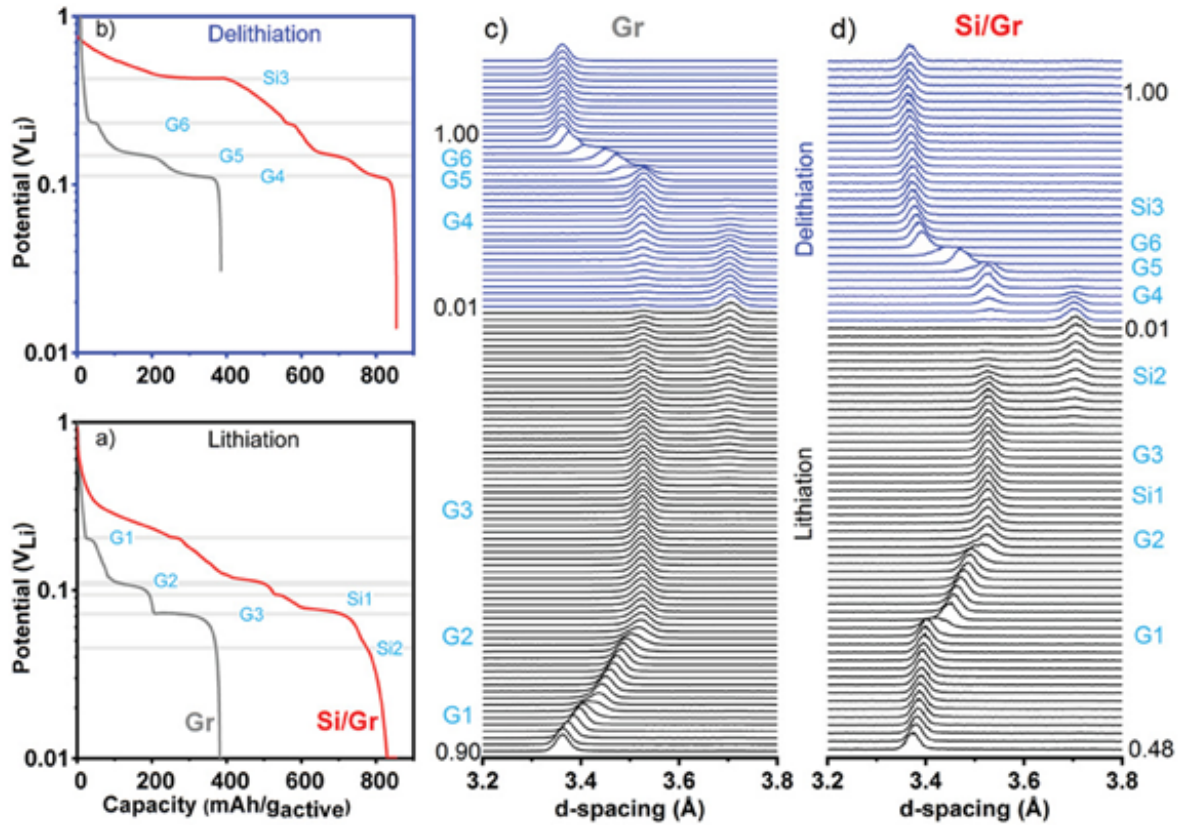


Abbildung 2.3: a) & b): Elektrodenpotential aufgetragen über der gravimetrischen Kapazität während a) Lithiierung und b) Delithiierung der Graphit-Zellen (graue Linie) und der Silizium-Graphit-Zellen (rote Linie). Achtung: logarithmische Skalierung der Elektrodenpotentiale. c) & d): Operando-XRD-Spektren (im d-Abstandsbereich von 3,2–3,8 Å) während der elektrochemischen Zyklen für Gr- bzw. Si-Gr-Zellen dargestellt. Bei der Lithiierung und Delithiierung aufgezeichnete Spektren in schwarz bzw. blau. Die Bezeichnungen G1–G6 und Si1–Si3 neben den XRD-Spektren entsprechen den Spannungen, aus a) und b). Mit Genehmigung entnommen aus [22].

und Graphit in Bereich 2 $\text{Li}_{\text{Silizium}} : \text{Li}_{\text{Graphit}} = 0,96 : 0,04$ – hier wird also hauptsächlich Silizium lithiiert. In Bereich 1 ist das Verhältnis mit $\text{Li}_{\text{Silizium}} : \text{Li}_{\text{Graphit}} = 0,58 : 0,42$ annähernd ausgeglichen, was auf parallele Lithiierung hinweist, wobei die Lithiierung von Silizium auf höherem Spannungsniveau liegt. In der folgenden Delithiierung liegt das Verhältnis in Bereich 1 bei 0, d. h. alle Li-Ionen kommen aus dem Graphit und das Silizium trägt (noch) nicht zur Kapazität bei ($\text{Li}_{\text{Silizium}} : \text{Li}_{\text{Graphit}} = 0$). Im Bereich 2 hingegen entstammen fast alle Li-Ionen dem Silizium, da das Verhältnis bei $\text{Li}_{\text{Silizium}} : \text{Li}_{\text{Graphit}} = 0,97 : 0,03$ liegt [22].

2.3 Aufbau und Materialien der Kathode

Kathoden-Aktivmaterialien für Lithium-Ionen Zellen sind typischerweise Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen, welche beim Laden der Zelle Li-Ionen aus ihrer Mischkristallstruktur auslagern (Oxidationszustand wird erhöht) und diese beim Entladen (Reduktion der Übergangsmetallionen) wieder einlagern können [52]. Diese Aktivmaterialien werden zusammen mit Leitruß und Binder auf Ableiterfolien aus Aluminium aufgetragen. Aluminium besitzt eine hohe Leitfähigkeit und ist selbst beim hohen Potential der positiven Elektrode recht stabil [52]. Auf Grund ihrer Kristallstruktur werden Kathoden-Aktivmaterialien in drei Kategorien eingeteilt: Phosphate (LiMPO_4), Spinelle (LiM_2O_4) und Schichtoxide (LiMO_2), wobei das M für das jeweilige Übergangsmetall steht [53, 113, 114]. Diese sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

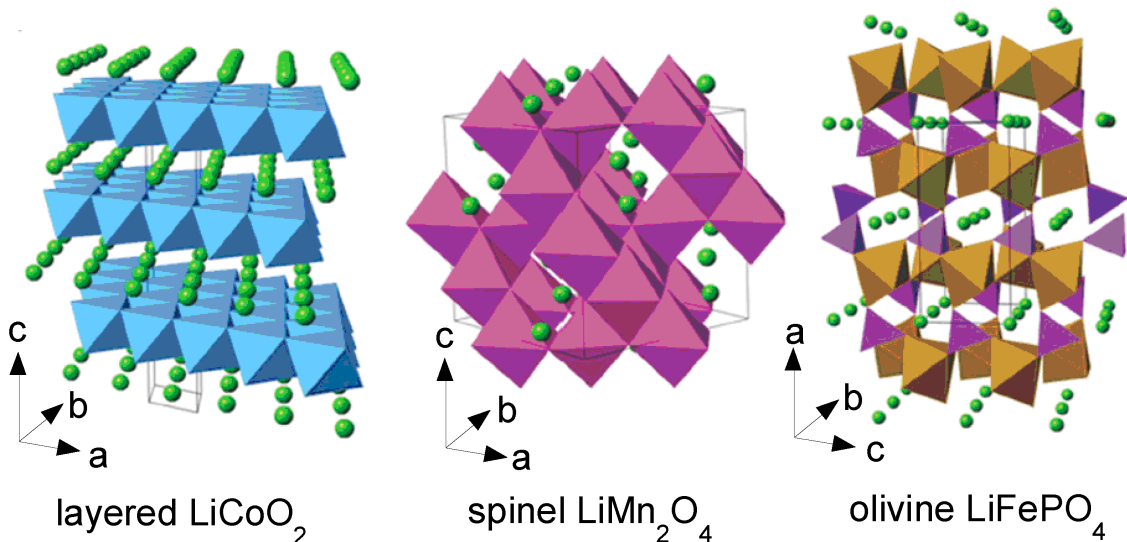


Abbildung 2.4: Kristallstruktur der drei Lithium-Insertionsverbindungen, in denen die Li^+ -Ionen durch die 2-D- (Schichtstruktur), 3-D- (Spinellstruktur) und 1-D- (Olivinstruktur) Gerüste beweglich sind. Mit Genehmigung entnommen aus [114].

Phosphate (LiMPO_4)

Die Kristallstruktur der Phosphate ist eine Olivinstruktur und besitzt somit eine eindimensionale Diffusionsstruktur. Sie bietet ein hohes Maß an Sicherheit, da das Material ohne Beschädigung der Struktur komplett delithiiert werden kann. Dadurch bieten Phosphate ebenfalls eine hohe Zyklenstabilität [52, 115]. Das am häufigsten eingesetzte Phosphat ist LiFePO_4 (LFP) mit $M = \text{Eisen}$ als Übergangsmetall. Es besitzt eine spezifische gravimetrische Kapazität von 160 mAh g^{-1} und, wie bereits erwähnt, ein typischerweise hohes

Maß an Sicherheit und eine lange Zyklenstabilität [116]. Im Vergleich mit Nickel und Kobalt ist Eisen günstig und sehr gut verfügbar [114, 116]. Nachteilig ist hingegen, dass das durchschnittliche Entladepotential bei 3,4 V liegt und damit nur eine geringe Energiedichte der Kathode erreicht werden kann. Außerdem erschwert der charakteristische, konstante Potentialverlauf die Bestimmung des Ladezustands der Zelle [115, 116].

Spinelle (LiM_2O_4)

Auf Grund ihrer dreidimensionalen Diffusionswege besitzen Spinelle eine sehr gute Strombelastbarkeit. Das Spinell mit $M = \text{Mangan}$ LiMn_2O_4 ist eines der am häufigsten verwendeten Materialien mit Spinellstruktur. Die starke Bindung zwischen Mangan und Sauerstoff minimiert die Sauerstofffreisetzung bei Überladung und sorgt so für eine gute Sicherheit [116]. Einer der Nachteile ist die geringe spezifische Kapazität von nur 120 mAh g^{-1} [115–117].

Schichtoxide (LiMO_2)

Die am häufigsten untersuchten und verwendeten Kathodenmaterialien sind Schichtoxide mit $M = \text{Nickel, Mangan, Kobalt, Aluminium}$ oder einer Kombination ebendieser, welche eine zweidimensionale Lithiumdiffusion ermöglichen [114, 117]. Jedes singuläre Schichtoxid besitzt charakteristische Vor- und Nachteile. LiCoO_2 , welches 1980 erstmals vorgestellt und 1991 kommerzialisiert wurde, besitzt eine praktische spezifische gravimetrische Kapazität von 135 mAh g^{-1} und einen nutzbaren Spannungsbereich von 3,0–4,2 V [118, 119]. Hohe Rohstoffkosten von Kobalt und eine schnelle Kapazitätsabnahme sind Nachteile gegenüber LiNiO_2 , welches darüber hinaus eine höhere praktische spezifische gravimetrische Kapazität von 150 mAh g^{-1} und ebenfalls ein etwas größeres nutzbares Spannungsfenster besitzt [120]. Probleme ergeben sich durch Ni-Migration, was zu Unordnung im Kristallgitter führt und so die Lithiumdiffusion behindert [121]. Als weitere günstige Alternative besitzt LiMnO_2 eine ebenfalls höhere praktische spezifische gravimetrische Kapazität von 200 mAh g^{-1} und einen großen nutzbaren Spannungsbereich von 2,5–4,3 V [52, 114]. Die Transformation von Schicht- zu Spinellstruktur bei Spannungen außerhalb des Bereichs von 3,0–4,0 V, führt allerdings zu einem schnellen Kapazitätsverlust, wodurch die praktische spezifische gravimetrische Kapazität auf reversible 120 mAh g^{-1} reduziert wird [117, 122]. Darüber hinaus wirkt sich das Lösen von Mn-Ionen im Elektrolyten negativ auf die SEI der Anode aus [123].

Um die jeweiligen Nachteile der einzelnen Schichtoxide auszugleichen und somit die Performance der Zelle zu verbessern, werden heutzutage in der Regel ternäre Mischungen der verschiedenen Übergangsmetalle in kommerziellen Zellen verwendet, hauptsächlich

$\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ (NMC) und $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y)\text{O}_2$ (NCA) [31, 32]. Je nach Anteil der Übergangsmetalle können gezielt die Eigenschaften angepasst werden. Kobalt besitzt eine hohe mittlere Entladespannung, zeigt aber bei hohen Temperaturen stark exothermes Verhalten unter Sauerstoffabgabe und ist somit sicherheitskritisch. Nickel besitzt eine gute Hochstromfähigkeit und ermöglicht große Energiedichten, ist allerdings ebenfalls sicherheitskritisch. Mangan ist sicherheitstechnisch unkritisch, besitzt aber die geringste Energiedichte [53]. Mit Hilfe von Aluminium kann die Sauerstofffreisetzung unterdrückt und damit die thermische Stabilität erhöht werden [113–115]. Die Benennung erfolgt als Kombination der verwendeten Metalle mit ihren jeweiligen Molmassenverhältnissen. So steht die Bezeichnung „NMC811“ für ein Schichtoxid mit 80 % Nickel und je 10 % Mangan und Kobalt ($\text{Li}(\text{Ni}_8\text{Co}_1\text{Mn}_1)\text{O}_2$) [124]. Nickelreiche NMC- oder NCA-Kathodenaktivmaterialien besitzen eine spezifische gravimetrische Kapazität von ca. 180–220 mAh g⁻¹ [31, 125].

Zusammengefasst sollten Kathoden-Aktivmaterialien also folgende Anforderungen erfüllen [31, 52, 53, 113–115, 120, 125]:

- Hohes Ruhepotential mit wenig Änderung über den Lithiierungsgrad.
- Hohe Energiedichte durch hohe Anzahl an unbesetzten Gitterplätzen für Li⁺-Ionen.
- Hohe Zyklenlebensdauer durch geringe Strukturänderungen bei reversibler Lithium-Ein- und Auslagerung.
- Hohe Leistungsdichte durch hohe elektrische und ionische Leitfähigkeit.
- Hohe Sicherheit durch hohe thermische und chemische Stabilität.
- Hohe Stabilität gegenüber dem Elektrolyten im gesamten Spannungsbereich.
- Günstiges und umweltfreundliches Ausgangsmaterial und einfache, umweltschonende Synthese.

2.4 Binder

Inaktive Binder stellen den Zusammenhalt zwischen Aktivmaterial und leitfähigen Additiven (wie Carbon Black, Carbon Nanotubes, etc.) her, in dem sie diese miteinander und mit der Ableiterfolie, auf welchem die Mischung aus o. g. Materialien (sog. Slurry) beschichtet ist, gewährleisten [126]. Des Weiteren ermöglicht der Binder die Bildung von Elektronen- und Ionenkreisläufen, um den Lithium-Ionen-Transfer und eine effektive elektrochemische Reaktion zu gewährleisten [127].

Bindertypen fallen in zwei Hauptkategorien: In organischen Lösungsmitteln lösliche Binder wie z. B. Polyvinylidenfluorid (PVDF) und in wasserlösliche Binder, wie z. B. Carboxymethylcellulose (CMC) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), welche die jeweils am häufigsten eingesetzten Binder sind [128]. Es gibt zwei Hauptfunktionsweisen: Die erste ist die mechanische Vernetzung aller Partikel untereinander, d. h. Binderpolymere, Aktivmaterialpulver, Leitfähigkeitsadditive und Stromkollektorfolien. Die zweite und vorherrschende Kraft sind Grenzflächenkräfte, wie z. B. die Van-der-Waals-Kraft, Wasserstoffbindungen, elektrovalente oder kovalente Bindungskräfte und koordinierte Bindungskräfte, die als intermolekulare Kräfte zwischen dem Bindemittel und den übrigen Komponenten im Elektrodensystem fungieren [128]. Dafür sind viele polare funktionelle Gruppen einschließlich $-\text{OH}$, $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})\text{OH}$, $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})\text{R}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ im Bindemittelgerüst vorhanden [129]. Grundsätzlich sollten Binder folgende Funktionen erfüllen: Sie sollten chemische und physikalische Stabilität und darüber hinaus auch eine thermische Stabilität besitzen, um den Trocknungsvorgang nach der Beschichtung unbeschadet zu überstehen. Ebenso sollten sie in einem hohen Spannungsfenster elektrochemisch stabil sein. Der pH-Wert sollte so einzustellen sein, dass eine Korrosion der Ableiterfolie vermieden wird. Außerdem ist eine angemessene Elektrolytaufnahme und Quellfähigkeit wichtig, um Li-Ionen effektiv transportieren zu können [130, 131].

Auch an Bindern wird aktuell viel geforscht, da diese speziell bei siliziumhaltigen Anoden einen großen Einfluss auf Leistung und Lebensdauer haben [132–134]. Aktuelle, leistungsstarke Binder für siliziumhaltige Anoden können in zwei Gruppen eingeteilt werden: Funktionalisierte aliphatische Binder (z. B. Polyacrylsäure (PAA) oder CMC), die Bindungen mit SiO_2 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) und Silanolgruppen ($\text{Si}-\text{OH}$) auf der Siliziumoberfläche eingehen und aromatische Binder (z. B. Polyimide, PI) [132, 135, 136]. Sie müssen zusätzlich die nötige Flexibilität besitzen, um der Volumenänderung des Silizium während dem (De-)Lithieren standzuhalten [137].

2.5 Elektrolyte

Der Elektrolyt hat die Hauptaufgabe, den Ionentransport zwischen den Elektroden zu gewährleisten. In der Regel wird ein flüssiges Gemisch aus Leitsalz(en), organischen Lösungsmitteln und Additiven verwendet. Die Anforderungen sind vielfältig und vom Einsatzgebiet abhängig, umfassen aber u. a. eine hohe Ionenleitfähigkeit in einem großen

Temperaturbereich, die elektrochemische Stabilität über viele Zyklen und die Verträglichkeit mit den inaktiven Komponenten wie Separator und Stromableiterfolien [138]. Auch ökologische, ökonomische und vor allem sicherheitstechnische Aspekte sind von Bedeutung [52].

2.5.1 Lösemittel und Leitsalze

Da Lithium stark exotherm mit Wasser reagiert, werden wasserfreie organische Elektrolyte verwendet. Der Elektrolyt muss eine hohe ionische Leitfähigkeit besitzen, dazu ist eine hohe Permittivität und niedrige Viskosität nötig, wobei eine höhere Permittivität zu einer erhöhten Polarität und Viskosität führt [116]. Durch Mischen von Lösemitteln mit unterschiedlichen Permittivitäten und Viskositäten wird dieses Problem gelöst. Zyklische Carbonate wie z. B. Ethylencarbonat (EC) oder Propylencarbonat (PC), besitzen eine hohe Permittivität aber auch eine hohe Viskosität. Auf Grund seines hohen Schmelzpunktes ist EC bei Raumtemperatur fest, weshalb lineare Carbonate wie z. B. Dimethylcarbonat (DMC) oder Diethylcarbonat (DEC) mit niedriger Permittivität und Viskosität zugemischt werden, um die Lithium-Dissoziation zu gewährleisten und die gewünschten Eigenschaften zu erhalten [116].

Für die ionische Leitfähigkeit sorgt das im Lösemittel dissoziierte Leitsalz, welches die Lithium-Ionen liefert. In kommerziellen Zellen wird hauptsächlich Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) verwendet, da es sehr leitfähig ($8\text{--}12\text{ mS cm}^{-1}$) und außerdem bis ca. 5 V gegen Li/Li^+ elektrochemisch stabil ist [52]. Des Weiteren verhindert LiPF_6 zuverlässig die Korrosion des Aluminium-Stromableiters. Problematisch ist allerdings die Flusssäurebildung bei geringsten Spuren von Wasser, was Alternativen oder Beimischungen von anderen Leitsalzen wie Lithiumbisoxalatoborat (LiBOB) oder Lithiumbistrifluormethylsulfonimid (LiTFSI) interessant macht [52, 138]. Auch die Leitsalzkonzentration im Elektrolyten hat Auswirkungen auf die Performance und Lebensdauer der Zelle [138].

2.5.2 Additive

Additive im Elektrolyten werden eingesetzt, um die ionische Leitfähigkeit, die Lebensdauer sowie die Sicherheit der Zelle zu verbessern, vor allem aber, um eine stabile Passivierungsschicht mit geringem Widerstand auf den Elektroden zu bilden [52]. Auf der Anode

bestimmt diese sog. SEI (engl. solid electrolyte interface, siehe Unterabschnitt 2.7.1) signifikant die Lebensdauer und Leistungsfähigkeit der Zelle [139, 140]. Additive sind elektrochemisch reaktiver als die restlichen Elektrolytbestandteile, sodass diese im ersten Ladezyklus bevorzugt reduziert werden [52].

Für siliziumhaltige Anoden hat sich vor allem Fluorethylencarbonat (FEC) als essentiell herausgestellt [141–143]. Es besitzt eine hohe ionische Leitfähigkeit und ist deshalb bei hohen Stromstärken vorteilhaft. Die gebildete SEI zeigt allerdings einen hohen Gehalt an Lithiumfluorid (LiF), was einen irreversiblen Verbrauch von FEC und vor allem Li zur Folge hat, ebenfalls als Folge der Volumenänderung durch Silizium und das Aufbrechen und Neubilden der SEI und so zu einer schnelleren Kapazitätsabnahme führt [141]. In Graphit-Zellen wird Vinylencarbonat (VC) hauptsächlich als Additivierung verwendet, da es eine homogene und flexible SEI auf der Anode bildet, aber einen hohen Ladungstransferwiderstand besitzt, was den Einsatz bei Leistungszellen einschränkt [141, 144]. Bei der Zersetzung von FEC bildet sich außerdem CO_2 , was zur Beeinträchtigung des Li-Ionen Transports auf Grund des Verlustes von Aktivmaterial führen kann. Durch externen Druck auf die Zelle kann ihre Performance deshalb verbessert werden [145].

2.6 Separatoren

Um die positive von der negativen Elektrode zu trennen und somit einen Kurzschluss zu verhindern, muss ein Separator zwischen jeder Elektrodenlage einer Zelle eingesetzt werden. Separatoren sind so konzipiert, dass ein guter Ionentransport im Elektrolyten zum Ladungsausgleich zwischen den Elektroden stattfinden kann, aber diese an keiner chemischen Reaktion innerhalb der Zelle beteiligt sind. Heute verwendete Separatoren bestehen meist aus mikroporösen Materialien, hauptsächlich Polyolefine wie Polyethylen (PP) oder Polypropylen (PE), mit einer Dicke von ca. 15–25 μm , deren Poren mit Elektrolyt gefüllt sind [52]. Separatoren müssen mechanischen, chemischen und physikalischen Anforderungen genügen. Eine definierte Porengröße- und Struktur, hohe Stabilität gegenüber dem Elektrolyten (und dessen Additiven) und eine gute Benetzbarkeit mit ebendiesem sind Voraussetzung für einen schnellen Ionentransport und damit den problemlosen Betrieb und die Leistungsfähigkeit der Batteriezelle [146]. Auch mechanische Eigenschaften wie die Zugfestigkeit spielen für die Stabilität der Zelle eine entscheidende Rolle [146, 147].

Es werden beschichtete Separatoren, Separatoren in welche anorganische Partikel integriert sind oder Nanofaser-Vliesstoff-Separatoren eingesetzt [52]. Zur Erhöhung der Performance der Zelle und Steigerung der Energiedichte werden immer dünnere Separatoren verwendet, welche allerdings eine niedrigere mechanische Stabilität und geringere Sicherheit bieten [147]. Der Sicherheitsaspekt ist bei Separatoren von besonderem Interesse, besonders bei erhöhten Temperaturen. Oberhalb Temperaturen von 130–160 °C (Schmelzpunkt PE bzw. PP) kann die Stabilität und damit die Trennung der Elektroden nicht mehr gewährleistet werden, was zu einem Kurzschluss und damit zu einer unkontrollierten Reaktion der Zelle und weiterem Temperaturanstieg führen kann. Dies kann verhindert werden, wenn ein mehrschichtiger Aufbau unterschiedlicher Polymere (häufig z. B. PE/PP/PE) verwendet wird. Die Schichten mit geringerem Schmelzpunkt schmelzen auf, verschließen die Poren der anderen Polymere und die Reaktion kommt zum Erliegen. Dieser „Shut-down-Mechanismus“ verhindert ein thermischen Durchgehen, führt jedoch zu einer irreversiblen Schädigung der Zelle [52, 53]. Auch beschichtete Separatoren werden vermehrt eingesetzt [148, 149].

2.7 Alterungsvorgänge

Die direkt beobachtbaren Auswirkungen der Zellalterung sind Kapazitäts- und Leistungsabnahme d. h. eine Verringerung der nutzbaren Kapazität der Zelle, eine Verringerung der abrufbaren Leistung der Zelle oder ein Anstieg der Zellimpedanz bzw. des Innenwiderstands [150]. In Abbildung 2.5 sind die gängigsten Alterungsmechanismen in der Batteriezelle (Anode, Kathode, Separator) dargestellt. Die Alterungsmechanismen können in vier unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden, basierend auf ihrem Gesamteinfluss auf das thermodynamische und kinetische Verhalten der Zelle. Durch die Zellalterung wird jeweils die Form der Kurve der Lade- und Entladespannung und damit die Kapazität der Zelle beeinflusst.

Den größten Einfluss hat der Verlust an Aktivmaterial (LAM, „loss of active material“), der sowohl auf Anoden- als auch Kathodenseite auftritt. Unter dem Begriff LAM werden Mechanismen zusammengefasst, die zu einer Verringerung des für die elektrochemische Aktivität verfügbaren Aktivmaterials führen [150]. Als zweiter Mechanismus kann der Verlust des Lithiuminventars angeführt werden (LLI, „loss of lithium inventory“), welcher zu einer Verringerung der Menge an zyklisierbarem Lithium führt, das dann nicht

mehr für den Transport zwischen den Elektroden zur Verfügung steht. Damit verbunden ist die stöchiometrische Verschiebung des Zellbalancing, bei der die Elektroden relativ zueinander aus dem Gleichgewicht geraten [151]. Als vierten Mechanismus können jene gruppiert werden, die zur Impedanzänderung führen und das kinetische Verhalten der Zelle beeinflussen. In der Literatur werden dafür die Begriffe Innenwiderstandsanstieg und Impedanzanstieg verwendet [152, 153]. Dies entsteht durch Verschlechterung der Elektronen-Leitungswege in der Zelle, z. B. durch Korrosion der Stromableiterfolien. Elektroden reagieren langsamer mit Lithiumionen, hervorgerufen durch z. B. SEI-Wachstum und Verblockung der Poren. Ebenfalls spielt dabei der Elektrolytverlust (LE, „loss of electrolyte“) eine große Rolle. Dies findet an den jeweiligen Grenzflächen beider Elektroden statt. Das abnehmende Elektrolytvolumen führt darüber hinaus zum Austrocknen von Poren und lokalen Bereichen innerhalb beider Elektroden, was wiederum zu LAM, aber auch zu einer erhöhten Konzentration von Lithiumsalz führt [150]. Auf die einzelnen Alterungsmechanismen der Elektroden wird in den folgenden Kapiteln genauer eingegangen.

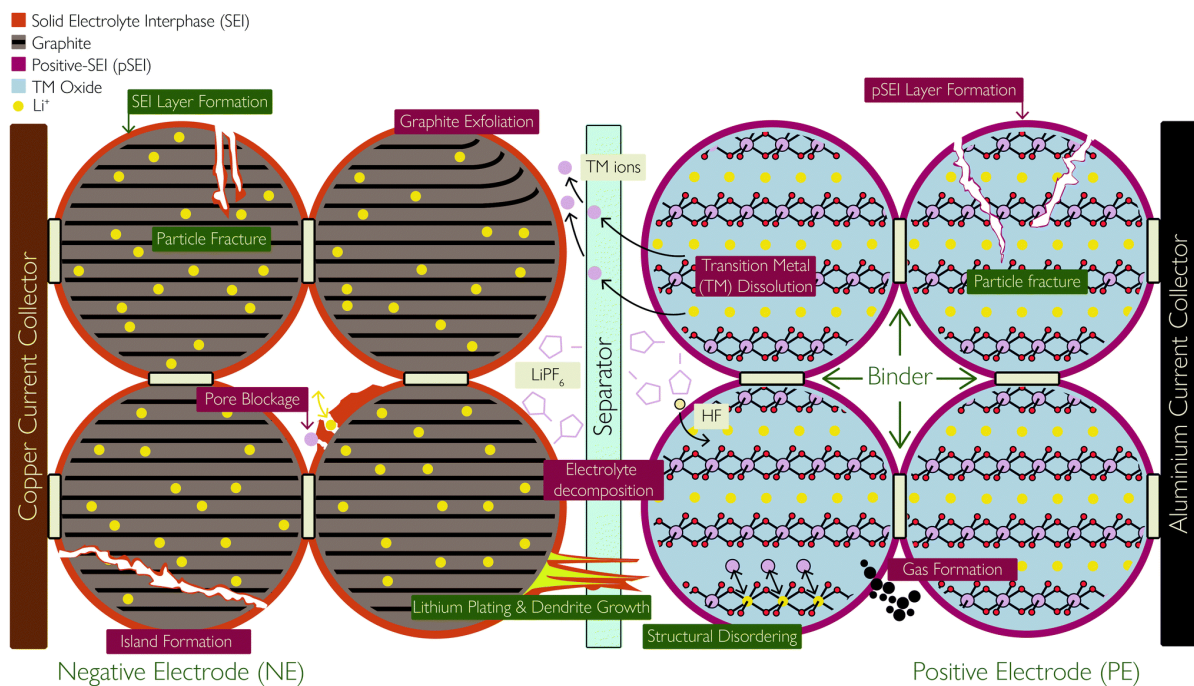


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Komponenten einer Lithium-Ionen-Batterie sowie Folgen der in Abschnitt 2.7 behandelten Degradationsmechanismen, wobei die primären Mechanismen grün und die sekundären Mechanismen dunkelrot gekennzeichnet sind. Mit Genehmigung entnommen aus [150].

2.7.1 Solid electrolyte interface (SEI)

Die SEI ist eine Passivierungsschicht, hauptsächlich auf der Anode, an der Grenzfläche zum Elektrolyten, die die Eigenschaften eines Festelektrolyten besitzt. Sie wird gebildet, wenn der flüssige Elektrolyt mit der elektronenleitenden Oberfläche der negativen Elektrode in Kontakt kommt [154]. Dies geschieht normalerweise bei Spannungen unterhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters des Elektrolyten wodurch Redox-Prozesse beschleunigt werden, welche den Elektrolyten irreversibel abbauen und zu Elektrolytverlust (LE) führen [152, 155]. Li-Metallelektroden entwickeln diese SEI-Schicht ebenso wie konventionelle Graphit- oder Silizium(-haltige) Elektroden [156–160]. Die SEI besteht aus einer Vielzahl an Verbindungen wie z. B. Lithiumfluorid (LiF), Lithiumcarbonat (Li_2CO_3), Lithiummethylcarbonat ($\text{LiO-CO}_2\text{CH}_3$), Lithiummethyldicarbonat ($(\text{LiOCO}_2\text{CH}_2)_2$) und Lithiumoxid (Li_2O) [161, 162]. Die SEI, welche sich im ersten Zyklus der Zelle vorwiegend beim Laden bildet, führt je nach verwendetem Aktivmaterial zu einer Kapazitätsminderung (ICL) um mehrere % (bei nano-Silizium sogar um einige 10%), dient dann aber dazu, die weitere Reaktion des Elektrolyten an der Anode zu stoppen bzw. zu verlangsamen [163]. Die Dicke der SEI-Schicht nimmt jedoch auch mit zunehmender Zellalterung zu. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben, so z. B. die Diffusion von Lösungsmittelmolekülen durch die vorhandene SEI, neu freigelegte Elektrodenoberflächen resultierend aus Rissbildung, oder Abscheidung von Nebenreaktionsprodukten, wie etwa geplatetes Lithium, Übergangsmetall-Ionen, die aus der Kathode gelöst wurden und mit dem Elektrolyten reagieren [150, 164].

2.7.2 Alterung der Anode

Im Zusammenhang mit der SEI können einige Alterungsmechanismen der Anode beobachtet werden. So können sich z. B. aus der Kathode gelöste Übergangsmetallionen auf der Anode ablagern, wodurch das SEI-Wachstum beschleunigt wird [165]. Durch hohe Lade- bzw. Entladeraten kommt es zur Rissbildung der SEI oder sogar der Aktivmaterialpartikel, was zur Bildung neuer Oberfläche und damit neuer SEI führt. Lithiumverlust auf der Anodenseite (LLI) sorgt für ein Ungleichgewicht der Elektroden relativ zueinander (stöchiometrischer Drift), was zu einer übermäßigen Delithiierung und einer beschleunigten Alterung der Kathode bei hohen Ladezuständen führen kann [151]. Geplatetes Lithium kann zusätzliche Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten eingehen, wobei zusätzliche SEI auf dem geplateten Lithium gebildet wird [166]. Lithium-Plating ist eine

Nebenreaktion, bei der sich metallisches Li auf der Oberfläche der Anode bildet, anstatt sich in diese einzulagern. Dies kann entweder dadurch verursacht werden, dass die Anode bereits vollständig lithiiert ist, wodurch das überschüssige Lithium nirgendwo anders hin kann (thermodynamisches Plating) oder, dass zu schnell geladen wurde, wodurch das hohe Elektrolytpotential die Geschwindigkeit der Nebenreaktion relativ zur Hauptinterkalationsreaktion erhöht (kinetisches Plating) [167, 168]. Selbst bei mäßigen Ladegeschwindigkeiten verlangsamen niedrige Temperaturen die Hauptinterkalationsreaktion dahingehend, dass Plating auftreten kann [169]. Plating ist teilweise reversibel (solange es nicht durch weitere SEI-Bildung elektrisch isoliert ist) und kann bis zu einem gewissen Maße rückgängig gemacht werden (sog. „Stripping“) [168].

Im Zusammenhang mit Silizium werden viele Alterungseffekte noch verstärkt. Die bereits angesprochene Volumenänderung während dem (De-)Lithieren führt zu mechanischen Spannungen im Partikel und es kann zum Partikelbruch kommen [170]. Auf Elektrodenoberfläche kann dies zu Rissbildung der Elektrodenbeschichtung oder Delaminierung ebendieser führen, selbst bei geringen Mengen an Silizium [15, 171]. Dies wiederum führt zu einer eingeschränkten Lebensdauer der Zelle [15, 172]. Beim Delithieren der Anode verringert sich das Siliziumvolumen, wobei der elektrische Kontakt zwischen den Partikeln teilweise verloren geht und Li^+ -Ionen in der Si-Matrix eingeschlossen werden können, was zu höheren Übergangswiderständen und Kapazitätsverlust führt [173]. Zellformate mit stabilen Zellgehäusen wie z. B. Hardcase- oder Rundzellen, welche die Volumenänderung während dem (De-)Lithieren einschränken, zeigen eine bessere Performance und geringere Kapazitätsverluste, da durch den aufgebrachten Druck auf den Elektrodenstapel bzw. Wickel die Li^+ -Ionen in der Si-Matrix gehalten werden [174]. Auch bildet sich auf der Oberfläche von Si-Partikeln (ebenfalls Gr/Si-Kompositen) keine stabile SEI, sondern es findet ein dynamisches Aufbrechen und Neubilden auf Grund der Volumenänderung der Partikel statt [172]. Risse in der SEI bzw. den Partikeln selbst setzen neue elektrodenleitende Oberflächen für Nebenreaktionen des Elektrolyten frei [83, 175]. Je geringer der Partikeldurchmesser, desto größer ist die Oberfläche für SEI-Bildung und damit der irreversible Kapazitätsverlust [176]. Die Alterungsmechanismen für Si-haltige Anoden sind in Abbildung 2.6 dargestellt.

Auch der Spannungsbereich, in welchem die Elektrode betrieben wird, spielt eine entscheidende Rolle. Wenn Zellen oberhalb von 50 mV zyklisiert werden und somit nicht in den Potentialbereich von $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ kommen, zeigen diese eine deutlich bessere Zyklenstabilität [26, 177]. Der Einfluss von $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ ist aktuell noch nicht vollständig

verstanden, allerdings sind Zusammenhänge mit Partikelbruch an den Phasengrenzen und mit dem FEC im Elektrolyten nachgewiesen [26, 178, 179]. Auch bei SiO_x treten die zuvor beschriebenen Alterungseffekte auf [180]. Im Gegensatz zu Graphit werden für die auf den Si-Partikeln gebildete SEI nicht nur die Elektrolytkomponenten, sondern auch das Aktivmaterial selbst abgebaut, was zum Verlust von Aktivmaterial führt und somit den Kapazitätsverlust beschleunigt [76, 181, 182]. Auch sind die gebildeten Silikate (v. a. Li_4SiO_4) teilweise im Elektrolyten löslich [76].

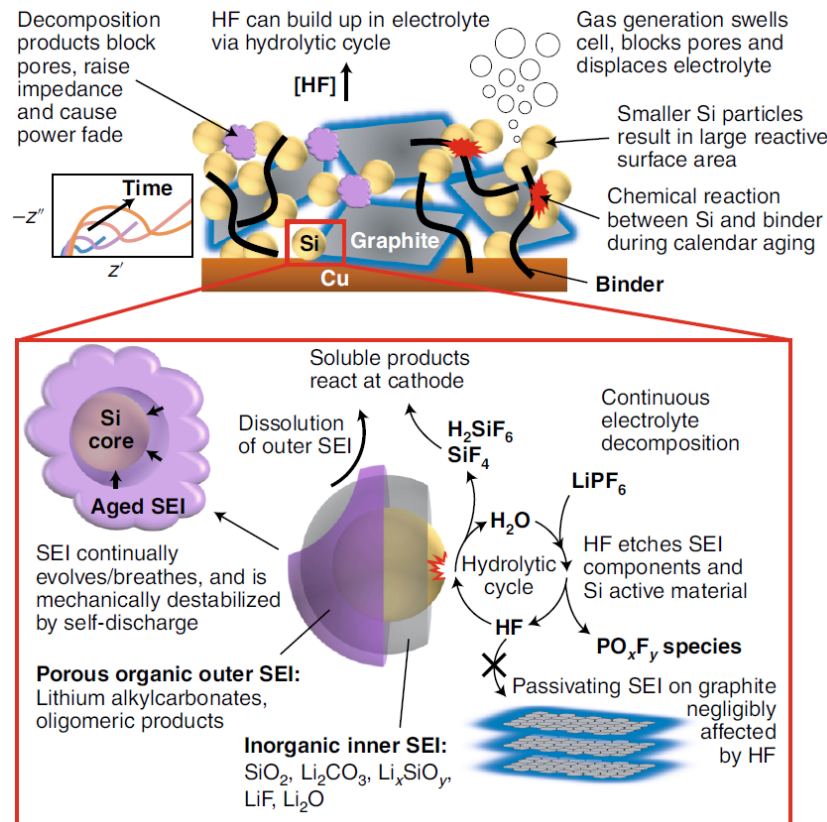


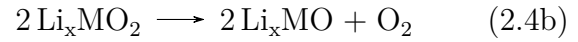
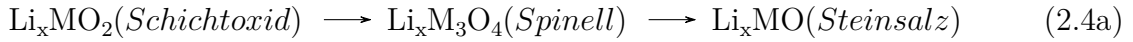
Abbildung 2.6: Alterungsmechanismen von Si-haltigen Zellen auf Grund von Si- und SEI-Reaktivität. Mit Genehmigung entnommen aus [181].

2.7.3 Alterung der Kathode

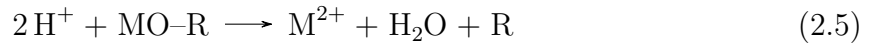
Die Kathodenalterung ist stark von den verwendeten Aktivmaterialien abhängig [183]. Da in dieser Arbeit ausschließlich Schichtoxide in Form von NMC und NCA als Kathodenmaterialien verwendet werden, wird auch hauptsächlich auf die Alterung von diesen eingegangen. Wie bereits in Abschnitt 2.3 gezeigt, besitzen diese derzeit die höchsten

erreichbaren Energiedichten und sind deshalb hauptsächlich in aktuellen Anwendungen zu finden [150]. Ebenfalls in Abschnitt 2.3 gezeigt, besitzt jedes verwendete Übergangsmetall besondere Eigenschaften und spielt damit eine entscheidende Rolle bei der Kathodenalterung. Auf die Hauptalterungsmechanismen soll im Folgenden eingegangen werden.

Als erster Alterungsmechanismus soll die Phasenänderung genauer betrachtet werden. Dabei werden delithiierte Schichtoxide wie NMC, welche hauptsächlich aus Übergangsmetalloxiden bestehen, in ungeordnete Spinell- oder Steinsalzphasen zersetzt, was zu einer Passivierungsschicht an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel und zur Freisetzung von Sauerstoff nach Gleichung 2.4a und Gleichung 2.4b führt, welche weiter durch Reaktion mit dem Elektrolyten zur Bildung von O_2 und anderen gasförmigen Produkten führen kann [184].



Je weiter das Aktivmaterial delithiiert ist, desto thermodynamisch günstiger ist die Bildung von Spinell- und Steinsalzphasen [185]. Auch der Gittersauerstoff kann oxidiert werden, was zur Alterung führt. Dabei findet eine elektrochemische Oxidation von Sauerstoff-Anionen im Kristallgitter statt, was zur Auflösung von Übergangsmetall-Ionen und zur Bildung von Steinsalzphasen führt [186]. Auch Elektrolytzersetzung und -Verlust spielt im Zusammenhang mit der Kathodenalterung eine große Rolle. Bei hohen Oxidationsstufen ist Nickel instabil und reagiert bei Kontakt mit dem Elektrolyten. Dies führt zur Lösung von Ni^{2+} im Elektrolyten, was wiederum zur Bildung von Oberflächenfilmen auf Anode und Kathode führt, d. h. Elektrolytverlust [184, 185]. Ein Problem stellen auch die ähnlichen Ionenradien von Li^+ - und Ni^{2+} -Ionen dar, durch welche es zu einem Gitterplatzwechsel im Kristallgitter kommen kann, welcher zu Fehlordnungen führt. Durch den Stellentausch wird die Li^+ -Diffusion auf Grund reduzierter Zwischengitterplätze verlangsamt, was zu erhöhter Impedanz bzw. einem Innenwiderstandsanstieg führt [187]. Bei Vorhandensein von kleinsten Spuren an Feuchtigkeit können die verwendeten fluoridhaltigen organischen Elektrolyte mit dieser reagieren, was zur Bildung von Säuren wie z. B. HF führt [152, 188]. Durch Reaktion der Säure mit dem Kathodenmaterial können Übergangsmetalle aus ebendiesem nach Gleichung 2.5 gelöst werden [188].



Die zum Säureangriff benötigten H^+ -Ionen entstammen entweder dem Lösemittel oder werden nach Gleichung 2.6a bis Gleichung 2.6c durch Leitsalzzersetzung hervorgerufen.



Ein weiterer Hauptalterungsmechanismus der Kathode ist die sog. CEI-Bildung (cathode electrolyte interphase) oder auch analog zur SEI auf der Anode p-SEI (*c* steht hierbei für cathode bzw. *p* für positive) genannt [150]. Durch Auflösung von Übergangsmetallionen (z. B. $\text{M} = \text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) durch oben beschriebene Vorgänge bilden sich dünne Oberflächenfilme auf der Kathode. Die gelösten Übergangsmetallionen reagieren mit dem Elektrolyten zu MF_2 -Verbindungen und Oxidationsprodukten nach Gleichung 2.7, welche sich auf der Kathodenoberfläche anlagern [188, 189].



Wie auch auf der Anode, findet die CEI-Bildung der Kathode normalerweise in den ersten Zyklen statt. Zusätzliche CEI kann sich darüber hinaus bilden, wenn die zuvor abgeschiedene CEI instabil ist und aufbricht [190]. Auch die CEI-Bildung ist stark von der Zusammensetzung des verwendeten Elektrolyten abhängig und trägt zu Elektrolytzersetzung und damit -Verlust bei. Neben Übergangsmetallfluoriden sind auch Übergangsmetallcarbonate und geringe Mengen an Hydroxiden und ggf. Wasser die Bestandteile der CEI [188–190]. Die oben vorgestellten Alterungsmechanismen führen alle zum Verlust von Aktivmaterial (LAM) und einer Erhöhung der Zellimpedanz. Die Bildung von Spinell- und Steinsalzphasen an der Elektrodenoberfläche reduziert sowohl die Menge an aktivem Material für die Zyklierung und erhöht die Zellimpedanz auf Grund verringerter Kinetik [150].

Ein weiterer Alterungsmechanismus im Zusammenhang mit der Kathodenalterung stellt die Gasbildung dar. Dieses wird während der Elektrolytzersetzung oder Phasenänderung freigesetzt. Während der Formierung ist die freigesetzte O₂-Menge am größten und nimmt im weiteren Verlauf der Zyklisierung ab, da der Sauerstoff hauptsächlich oberflächennahen Regionen entstammt [184, 191]. Am weiteren Beispiel von EC kann die Reaktion nach Gleichung 2.8 beschrieben werden.



Die in Abschnitt 2.7 beschriebenen Alterungsvorgänge müssen allesamt im Zusammenspiel aus Anode, Kathode und Elektrolyt betrachtet werden. Kapazitätsverlust, Impedanzerhöhung und die Erhöhung der Konzentration von Übergangsmetallionen auf der Anode (z. B. durch Partikelrisse und Elektrolytzersetzung an neuer Oberfläche verbunden mit den zuvor beschriebenen Alterungsvorgängen) sind bis zu einem gewissen Grad von der Geschwindigkeit der Übergangsmetallionenauflösung auf der Kathode getrieben [192]. Ebenfalls kann eine Verblockung von Separatorporen stattfinden, was zu beschleunigter Alterung führt [193]. Alle diese Wechselwirkungen sind schematisch auch in Abbildung 2.5 dargestellt.

3 Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Elektroden und Zellen unterschiedlicher Formate vorgestellt. Darüber hinaus werden die angewandten Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden eingeführt. Sowohl die elektrochemischen, chemischen als auch die physikalischen Messungen und Messverfahren werden detailliert vorgestellt. Am Ende dieses Kapitels werden die chemisch-physikalischen Analysemethoden gezeigt und beschrieben und deren Verwendung und Wichtigkeit für die in den Folgekapiteln gezeigten Untersuchungen erläutert.

3.1 Elektrodenherstellung

Die Anoden für die in Kapitel 4 in Abschnitt 4.1 vorgestellten Untersuchungen wurden allesamt selbst hergestellt. Dadurch ist es möglich, gezielt nur einen Parameter zu variieren, während alle anderen gleich bleiben können. Eine Übersicht der verwendeten Elektroden und deren genauen Parameter findet sich in Tabelle 3.1. Es soll gezielt der Einfluss des Si-Gehalts auf die Alterung untersucht werden. Dazu wurden (soweit möglich, mit den entsprechenden Toleranzen angegeben) alle anderen Elektrodenparameter konstant gehalten.

Die Slurryherstellung erfolgte mit Hilfe eines Speed-Mixers im Labormaßstab (Thinky ARE 250, Thinky Corporation). Dazu wurden die Ausgangsmaterialien Graphit (GR, MAG-HE3, Hitachi Chemical Co., Ltd.), Silizium-Komposit-Oxid (SiO_x , DMSO80, Daejoo Electronic Materials Co., Ltd.), Leitruß (CB, Super C65, Imerys Graphite & Carbon Switzerland SA) und die Binder Carboxymethylcellulose (CMC, Walocel CRT W2000, DuPont de Nemours, Inc.) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR, BM 451-B, ZEON CORPORATION) mit dem in Tabelle A.1 gezeigten Mischprotokoll zu einer homogenen Slurry verarbeitet. Der Lösemittelanteil wurde jeweils auf $x_{\text{wet}}^{\text{Lösemittel}} = 0,444 \text{ kg}_{\text{Lösemittel}} \text{ kg}_{\text{Total}}^{-1}$

eingestellt. Pro Beschichtung wurden 5 mL Slurry mit Hilfe eine Spritze auf den Beginn der Cu-Ableiterfolie (Litarion GmbH, 12 μm Dicke) aufgegeben und durch eine Rakel (ZUA 2000.100, Zehntner GmbH) mit Hilfe eines Rakeltisches (Coatmaster 510, Erichsen GmbH & Co. KG) mit einer Geschwindigkeit von 10 mm s^{-1} zu einem dünnen Elektrodenfilm beschichtet. Der Rakelspalt wurde dabei so angepasst, dass die getrocknete Elektrode eine einseitige Dichte von $1,35 \text{ g cm}^{-3} \pm 5\%$ und eine einseitige Flächenkapazität von $3,50 \text{ mAh cm}^{-2} \pm 3\%$ aufwies. Auf die genaue Bestimmung dieser Parameter wird in Unterabschnitt 3.5.2 eingegangen. Die Elektroden wurden bei 40°C zunächst für 30 min auf dem Rakeltisch getrocknet und dann für weitere 2 h bei 60°C im Trockenschrank (UF260plus, Memmert GmbH + Co. KG) nachgetrocknet. Mit Hilfe eines Kalanders (SUMET CA9/250-200, Sumet Systems GmbH) wurden die Elektroden auf eine Porosität von $38\% \pm 5\%$ verdichtet. Vor dem Zellbau wurden die Elektroden über Nacht in der Gloveboxschleuse unter Vakuum bei 100°C nachgetrocknet, um sicherzustellen, dass die Elektroden keine Restfeuchtigkeit mehr aufweisen.

Als positive Elektroden (d. h. Kathoden) wurden kommerziell erhältliche der Firma SK INNOVATION CO., LTD. verwendet. Die genaue Zusammensetzung ist ebenfalls in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung und Parameter der verwendeten Elektroden. Mittelwert aus mindestens jeweils drei ein- und doppelseitig beschichteten Elektroden. Pro Elektrode jeweils mindestens sechs Messpunkte.

Bezeichnung	<i>Anode</i>										
	Gr	SiO _x	CMC	SBR	CB	Dicke _{einseitig}	Beladung	Kapazität	Dichte	Porosität	
	%					μm	mg cm^{-2}	mAh cm^{-2}	g cm^{-3}	%	
0	94	0	2	2	2	76	10,34	3,52	1,34	39,42	
2,5	91,5	2,5	2	2	2	68	9,35	3,45	1,32	40,13	
5	89	5	2	2	2	63	8,96	3,51	1,37	37,80	
7,5	86,5	7,5	2	2	2	60	8,23	3,47	1,36	38,29	
10	84	10	2	2	2	56	7,87	3,49	1,38	37,37	
NMC622	<i>Kathode</i>										
	NMC	PVDF	CB				Dicke _{einseitig}	Beladung	Kapazität	Dichte	Porosität
	%			μm	mg cm^{-2}	mAh cm^{-2}	g cm^{-3}	%			
	95	2	3				74	22,1	3,60	3,0	29,0

3.2 Verwendete Zellen

In diesem Kapitel werden die für die Untersuchungen in Kapitel 4 eingesetzten Zellen genauer vorgestellt. Für die Untersuchungen auf Knopfzell-Ebene (Halb- und Vollzellen,

siehe Unterabschnitt 3.2.1) und Pouchzell-Ebene (Unterabschnitt 3.2.2) wurden die in Abschnitt 3.1 beschriebenen Elektroden verwendet. Darüber hinaus wurden kommerzielle Rundzellen untersucht, welche in Unterabschnitt 3.2.3 genauer vorgestellt werden. Alle selbst hergestellten Zellen für diese Arbeit wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox (GS Glovebox Systemtechnik GmbH, $\text{H}_2\text{O} < 0,1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$) assembliert. Als Elektrolyt wurde, wenn nicht anders angegeben, eine Mischung aus 1 M LiPF_6 in EC/DEC (50:50 v/v) (Sigma-Aldrich) mit 5 m-% FEC (99 %, Sigma-Aldrich) verwendet.

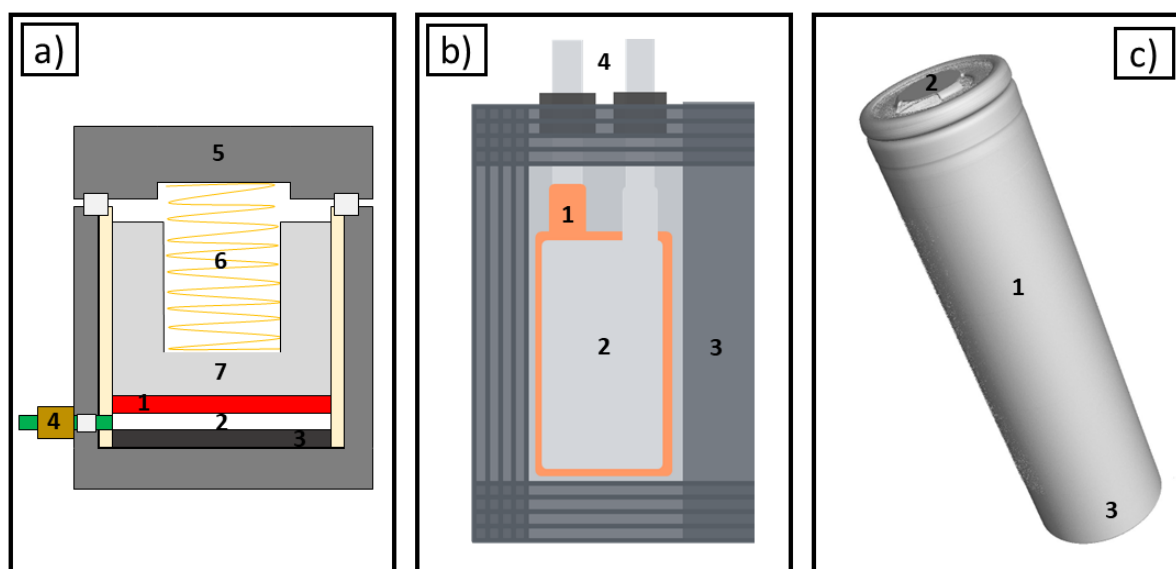


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Zelltypen. a) EL-Cell vom Typ ECC-Ref. (1) Arbeitselektrode (2) Separator (3) Gegenelektrode (4) Referenzelektrode (5) Gehäuse (6) Feder (7) Stempel. b) Kleinpouchzelle. (1) Anode inkl. Ableiter (2) Kathode inkl. Ableiter (3) Pouch-Folie (4) angeschweißte Ableitertabs. c) Rundzelle im Format 18650. (1) Zellgehäuse mit innenliegendem Elektrodenwickel (2) Top-cap (Pluspol) (3) Minuspol (Gehäuse).

3.2.1 Labor-Testzellen

Für Untersuchungen auf Halbzell-Ebene (d. h. Anode bzw. Kathode gegen Li/Li^+) aber auch Untersuchungen in Vollzellkonfiguration mit Referenzelektrode wurden ECC-Std. bzw. ECC-Ref. Testzellen der Firma EL-Cell GmbH verwendet. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.1 a) gezeigt. In beiden Zelltypen kommen Elektroden mit einem Durchmesser von 18 mm zum Einsatz, welche mit einem Spezialtool (EL-Cut von EL-Cell GmbH) ausgestanzt wurden. Für die Halbzell-Messungen wurde reine Lithium-

folie (18 mm × 0,3 mm, Sigma Aldrich) als Gegenelektrode verwendet. Die verwendete Elektrolytmenge betrug jeweils 500 µL pro Zelle.

3.2.2 Kleinpouchzellen

Für Alterungsuntersuchungen und um eine größere Probenfläche und Probenmenge für spätere Post-mortem-Untersuchungen zu erhalten, wurden aus den o. g. Elektroden mehrlagige Pouchzellen mit einer Kathodenfläche von 4,0 × 2,2 cm und Anodenfläche von 4,1 × 2,3 cm aufgebaut. Die einzelnen Prozessschritte sind in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.



Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Prozessschritte zur Herstellung der verwendeten Pouchzellen.

Die Prozessschritte der Elektrodenfertigung wurden bereits in Abschnitt 3.1 genau beschrieben. Aus diesen Elektroden wurden ebenfalls die in dieser Arbeit verwendeten Pouchzellen aufgebaut. Dazu wurden die Elektroden ausgestanzt und mit Hilfe einer in-house-optimierten semi-automatischen Stapelvorrichtung (TOB-M-DP-200, Xiamen TOB New Energy Technology Co., Ltd.) im Z-Folding mit Celgard C08/EQ20S2HJ als Separator (Celgard LLC.) von der Rolle gestapelt. Dieser besteht aus einem 14 µm dicken PP/PE/PP-Trägerfilm, welcher beidseitig mit 3 µm Keramik (Al₂O₃) beschichtet ist. Dabei wurden für die äußeren Anoden jeweils einseitig beschichtete Elektroden verwendet und für alle innenliegenden Elektroden doppelseitig beschichtete Kathoden oder Anoden.

Anschließend wurden die Ableitertabs (Kathodentabs FS143-0027-001, Anodentabs FS143-0027-002, Sumitomo Electric Industries, Ltd.) mit Hilfe eines Ultraschall-Schweißgeräts (C35-B, Schunk Sonosystems GmbH) angeschweißt. Der Elektrodenstapel wurde in 150 µm dicke Pouchfolie (Z57355551, Südpack Verpackungen GmbH & Co. KG) eingebracht und an drei Seiten versiegelt (HSG 250, Willi Kopp e.K. Verpackungssysteme). Die offenen Zellen wurde in der Gloveboxschleuse noch einmal für 4 h bei 100 °C in Vakuum ausgeheizt. Pro Zelle wurden mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette 1,5 mL Elektrolyt eingefüllt. Mit Hilfe eines automatischen Vakuumsiegelgerätes (TOB-YF200-JZ, Xiamen TOB New Energy Technology Co., Ltd.) mit integrierter Elektrolytdiffusionskammer wurde zunächst nach dem in Tabelle A.4 angegebenen Protokoll die Elektrolytbenetzung der Elektroden gewährleistet und anschließend die Endsiegelung unter Vakuum durchgeführt.

Die Zellen wurden daraufhin in der Glovebox an ein Basytec CTS (Basytec GmbH) angeschlossen, mit 0,1 MPa verspannt und nach dem in Tabelle A.5 angegebenen Protokoll formiert. Nach der Formierung wurde die Gastasche abgeschnitten und die Endsiegelung durchgeführt. Die Zellen wurden auf 30% SOC geladen und aus der Glovebox ausgeschleust. Für die weitere Verwendung wurden die Zellen mit dem zu verwendeten Druck mit Hilfe zweier Spannplatten verspannt und in einem Klimaschrank (VC³ 7034/S, Weiss Technik GmbH) an ein Basytec CTS Lab XL (Basytec GmbH) angeschlossen. Vor dem Teststart wurden die Zellen im vollen Spannungsbereich nach Tabelle A.8 aktiviert und homogenisiert.

3.2.3 Kommerzielle Rundzellen

Für diese Arbeit wurden außerdem kommerzielle Rundzellen im Format 18650 untersucht. Eine der untersuchten Zellen ist in Abbildung 3.1 c) stellvertretend dargestellt. Insgesamt wurden vier verschiedene Zellen von drei Herstellern untersucht. Die Zellen wurden so ausgesucht, dass sie sehr vergleichbare Eigenschaften bzw. Zellparameter besitzen. Dazu zählen eine annähernd gleiche Kapazität, dasselbe Zellformat und jeweils eine nickelreiche (mit annähernd gleichen Anteilen) NCA-Kathode. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Anode, genauer im Siliziumgehalt und verwendeten Si-Material. Drei Zellen besitzen einen Center-Pin, eine nicht – diese weist einen Hohlraum im Wickelkern auf.

Auf die detaillierte Analyse der Zellbestandteile und deren Zusammensetzung wird in Tabelle 4.3 im Ergebnisteil (Unterabschnitt 4.3.1) eingegangen. In Tabelle 3.2 soll zunächst ein Überblick über die verwendeten Zellen gegeben werden. Im Folgenden

werden die Zellen aus Gründen der Übersichtlichkeit analog ihres Herstellerkürzels abgekürzt. Panasonic NCR18650 BL bzw. GA sollen als „BL“ bzw. „GA“ bezeichnet werden, Samsung INR18650 30Q als „30Q“ und Sony US18650 VTC6 wird mit „VTC6“ abgekürzt.

Tabelle 3.2: Für die Untersuchungen in Abschnitt 4.3 verwendete Rundzellen. Angaben jeweils aus den Datenblättern der Hersteller entnommen [194–197].

		Panasonic NCR18650 BL	Panasonic NCR18650 GA	Samsung INR18650 30Q	Sony US18650 VTC6
Nennkapazität	<i>Ah</i>	3,2	3,3	3,0	3,0
Obere Abschaltspannung	<i>V</i>	4,2	4,2	4,2	4,2
Untere Abschaltspannung	<i>V</i>	2,5	2,5	2,5	2,5
Maximaler Ladestrom	<i>A</i>	1,625	1,375	4	5
Maximaler Entladestrom	<i>A</i>	6,7	8	15	15
Durchmesser	<i>mm</i>	max. 18,25	max. 18,5	18,33 ± 0,07	18,35 +0,15 -0,20
Maximale Masse	<i>g</i>	47,5	48,0	45,6	48,1

3.3 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden

Zur elektrochemischen Charakterisierung und Untersuchung des Alterungsverhaltens der untersuchten Zellen bzw. deren Einzelbestandteilen wurden unterschiedlichste Charakterisierungsmethoden verwendet. In diese soll im Folgenden kurz eingeführt werden. Für detaillierte Informationen wird im jeweiligen Unterkapitel auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen. Zunächst sollen noch die wichtigsten Batterie- bzw. Zellkenngrößen eingeführt werden.

Zellspannung

Die Vollzellspannung der Batteriezelle U_{Zelle} resultiert aus der Spannungsdifferenz der jeweiligen Halbzellspannungen U_{Anode} und $U_{Kathode}$ und berechnet sich zu $U_{Zelle} = U_{Kathode} - U_{Anode}$ [V].

Ladezustand

Der Ladezustand (engl. state of charge, SOC) einer Batteriezelle wird als bei definierten Bedingungen entnehmbare Ladung $Q_{Aktuell}$ im Verhältnis zur Gesamtkapazität der Zelle Q_{Zelle} definiert. Die entnehmbare Ladung ist abhängig vom verwendeten Spannungsfenster und der Stromstärke. $SOC = Q_{Aktuell} * (Q_{Zelle})^{-1} * 100$ [%].

Gesundheitszustand

Der Gesundheitszustand (engl. state of health, SOH) einer Batteriezelle wird als das

Verhältnis aus verfügbarer Nennkapazität $Q_{Zelle,Aktuell}$ mit derer im Neuzustand $Q_{Zelle,Neu}$ definiert. $SOH = Q_{Zelle,Aktuell} * (Q_{Zelle,Neu})^{-1}$. Im Neuzustand beträgt der $SOH = 100\%$. Als Ende der Lebensdauer einer Batteriezelle wird oft der SOH bei 80% herangezogen [54].

Coulomb-Wirkungsgrad

Als Coulomb-Wirkungsgrad (engl. coulombic efficiency, CE) wird das Verhältnis der während eines Ladevorgangs aufgenommenen Ladung $Q_{Ladevorgang}$ und der während des darauffolgenden Entladevorgangs abgegebenen Ladung $Q_{Entladevorgang}$ bezeichnet. $CE = Q_{Ladevorgang} * (Q_{Entladevorgang})^{-1} [\%]$.

C-Rate

Um den verwendeten Strom in Relation mit der Zellkapazität zu setzen und die Lade- bzw. Entladegeschwindigkeit über unterschiedliche Zellformate vergleichbar darstellen zu können, wird die sog. C-Rate verwendet. $C = I * (Q_{Zelle})^{-1} [h^{-1}]$.

3.3.1 Zyklische Alterung

Für Langzeit-Alterungsuntersuchungen werden die Batteriezellen im untersuchten Spannungsfenster mit unterschiedlichen Strömen geladen und entladen und dabei der Kapazitätsverlust und die Effizienz in den untersuchten Zyklen gemessen. Zunächst werden alle selbstgebauten neuen Zellen formiert, um eine stabile SEI auszubilden und einen vergleichbaren Ausgangszustand für die weiteren Untersuchungen aufzuweisen. Wenn nicht anders angegeben, so werden alle Anoden-Halbzellen (Anode gegen Li/Li^+) in dieser Arbeit im Spannungsbereich von $0,005-1,5\text{ V}$ betrieben, alle Kathoden-Halbzellen (Kathode gegen Li/Li^+) von $2,5-4,3\text{ V}$ und alle Vollzellen im Bereich von $2,5-4,2\text{ V}$. Auf eingeschränkte Spannungsfenster wird an den entsprechenden Stellen hingewiesen. Die Formierungsprotokolle und genauen Alterungsprotokolle sind in Abschnitt A.4 und Abschnitt A.5 angegeben. In den jeweiligen Kapiteln werden die verwendeten Prüfpläne noch einmal ausführlich vorgestellt.

Je nach verwendetem Spannungsbereich altern Li-Ionen-Zellen schneller oder langsamer. Grundsätzlich wirken sich hohe Ladegeschwindigkeiten, ein großer gezykelter Spannungsbereich, hohe Kathodenspannungen und niedrige Anodenspannungen negativ auf die Lebensdauer von Li-Ionen-Zellen aus [11, 43, 198]. Der Einfluss des Spannungsfensters auf die Alterung der unterschiedlichen Elektrodenbestandteile kann dann gezielt

durch in-operando/in-situ und Post-mortem-Analysen untersucht werden, wie in Unterabschnitt 4.1.2 ausführlich gezeigt.

3.3.2 Innenwiderstandsbestimmung

Neben dem Kapazitätsverlust ist auch der Innenwiderstandsanstieg über die Lebensdauer ein wichtiger Indikator für die Alterung von Li-Ionen-Zellen, da sich dadurch die Elektrodenprozesse verschlechtern und die Li-Diffusionsgeschwindigkeit sinkt [199]. Dieser ist zusätzlich SOC-abhängig und wird deshalb in der vorliegenden Arbeit mit einem sog. Referenz-Power-Test (RPT) im Verlauf der Alterung untersucht. Bei definierten Lade- bzw. Entladezuständen werden Pulsströme mit einer konstanten Zeit aufgegeben. Je nach Zellformat wurden in dieser Arbeit unterschiedlich viele Pulse und diese dabei mit jeweils verschiedenen C-Raten durchgeführt. Die dazu verwendeten Prüfpläne sind in Abschnitt A.6 zu finden.

Direkt beim Aufbringen des Entlade-Pulses findet ein senkrechter Spannungsabfall der Spannungskurve der Zelle statt (ΔV_1). Dieser senkrechte Spannungsabfall wird als Ohmscher Widerstand R_{Ohm} der Zelle bezeichnet. Die darauffolgende Spannungsänderung ΔV_2 (im Bereich von Millisekunden bis einigen Sekunden) wird durch den Ladungstransfer (engl. charge transfer, CT) R_{CT} und den Polarisationswiderstand R_{P} hervorgerufen. Auf Grund der Änderung der Lithium-Oberflächenkonzentration sinkt deshalb die Spannung weiter. Der gemeinsame Spannungsabfall ($\Delta V_1 + \Delta V_2$) bzw. die Addition der auftretenden Widerstände wird deshalb häufig zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Batteriezellen verwendet [199–202]. Falls nicht anders angegeben, wird in dieser Arbeit der Widerstand bei 50 % SOC und nach 10 s betrachtet und verglichen. Dieser berechnet sich nach Gleichung 3.1.

$$R_{10s,50\%SOC} = (U_{10s} - U_{0s}) * I_{Puls}^{-1} \quad (3.1)$$

3.3.3 Differentielle Spannungsanalyse

Ein wichtiges Tool zur Bewertung von Alterungsmechanismen in Li-Ionen Batteriezellen stellt die differentielle Spannungsanalyse (engl. differential voltage analysis, DVA) dar.

Sie wird durch die Ableitung der Spannung nach der Ladungsänderung analog zu Gleichung 3.2 generiert. Durch Konstantstromentladung tritt eine lineare Ladungsänderung auf und Peaks im DV-Kurvenverlauf stellen somit Phasenänderungen während des Ladens bzw. Entladens dar [71, 203]. Für eine ausführlichere Darstellung der Vorgänge, Herleitungen und Hintergründe soll an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen werden [14, 70, 71, 199, 203, 204].

$$dV = dU * (dQ)^{-1} \quad (3.2)$$

In dieser Arbeit wird das Verfahren von Zilberman et al. verwendet um die Kapazitätsbeiträge der verschiedenen Zellenkomponenten bzw. Aktivmaterialien zu beschreiben [14]. Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, zeigten Yao et al., dass Silizium und Graphit in unterschiedlichen Spannungsbereichen delithiiert werden [22]. Um also Alterungseinflüsse auf Anode und Kathode bzw. Graphit-, Silizium- und Kathodenaktivmaterial unterscheiden zu können, kann die DV-Entladekurve in unterschiedliche Abschnitte eingeteilt werden, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Die sichtbaren Peaks variieren dabei je nach verwendeter C-Rate und untersuchten Anoden- bzw. Kathodenaktivmaterialien.

Der erste Peak auf der linken Seite in Abbildung 3.3 bei ca. 0,7 Ah wird, im gezeigten Fall, von der Kathode verursacht. Dieser wird durch die reversible Strukturänderung des NCA in der Kathode hervorgerufen und tritt immer bei derselben Lithium-Konzentration im Kathodenmaterial auf [14, 16, 205, 206]. Der Abstand zwischen dem Beginn der Entladung (0 Ah) und dem K_1 -Peak wird demnach als Kathodenkapazität Q_{Kathode} bezeichnet. Der Haupt-Graphit-Peak (Gr_2) rechts davon stammt von der Anode. Dieser wird durch den Phasenübergang von LiC_6 zu LiC_{12} hervorgerufen [207]. Eine Änderung des Abstands zwischen 0 Ah und Gr_2 kann als Änderung des Elektrodenbalancings zwischen Anode und Kathode auf Grund von z. B. Alterungsvorgängen interpretiert werden und wird deshalb als $Q_{\text{Balancing}}$ bezeichnet. Wenn die Anoden- und Kathodenkapazitäten auf dem gleichen Wert bleiben, dann zeigt eine Änderung von $Q_{\text{Balancing}}$ einen Lithiumverlust, welcher das Betriebsfenster der Zelle beeinflusst [206]. Die nächsten Maxima bis Gr_1 bei ca. 2 Ah stammen ebenfalls vom Graphit. Der Bereich zwischen den beiden markierten Graphit-Peaks, also Q_{Graphit} , entspricht somit der Speicherfähigkeit des Graphits. Der letzte Bereich, welcher in Abbildung 3.3 mit Q_{Silizium} bezeichnet wird und vom markanten, charakteristischen zweiten Silizium-Peak Si_2 bei ca. 2,2 Ah bis zum Ende der Entladekurve reicht, repräsentiert die Speicherfähigkeit des Siliziums in der Anode [15, 22].

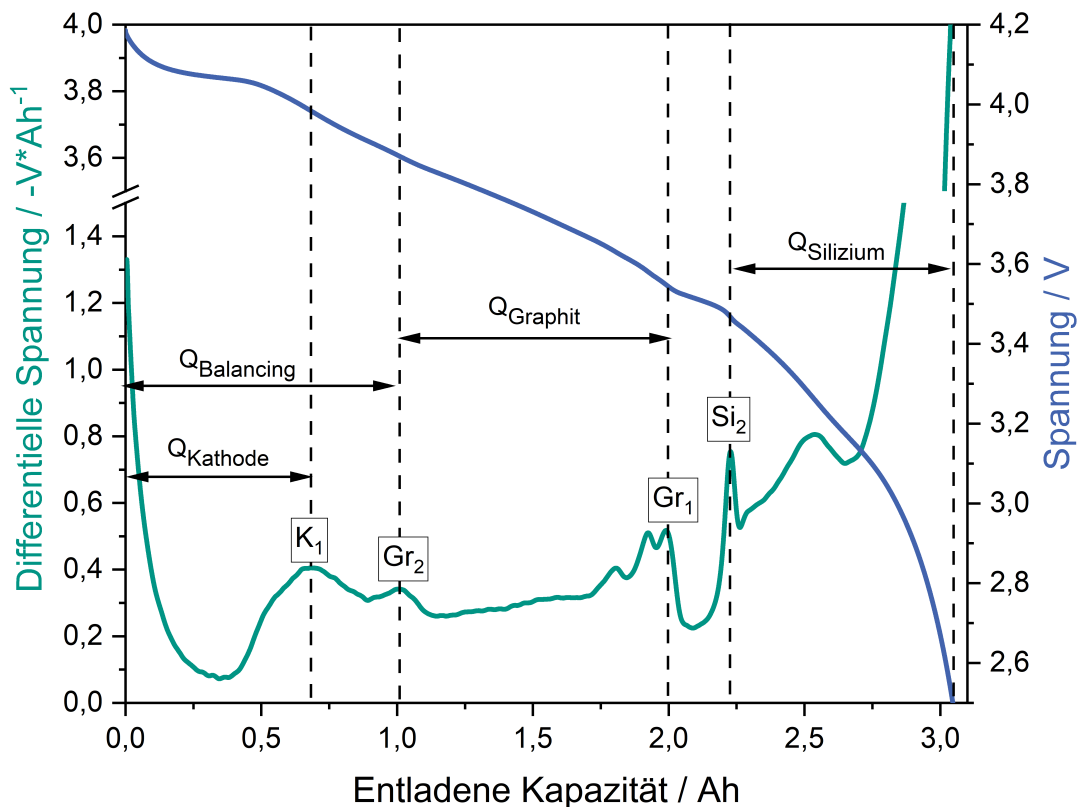


Abbildung 3.3: Spannung und Entlade-DV-Kurve geplotet über Kapazität einer Samsung INR18650 30Q-Zelle im Neuzustand. Die wichtigsten Peaks und Kapazitätsbereiche für die Alterungsuntersuchungen in den weiteren Kapiteln dieser Arbeit sind separat markiert und beschriftet.

3.4 Untersuchung der Dickenänderung auf Zellebene

Ein Hauptaspekt dieser Arbeit befasst sich mit dem Einfluss und der Untersuchung der Dickenänderung von $\text{Si}(\text{O}_x)$ auf die Alterung von Si-haltigen Li-Ionen-Zellen. Mit Hilfe unterschiedlicher Messverfahren auf Vollzell- und Elektroden-ebene können die Einflüsse der jeweiligen Elektroden und deren Aktivmaterialien auf Dickenänderung, Wickelverformung und Alterung studiert werden. Dazu kommt in dieser Arbeit eine Kombination unterschiedlicher Messverfahren zum Einsatz, um ein möglichst vollständiges Bild von der Partikelebene über Elektroden- bis hin zur Vollzellebene generieren zu können. In den folgenden Unterkapiteln werden die verwendeten Messmethoden eingeführt und genauer erläutert.

3.4.1 Computertomographie

Für die Untersuchung der Dickenänderungen, aber vor allem der Wickelverformung während der zyklischen Alterung kommerzieller Rundzellen, wurde die Computertomographie verwendet. Mit Hilfe dieser kann ein vollständiges, dreidimensionales Bild von der Zelle und ihrem Inneren generiert werden. Die zu untersuchende Probe befindet sich auf einem Tisch, der sich um mindestens 180° drehen kann und von Röntgenstrahlen durchstrahlt wird. Beim Passieren der Probe werden die Röntgenstrahlen teilweise absorbiert. Die übertragenen Röntgenstrahlen werden in sichtbares Licht umgewandelt und können mit Hilfe eines CCD- oder CMOS-Detektors abgebildet werden [208]. Das Bild, welches bei einem festen Winkel des Rotationstischs aufgenommen wird, wird als sog. Projektionsbild bezeichnet, welches Informationen über die Gesamtabsorption der Probe in dieser bestimmten Ausrichtung liefert. Die Probe wird gedreht und bei jedem Bruchteil eines Grads wird ein neues Projektionsbild aufgenommen. Dieser Satz von Projektionen wird mit Hilfe eines tomographischen Rekonstruktionsalgorithmus in ein sog. Tomogramm rekonstruiert. So entsteht ein virtueller Schnitt durch die Probe, welcher die Schwächungsdaten für jeden Punkt im abgebildeten 3D-Raum enthält [208]. Da die Absorptionskoeffizienten für jedes Material der Probe und der gewählten Energie unterschiedlich sind (z. B. die Graphitpartikel, NMC-Partikel, Cu-Folie, Al-Folie, mit Elektrolyt gefüllte Porenraum etc.), ist die innere Struktur der Probe daher sichtbar [209].

Für alle vorgestellten Messungen in dieser Arbeit, wurde ein Nanotom|m (phoenix|X-ray Systems + Services GmbH) verwendet. Der genutzte Detektor besteht aus 3072×2400 Pixeln. Die Röntgenenergie wurde auf 155 kV und die Stromstärke auf $190 \mu\text{A}$ eingestellt. Für jeden Datensatz wurden mindestens 1500 Projektionen abgebildet. Zur Vorfilterung der Daten wurde eine Kombination aus 0,5 mm Kupfer und 0,1 mm Aluminium verwendet. Daraus resultierte eine Voxelgröße von maximal $12 \mu\text{m}$ für die Abbildung der Zellen. Zur Analyse und Visualisierung der Daten wurden die Softwares VG Studio MAX und myVGL der Firma Volume Graphics GmbH verwendet. Für jede Zelle wurde jedes CT-Bild an drei festen Positionen in y-Richtung der Zelle ausgewertet. Die Messpositionen wurden mit verschiedenen Koordinatensystemen in der Software myVGL bestimmt. Außerdem wurden feste Abstände von den Messpositionen zur Ober- und Unterseite der Jelly-Roll definiert. Diese drei Positionen sind 6 mm zur Oberkante der Zelle (das ist 1 mm zum oberen Ende der Jelly-Roll), im Folgenden als Position „Oben“ bezeichnet, die exakte Mitte der Jelly-Roll (jeweils 29,5 mm bis zu den Enden des Zellwickels, Position „Mitte“) und 2,4 mm zum Boden der Zelle (das ist 1 mm bis zum unteren Ende der Jelly-Roll,

Position „Unten“). Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können ist es wichtig, dass während der Alterung exakt dieselbe Position gemessen und verglichen wird. An jeder Position über der Höhe wurden acht Dicken (Durchmesser der Zelle) über das „Distance“-Instrument der myVGL-Software gemessen. Die Messpositionen sind in Abbildung 3.4 a)–c) dargestellt. Für die Analyse des Freiraums im Wickelkern der Zellen wurde die „Measure“-Funktion der Software ImageJ verwendet. Die Zellen wurden vor jeder CT-Messung auf 100 % SOC geladen.

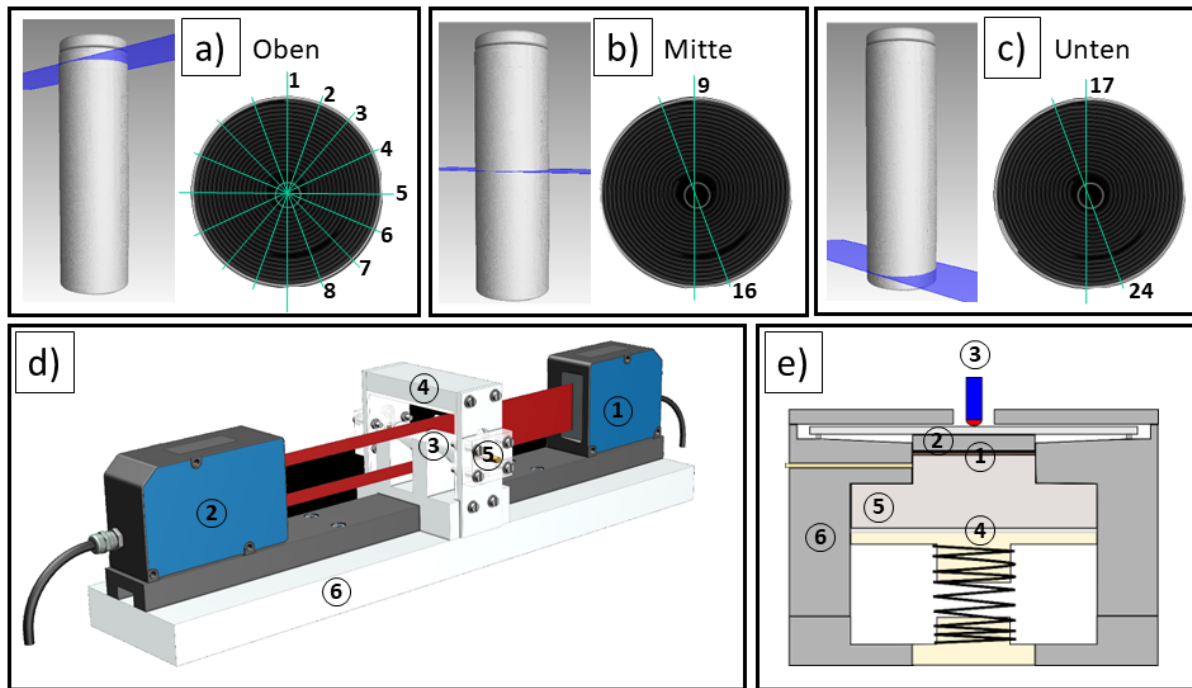


Abbildung 3.4: a)–c) Darstellung, Schnittbilder und Positionen, an denen die CT-Scans ausgewertet wurden. a) Obere b) mittlere c) untere Schnittposition mit entsprechend nummerierten Messpunkten. An jeder Position wurden acht Dicken (Durchmesser der Zelle) gemessen. d) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur in-operando-Dickenmessung der untersuchten Rundzellen mit einem optischen Lichtbandmikrometer (LBM). (1) LED-Lichtquelle (2) CCD-Kamera (3) Messobjekt (hier: untersuchte zylindrische Rundzelle im Format 18650) (4) Zellohalter (5) Zellkontaktierung (Kontaktstifte) (6) Grundplatte und Montageschiene. e) Schematische Darstellung des verwendeten Dilatometers. (1) Arbeitselektrode (2) Abstandhalter und Membran (3) Messsensor (4) Gegenelektrode (hier: Lithium-Metall) (5) T-Fritte und (6) Zellgehäuse.

3.4.2 Lichtbandmikrometer

Abbildung 3.4 d) zeigt den Messaufbau für die in-operando Expansionsmessungen mit Hilfe eines in-house konstruierten und gefertigten optischen Lichtbandmikrometers. Ähnliche Aufbauten wurden kürzlich in der Literatur von Hemmerling et al. beschrieben [42]. Der Aufbau besteht aus einem optischen Mikrometer (optoCONTROL 2600, Micro-Epsilon Messtechnik GmbH & Co. KG, (1) & (2)) montiert auf einer Grundplatte (6). Die untersuchte Zelle (3) wird mit einem Zellhalter (4) fixiert und über Kontaktstifte mit einem XCTS 25A (BaSyTec GmbH) verbunden. Der untersuchte Messbereich der Zelle mit Hilfe des LBM beträgt 40 mm. Der gesamte Aufbau wird in einer Klimakammer (Weiss Umwelttechnik GmbH) bei konstanten 25 °C temperiert und verwendet. Jede Zelle wurde mit Hilfe der Messprotokolle in Tabelle A.14, Tabelle A.15, Tabelle A.10 und Tabelle A.20 untersucht, welche im Anhang A beschrieben sind. Die Dickenmessung (Auflösung 0,1 µm) wird mit einer Frequenz von einer Messung pro Sekunde durchgeführt, um einen sehr genauen Dickenverlauf über die gesamte Messzeit zu erhalten. Vor Zyklus 1 (100 % SOH der Zelle) und nach dem Test (600 Zyklen) wurde ein CT-Bild der Zelle erstellt, um die Wickelverformung und Alterungseffekte mit den anderen in dieser Arbeit untersuchten Zellen vergleichen zu können.

3.5 Untersuchung der Dickenänderung auf Elektrodenebene

Um die Einflüsse der Dickenänderungen der einzelnen Elektroden bzw. deren Aktivmaterialien (z. B. Si(O_x)-Gehalt, Ni-Gehalt, etc.) auf z. B. die Wickelverformung bzw. Gesamtdickenänderung der Zelle untersuchen zu können, wurden verschiedene Messungen auf Elektrodenebene durchgeführt. In-situ Messungen wurden mit Hilfe eines elektrochemischen Dilatometers durchgeführt. Hiermit können die Dickenänderungen von Anode und Kathode getrennt von einander betrachtet werden. Ebenso wurden ex-situ und Post-mortem-Untersuchen mit Hilfe physikalischer Messverfahren an den Einzelelektroden durchgeführt. Diese Verfahren sind nachfolgend beschrieben.

3.5.1 Dilatometrie

Die Dickenänderung der einzelnen Anoden und Kathoden während des Ladens und Entladens (bzw. Lithierens und Delithierens) wurde mit einem ECD-3 Dilatometer der Firma EL-Cell GmbH gemessen. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 3.4 e). Das Dilatometer ist als Halbzellen-Aufbau konzipiert. Die Arbeitselektrode (1) wird in dieser Arbeit immer gegen Lithium (4) gezykelt. Die Sensoreinheit (3), die zur Datenerfassung mit einem PC verbunden ist, kann Dickenänderungen von < 50 nm erfassen und aufzeichnen. Arbeitselektrode (10 mm Durchmesser) und Gegenelektrode (Lithium-Metall, $12 \text{ mm} \times 0,3 \text{ mm}$, Sigma Aldrich) sind durch einen porösen Glasfaserseparator (5) getrennt, welcher garantiert, dass nur die Dickenänderung der Arbeitselektrode erfasst und gemessen wird. Alle Teile sind in einem luftdichten Metallgehäuse (6) eingeschlossen. Vor Zusammenbau des Dilatometers wurden alle Dilatometerkomponenten über Nacht bei 100°C in Vakuum ausgeheizt und getrocknet. Die Dilatometerzelle wurde in einer Ar-gefüllten Glovebox (GS Glovebox Sytemtechnik GmbH, $\text{H}_2\text{O} < 0,1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$) assembliert. $400 \mu\text{L}$ 1 M LiPF_6 in EC/DEC (50:50 v/v) (Sigma-Aldrich) mit 5 m-% FEC (99 %, Sigma-Aldrich) wurden als Elektrolyt verwendet. Alle Tests wurden bei 25°C in einer Klimakammer (Weiss Umwelttechnik GmbH) mit einem BaSyTec CTS LAB XL Zelltester (BaSyTec GmbH) durchgeführt. Die Zellen wurden mit den in Abschnitt A.7 notierten Zyklisierungsprotokollen (Tabelle A.21 und Tabelle A.22) betrieben.

3.5.2 Dicken, Massen und davon abgeleitete physikalische Messgrößen

Verschiedene Dicken, Massen und daraus abgeleitete Messgrößen wie Flächenbelastungen, berechnete Porositäten etc. wurden mit Hilfe einer Mikrometerschraube (QuantuMike, Mitutoyo America Corporation, Genauigkeit $\pm 1 \mu\text{m}$) und einer Mikrowaage (ABT 320-4NM, KERN & SOHN GmbH) gemessen. Um definierte, vergleichbare Bezugsgrößen zu verwenden, wurden 18 mm-Coins der zu untersuchenden Elektroden mit dem Werkzeug EL-Cut (EL-Cell GmbH) ausgestanzt. Die Dicken der Elektroden wurden mit drei verschiedenen Verfahren bestimmt: Mikrometerschraube, REM-Querschnitt und mit Hilfe eines Digitalmikroskops an zuvor hergestellten Querschliffen (über eine größere Fläche) an mehreren Messpunkten (siehe Abschnitt 3.6). Für die Berechnungen wurde der Durchschnittswert aus Messungen aller Verfahren verwendet. Für die Flächenbelastung

wurde die Masse von mindestens fünf 18 mm-Coins pro Elektrode gemessen und durch die Fläche der Coins geteilt. Elektroden- und Separatorlängen und -Breiten wurden mit einem Lineal und einem Maßband (Güteklasse II) bestimmt.

3.6 Chemisch-physikalische Analysemethoden

In dieser Arbeit wurden verschiedenste chemisch-physikalische Analysemethoden verwendet, um eine ausführliche Untersuchung des Einflusses des Si-Gehalts auf die Alterung von Si-haltigen Li-Ionen-Zellen zu untersuchen. Mit mehreren Analysetechniken wurden detaillierte chemische Untersuchungen sowohl für neue als auch für gealterte Zellen und deren Bestandteile und Materialien durchgeführt. Alle Untersuchungen wurden mit den im Folgenden vorgestellten Geräten und Verfahren durchgeführt. Die eingesetzten Geräte und die verwendeten Messverfahren und -Prozeduren wurden vorab ausführlich mit komplementären Verfahren validiert. Für eine ausführliche Vorstellung der Messmethoden, deren Theorie und weitere Anwendungsgebiete sei auf die jeweilige genannte Fachliteratur verwiesen. Einen guten ersten Überblick bietet z. B. das Review von Waldmann et al. [210]. Im jeweiligen Teil des Ergebniskapitels wird bei Bedarf nochmals genauer auf die jeweiligen Methoden eingegangen.

3.6.1 Probenvorbereitung

Für die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden müssen die Proben jeweils speziell vorbereitet werden. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden alle für die vorliegende Arbeit untersuchten Proben jeweils identisch vorbereitet, unabhängig vom Ausgangszustand (Rohmaterial, Elektrode, etc.) und dem untersuchten Zellformat und ebenfalls, ob diese Proben neuen oder bereits gealterten Zellen entstammten. Bei gealterten Proben wurden die Zellen vor der Zellöffnung bzw. -Zerlegung in einer Ar-gefüllten Glovebox (GS Glovebox Sytemtechnik GmbH, $\text{H}_2\text{O} < 0,1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$) mit C/20 auf 2 V (d. h. 0 % SOC) entladen. Der Elektrolyt wurde durch Waschen des Zellwickels in Methylenchlorid (DCM, Sigma-Aldrich) extrahiert. Daraufhin wurden die Elektroden zweimal in Dimethylcarbonat (DMC, Sigma-Aldrich) gewaschen [211, 212]. Für Messungen bei denen die Proben als Pulver benötigt werden, wurde die Beschichtung vorsichtig mit einer scharfen Keramik Klinge von der Ableiterfolie entfernt. Für die Mikroskopie,

zur weiteren physikalischen Untersuchung und dem Bau von Labortestzellen wurden 18 mm-Coins der vorbereiteten Elektroden mit dem Werkzeug EL-Cut (EL-Cell GmbH) ausgestanzt.

3.6.2 Mikroskopie

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche mikroskopische Verfahren eingesetzt, um die Zellkomponenten und Elektrodenbestandteile im neuen und gealterten Zustand zu untersuchen und zu charakterisieren. Unterschiedlich große Messbereiche und Auflösungen sorgen dafür, dass verlässliche Aussagen über die jeweiligen Komponentendicken getroffen werden können.

Das Digitalmikroskop Smartzoom 5 (Carl Zeiss Microscopy Deutschland GmbH) wurde verwendet, um Übersichtsaufnahmen und Querschnitte von Elektroden und Zellgehäusen zu untersuchen und Dicken mit einer Auflösung von 1 μm bestimmen zu können. Mit der Hilfe zuvor angefertigter Schliffproben, konnten Proben über einen großen Messbereich von mehreren Zentimetern untersucht und somit Dicken mit einer großen statistischen Genauigkeit bestimmt werden. Des Weiteren wurden Höhenprofile und Rauigkeiten untersucht.

Zur Analyse der Elektrodenkomponenten, Dicken der neuen und gealterten Elektroden und einiger Zersetzungsprodukte des Elektrolyten wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM, MIRA3 XMU von TESCAN, a.s.) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, Quantax XFlash® 5030 von Bruker Corporation) verwendet. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen können gezielt Oberflächen mit hoher Schärfentiefe abgebildet werden. Mit Hilfe von EDX können zusätzlich noch Elementinformationen erhalten werden. Zur Anfertigung der Probenquerschnitte wurde ein Ionenpolisher (IM4000plus von Hitachi High-Tech America, Inc.) verwendet.

Auf Grund der mechanischen Funktionsweise des Raster-Kraft-Mikroskops (AFM) können damit Topographien besonders gut abgebildet werden [213]. Dadurch sind Höhenvergleiche unterschiedlicher Alterungszustände möglich (absolute Höhenabbildung ohne Kanteneffekte). Deshalb wurden zur Untersuchung der Dickenänderung der Aktivmaterialpartikel ergänzend zu den REM-Aufnahmen auch AFM-Messungen durchgeführt, da die Topographie im Materialkontrast im REM verloren geht. Für die AFM-Untersuchungen

wurde ein BMT Multi Scan – Ultra Scan 800 (Eigenentwicklung des Karlsruher Institut für Technologie (KIT)) verwendet. Das maximale Messfeld beträgt bei diesem Gerät $500 \times 500 \mu\text{m}$ mit einer maximalen Auflösung von 2048×2048 Pixeln und einer Z-Auflösung („noise“) von 8 nm.

3.6.3 Thermogravimetrie

Um die gravimetrischen Anteile der jeweiligen Komponenten der Elektroden zu analysieren, wurde die thermogravimetrische Analyse (TGA, Q5000 von TA Instruments Inc.) verwendet. Zur Trennung der einzelnen Elektrodenkomponenten wurde eine eigenentwickelte Auswerteroutine auf Basis verschiedener Einzelsubstanzen (Aktivmaterialien, Binder, Leitzusätze) und kompletter Elektroden aus unterschiedlichen Zellen (kommerziell erhältliche Zellen, Zellen aus Serien- und Vorentwicklung, selbst hergestellte Anoden und Kathoden und Komponentenmischungen) verwendet. Somit können einzelne Bestandteile analysiert und die Änderungen dieser Komponenten auf Grund Alterungsvorgängen (z. B. Deckschichtbildung, Degradation, etc.) untersucht werden. Die verwendeten Prüfpläne sind in Tabelle A.2 und Tabelle A.3 gezeigt. Ähnliche Untersuchungen wurden z. B. auch von Xiang et al. veröffentlicht [214].

3.6.4 Plasmainduzierte optische Emissionsspektrometrie

Mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Spectroblue von SPECTRO Analytical Instruments GmbH) wurden Art und Anteil aller Metalle in den Elektroden analysiert. Somit kann die Elektrodenzusammensetzung im neuen und gealterten Zustand genauestens analysiert werden [210]. Ein Hauptvorteil dieser Methode ist, dass Elemente der Probe in einem großen Bereich (ppm bis hin zu den Hauptelementen) nachgewiesen werden können. Allerdings müssen die zu untersuchenden Elemente zuvor kalibriert werden. Vor jeder Messung wurden deshalb von jeder Probe zuvor eine Röntgenfluoreszenzanalyse-Messung (RFA, Spectrocube von SPECTRO Analytical Instruments GmbH) durchgeführt, um eine Übersicht der vorliegenden Elemente zu erhalten. Wie bereits beschrieben wurden in dieser Arbeit zusätzlich ebenfalls REM/EDX-Analysen durchgeführt. Bei ICP-OES wird darüber hinaus die komplette Probenzusammensetzung untersucht (und nicht nur die Probenoberfläche). Die untersuchten Proben wurden deshalb (je nach Probenbestandteilen) mit unterschiedlichen

Aufschlüssen bestehend aus HF, HCl, HNO₃, H₂O₂ und Wasser bzw. einer Mischung ebendieser mit Hilfe eines Mikrowellendruckaufschlussverfahrens (MARS 6, CEM GmbH) aufgeschlossen. Für Post-mortem-Analysen sind ICP-OES-Messungen geeignet, um z. B. die Auflösung von (Übergangs-)Metallen der Kathode durch Nachweis des migrierten Materials auf der Anode nachzuweisen [215, 216]. Ebenfalls kann die Leitsalzzersetzung und SEI-Bildung mit Hilfe von ICP-OES untersucht werden [215, 217].

3.6.5 Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Die Elektrolytlösungsmittelzusammensetzung wurde durch gekoppelte Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC-MS, 7890B GC mit 5977A MSD von Agilent Technologies, Inc.) bestimmt. Der Elektrolyt wurde, wie bereits beschrieben, mit Hilfe von DCM extrahiert. Das extrahierte DCM/Elektrolyt-Gemisch wurde dann mit Hilfe von demineralisiertem Wasser abreagiert, sodass sich eine organische und eine wässrige Phase bildete. Die organische Phase wurde daraufhin verdünnt und mit Hilfe des GC-MS untersucht. Sowohl Elektrolyt aus neuen als auch gealterten Zellen wurde untersucht, um so Elektrolytzersetzung und Nebenreaktionen zu untersuchen. Vor allem für Si-haltige Zellen ist der Abbau des FEC im Elektrolyt ein wichtiger Faktor zur Beurteilung der Alterung [142, 218].

3.6.6 Elementaranalyse

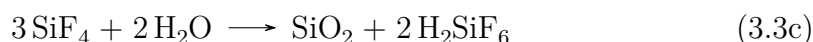
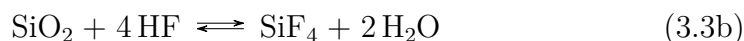
Zur Untersuchung der Alterung des SiO_x-Aktivmaterials wurde mit der Elementaranalyse ein thermisches Verfahren verwendet und an Einzelmaterialien und kompletten Anoden durchgeführt. Dazu wurde ein ELTRA Gerät der ONH-Serie (ELTRA GmbH) verwendet. Die Proben wurden pulverförmig eingebracht und in einem mehrstufigen Prozess konnten die Sauerstoffbindungen temperaturabhängig getrennt werden.

3.6.7 Photometrie

Die Photometrie wurde verwendet, um den Siliziumgehalt der neuen und gealterten Proben zu untersuchen. Unterstützend wurden auch mit Hilfe von TGA und REM/EDX

Si-Gehalte bestimmt, die genauere (auf Grund der Probenvorbereitung aber auch aufwendigere) Methode zur Bestimmung von Silizium in der Anode ist allerdings die Photometrie. In der Literatur wird die Si-Bestimmung meist mit ICP-OES oder Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) durchgeführt. Da die Säuren (vorwiegend HF), welche zum Aufschluss benötigt werden, allerdings die Detektoren des ICP schädigen (Silikatglas), was wiederum zu verfälschten Messergebnissen führen kann, wurde in dieser Arbeit darauf verzichtet [76, 219].

Photometrische Messungen wurden mit einem Gallery Plus von Thermo Fisher Scientific Inc. durchgeführt. Mit Hilfe von HF werden die in der Probe enthaltenen Siliziumverbindungen nach Gleichung 3.6.7 in wasserlösliches H_2SiF_6 umgewandelt, das mit Hilfe von H_3BO_3 zum blau gefärbten $\text{H}_6[\text{H}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_4]$ reagiert, welches wiederum photometrisch bei 810 oder 880 nm quantitativ analysiert werden kann [33]. Gleichung 3.3a bis Gleichung 3.3c zeigt dabei die Reaktion für elementares Silizium wobei Gleichung 3.3b und Gleichung 3.3c ebenfalls für SiO_2 gelten.



3.6.8 Infrarotspektroskopie

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie wurde in dieser Arbeit hauptsächlich zur Untersuchung der Separatoren bzw. deren Materialzusammensetzung eingesetzt. Dazu wurde ein Cary 600 Series (Agilent Technologies, Inc.) verwendet. Damit können ebenfalls wichtige Reflexionsbanden der SEI, d. h. charakteristische Oberflächengruppen wie z. B. Li_2CO_3 untersucht werden und somit verschiedenste Alterungseffekte und -Produkte nachgewiesen werden [220, 221].

4 Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil dieser Arbeit ist in drei Hauptabschnitte untergliedert. Zunächst werden in Abschnitt 4.1 die einzelnen Alterungsmechanismen von Si-haltigen Elektroden und Zellen genauer vorgestellt und an Laborzellen untersucht. Es werden unterschiedliche Alterungsmechanismen in Abhängigkeit des verwendeten Si-Gehalts in der Zelle isoliert betrachtet, beschrieben und der Einfluss ebendieser auf die Lebensdauer und Zellperformance untersucht. Der zweite Hauptteil (Abschnitt 4.2) beschäftigt sich eingehender mit dem Zusammenhang des Si-Gehalts und Druckeinflusses auf die Alterung anhand ausführlicher elektrochemischer sowie Post-mortem-Untersuchungen an Kleinpouchzellen. Im dritten Hauptabschnitt in Abschnitt 4.3 werden die Erkenntnisse der vorherigen beiden Kapitel dann auf kommerzielle zylindrische Zellen übertragen, um so deren Alterungsverhalten genau beschreiben und analysieren zu können und somit zusammenhängende und sich beeinflussende Faktoren zu identifizieren und zu untersuchen.

Teile dieses Kapitels wurden bereits in [11], [222], [223] und vor allem [33] veröffentlicht. Die jeweiligen Stellen und Abbildungen sind markiert und es wird auf die entsprechenden Veröffentlichungen hingewiesen.

4.1 Einfluss des in der Anode verwendeten Si-Gehalts

Wie bereits in Abschnitt 3.1 ausführlich beschrieben, wurden Anoden mit unterschiedlichen SiO_x -Gehalten hergestellt, wobei die Zellparameter Aktivmaterial- und Binderanteil, Flächenbeladung, Porosität und im Falle der Vollzellen ebenso die Gegenelektrode (d. h. Kathode) unverändert blieben. Dadurch kann der Einfluss des Si-Gehalts auf die Alterung isoliert von weiteren Einflüssen untersucht werden. Im Folgenden entspricht der angegebene SiO_x -Anteil jeweils dem Massenanteil an SiO_x in der Anode.

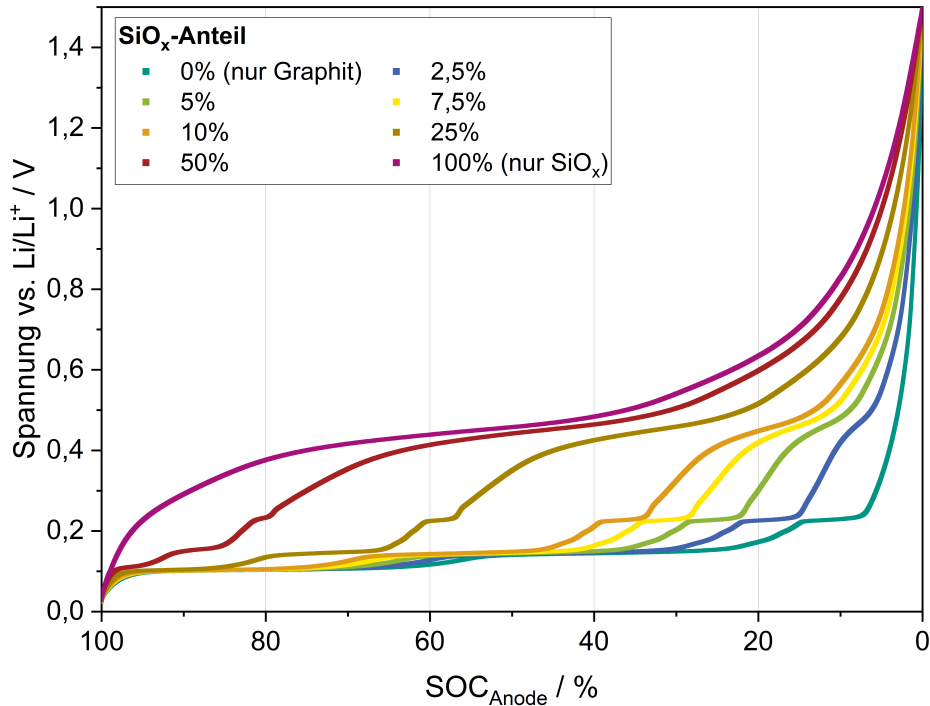


Abbildung 4.1: Halbzell-Delithierungskurven für Zellen mit unterschiedlichem SiO_x-Anteil in der Anode. Jeweils gleiche Flächenbeladungen, Porositäten und verwendetes Spannungsfenster. Anoden gezykelt gegen Li/Li⁺.

Zunächst sind in Abbildung 4.1 die Delithierungskurven von Halbzellen mit unterschiedlichem SiO_x-Anteil dargestellt: Ausgehend von einer Si-freien Zelle (d. h. 0 % SiO_x-Aktivmaterial in der Anode) und einer Graphit-freien Zelle (d. h. 100 % SiO_x-Aktivmaterial in der Anode) sind die Einflüsse des steigenden Si-Gehalts in der Anode deutlich an der Entladekurve zu erkennen: Die Kurven verschieben sich mit zunehmendem SiO_x-Gehalt in Richtung höherer Entladespannungen [224]. Dabei kann die Entladekurve der Komposit-Anode aus den Kurven von reiner Si- und reiner Graphit-Elektrode zusammengesetzt werden [22, 222, 224].

4.1.1 Einfluss auf die (Halbzell-)Alterung

In Abbildung 4.2 ist der Einfluss des Si-Gehalts auf die Lade-bzw. Entladekurve, deren Ableitung nach der Spannung (differentielle Spannungsanalyse, DVA) sowie deren Ableitung nach der Kapazität (differentielle Kapazitätsanalyse, ICA) sowohl für die jeweiligen Halbzellen gegen Li/Li⁺ für SiO_x-Gehalte zwischen 0 und 10 % als auch die entsprechen-

den Vollzellen mit jeweils identischer NMC622-Kathode dargestellt. In Abbildung 4.2 a) ist die zunehmende Hysterese (schwarzer Pfeil) der Lade- und Entladekurven mit steigendem SiO_x -Gehalt gezeigt. Diese wird, wie in Abbildung 4.2 e) gezeigt, durch die Anoden verursacht. Jiang et al. konnten zeigen, dass die Spannungshysterese in Silizium-Anoden pfadabhängig ist und die asymmetrische Hysterese von asymmetrischen Reaktionspfaden herrührt [20]. Mit zunehmendem Si-Gehalt nimmt nicht nur die Spannungshysterese zu, gleichzeitig nimmt die FCE, also die Zykleneffizienz im ersten Zyklus der Formierung ab [94, 102]. Dies wurde bereits ausführlich in Unterabschnitt 2.2.3 und Unterabschnitt 2.7.1 im Grundlagenteil dieser Arbeit erläutert.

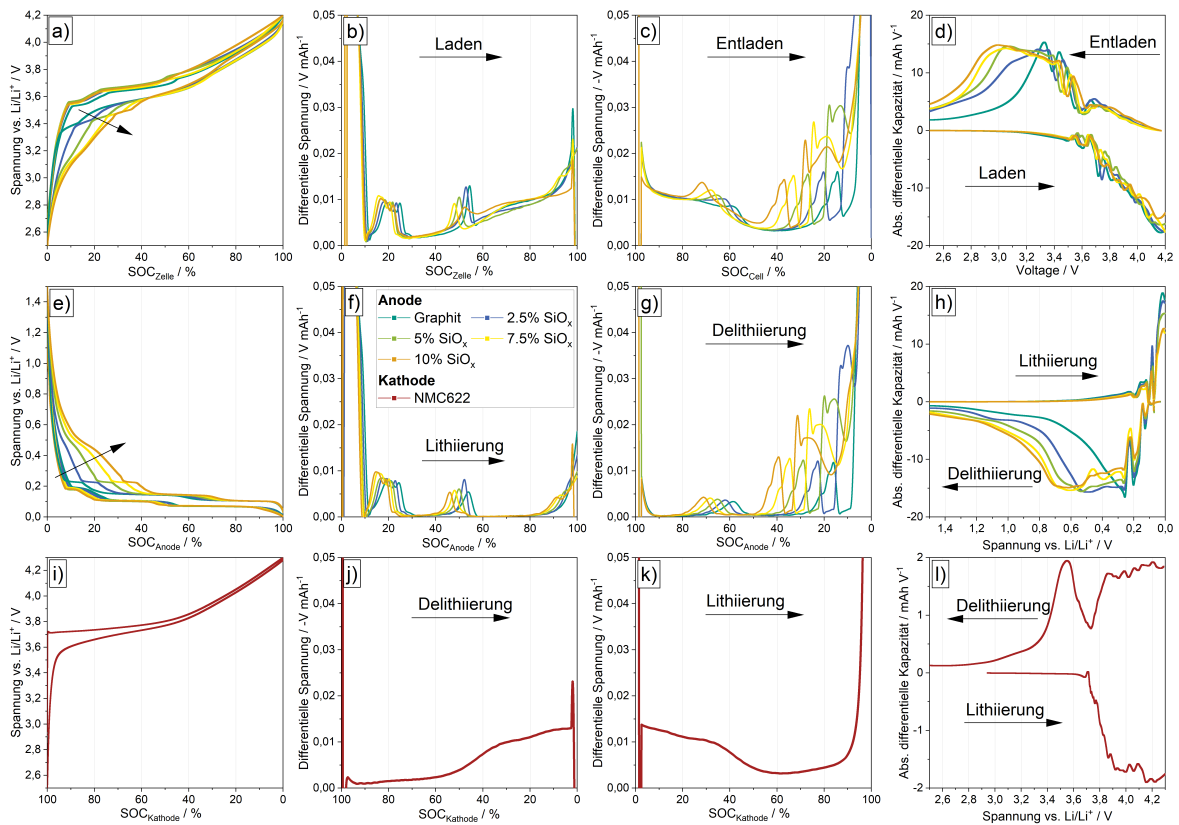


Abbildung 4.2: Einfluss unterschiedlicher SiO_x -Anteile in der Anode auf die Lade- und Entladekurven (sowie deren Ableitungen) der Vollzellen, sowie deren jeweiligen Halbzellen, im Neuzustand nach Formierung. Die erste Zeile a)–d) zeigt dabei die Kurven für die Vollzellen, welche aus den jeweiligen Kurven der Anoden (e)–h)) und Kathoden (i)–l)) zusammengesetzt werden können. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [223].

In Abbildung 4.3 ist die FCE für die in dieser Arbeit verwendeten Zellen und Elektroden dargestellt. Für die Anoden-Halbzellen liegt diese im Bereich von 93 % für Graphit

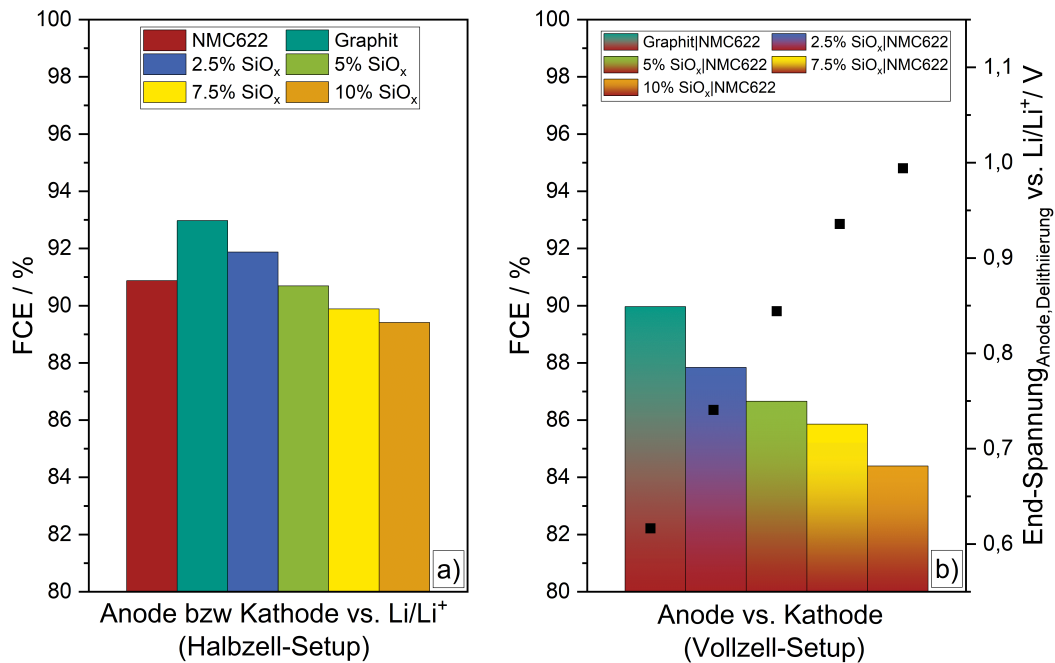


Abbildung 4.3: First Cycle Efficiency (FCE) für die verwendeten (SiO_x -haltigen) Anoden und NMC622-Kathode. Ermittelt aus Halbzellmessungen gegen Li/Li^+ (a)) und aus Vollzellmessungen (b)). Zusätzlich in b) Anoden-Delithierungs-Endspannung, gemessen mit Referenzelektrode. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [223].

bis 89,5% für die Zelle mit 10% SiO_x (gezykelt gegen reines Lithium) in der Anode. Im Vollzellsetup resultieren daraus 90–84%, da irreversibel Lithium aus der Kathode „verbraucht“ wird [4]. Zusätzlich ist in Abbildung 4.3 b) die Spannung dargestellt, welche die jeweilige Anode nach der Delithierung erreicht, gemessen mit Referenzelektrode. Auch hier ist erkennbar, dass sich mit zunehmendem Si-Gehalt die Entladekurve in Richtung höherer Spannungen verschiebt (vgl. Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2).

Nicht nur die FCE sondern auch z. B. die Ratenfähigkeit (engl. rate capability) der Lithiierung bzw. Delithiierung bei verschiedenen C-Raten und ebenfalls die Innenwiderstände ändern sich mit unterschiedlichen Siliziumanteilen. In Abbildung 4.4 sind sowohl Ratenfähigkeit bei der Lithiierung und Delithiierung als auch Innenwiderstände (bestimmt nach Tabelle A.16 und Tabelle A.17 an Halbzellen gegen Li/Li^+) für Lithiierung und Delithiierung der in dieser Arbeit verwendeten Elektroden (Tabelle 3.1) dargestellt. Abbildung 4.4 a) & b) zeigt die Ratenfähigkeit für die Lithiierung (a)) und Delithiierung (b)) für jeweils 3 Zyklen mit unterschiedlichen C-Raten. Dabei ist die Kapazität im jeweiligen Zyklus im Verhältnis zur C/10-Kapazität aufgetragen über der Zyklenanzahl und bei den

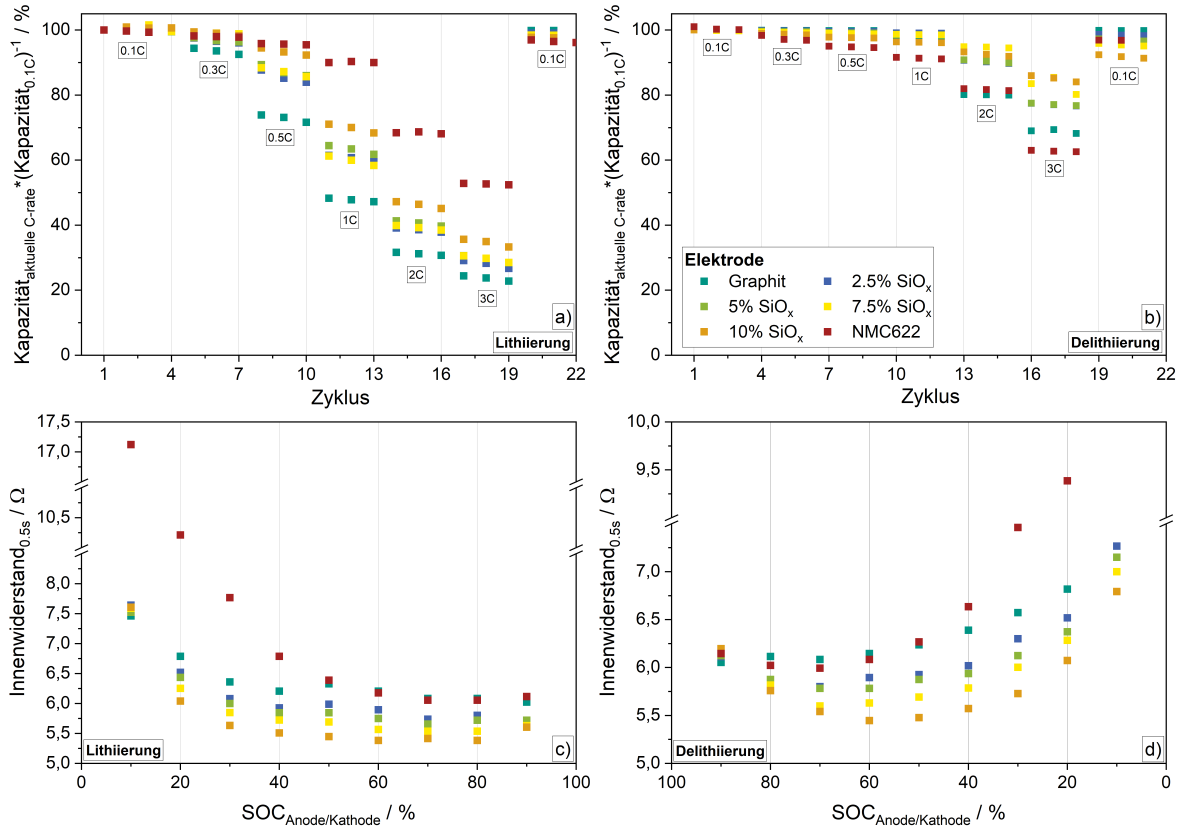


Abbildung 4.4: Ratenfähigkeit (Rate capability) sowie Innenwiderstände der in Tabelle 3.1 vorgestellten Elektroden. Ratenfähigkeit bei a) Lithiierung und b) Delithiierung für je 3 Zyklen bei den angegebenen (De-)Lithiierungs-C-Raten. c) 0,5 s-Widerstand beim Lithiieren und d) Delithiieren der untersuchten Elektroden. Innenwiderstand aufgetragen über den SOC der jeweiligen Elektrode.

entsprechenden C-Raten. Im Falle der Untersuchung der Lithiierung wurde jeweils die Delithiierung mit $C/3$ durchgeführt und bei der Delithiierung wurde entsprechend die Lithiierung mit $C/3$ durchgeführt. Zhang et al. konnten zeigen, dass ab einer C-Rate von ca. $3,7C$ Halbzellen nicht mehr geeignet sind zur Bestimmung der rate capability [225]. Deshalb wurde hier als höchste C-Rate $3C$ gewählt. Außerdem muss beachtet werden, dass die Messungen vergleichend zu betrachten sind, da auf Grund der reinen Li-Elektrode hohe Überspannungen auftreten, welche nicht mit realen Vollzellen zu vergleichen sind – für diese sind deutlich niedrigere Werte zu erwarten [225].

Die Ergebnisse zeigen, dass die Elektrode, welche lithiiert wird, stets die limitierende, bezogen auf den Kapazitätserhalt (engl. capacity retention) bei hohen C-Raten, ist. Dabei nimmt der Kapazitätserhalt bei den untersuchten Anoden mit steigendem Siliziumanteil zu: d. h. die Anode, welche $10\% \text{SiO}_x$ enthält, zeigt einen deutlich besseren

Kapazitätserhalt und damit eine bessere Schnellladefähigkeit als die reine Graphit-Anode. Vor allem bei der Delithierung nimmt mit zunehmenden C-Raten der Kapazitätserhalt mit steigendem Si-Gehalt zu. Dies zeigt, dass Silizium(-oxid) als zusätzliches Anoden-Aktivmaterial neben Graphit die Zellperformance hinsichtlich Schnellladefähigkeit (hier: Kapazitätserhalt bei hohen C-Raten) verbessern kann [11, 226]. Der Grund hierfür kann in Abbildung 4.4 c) & d) gezeigt werden: Mit zunehmendem $\text{Si}(\text{O}_x)$ -Gehalt nimmt der Innenwiderstand der jeweiligen Anode über den gesamten SOC-Bereich ab. Der Grund dafür wiederum, kann in kürzeren Diffusionswegen und geringeren Überspannungen auf Grund geringerer Elektrodendicke mit zunehmendem SiO_x -Anteil gefunden werden [227]. Da die Flächenkapazität jeweils gleich gehalten wurde, sinkt die Schichtdicke mit zunehmendem SiO_x -Anteil, da SiO_x eine deutlich höhere spezifische Kapazität gegenüber Graphit besitzt [91, 125, 228, 229]. Bei niedrigen SOC's ist der Widerstand hoch, da dort der Spannungsabfall groß d. h. die Entladekurve steil ist.

Wie bereits in Unterabschnitt 2.2.2 und Unterabschnitt 2.2.3 beschrieben, spielt die Dickenänderung bei $\text{Si}(\text{O}_x)$ -Aktivmaterialien und daraus hergestellten Elektroden und Zellen eine entscheidende Rolle bei der Alterung. Sowohl die reversible Dickenänderung, d. h. die Dickenänderung welche während eines Lade- und Entladevorgangs gemessen werden kann, als auch die irreversible Dickenänderung, d. h. der Anteil, um welchen die Elektrode oder Zelle nach einem oder einer bestimmten Anzahl an Zyklen im Vergleich zum Ausgangszustand zugenommen hat, wirken sich jeweils negativ auf die Lebensdauer der Elektroden bzw. der daraus aufgebauten Zellen aus [15, 170–172].

In Abbildung 4.5 sind die Ergebnisse der Dilatometermessungen, der in Tabelle 3.1 beschriebenen Elektroden dargestellt. Die obere Spalte zeigt die Messungen der Anoden, unten ist die NMC622-Kathode dargestellt. Die Kurven der Dickenänderung sind jeweils gestrichelt dargestellt, die differentielle Spannung als durchgezogene Kurve. Beim Übereinanderlegen der beiden Kurven für den jeweiligen Silizium-Gehalt, können Steigungsänderungen direkt mit Peaks in den DV-Kurven korreliert werden. Dies bedeutet, dass für die jeweiligen Aktivmaterialien in den Elektroden gezielt deren Dickenänderungen untersucht werden können. Wie bereits in Unterabschnitt 3.3.3 beschrieben, kann vor allem für die Delithierung der Anode eine gezielte Auftrennung in Kapazitätsanteile, welche durch den Graphit-Gehalt und in Kapazitätsanteile, welche durch den Silizium-Gehalt in der Anode hervorgerufen werden, unternommen werden. Dadurch kann gezeigt werden, welchen Einfluss der jeweilige SiO_x -Gehalt auf die Dickenänderung der entsprechenden Anode hat. Die Dickenänderungen der Anoden sind linear, wobei die einzelnen Abschnitte

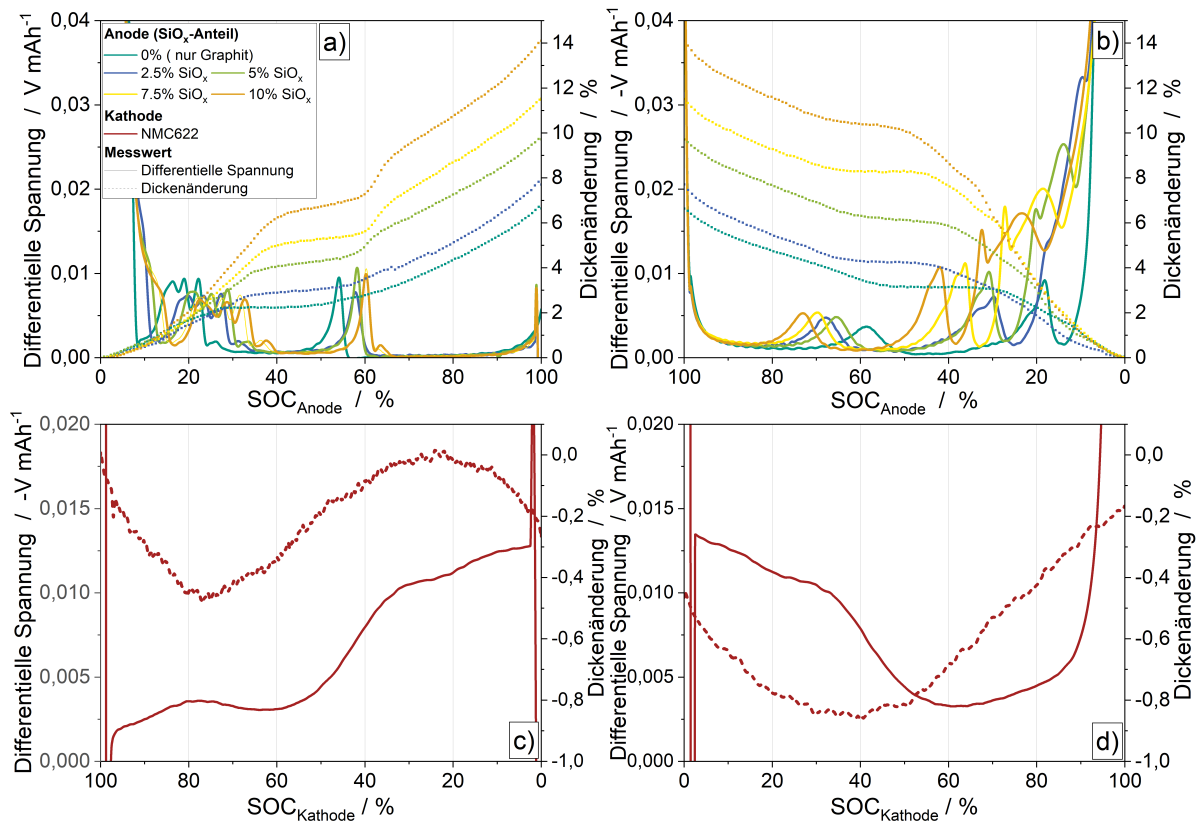


Abbildung 4.5: Dilatometermessungen der in Tabelle 3.1 beschriebenen Elektroden. Halbzellmessungen jeweils gegen Li/Li^+ . a) & b) Dickenänderung der untersuchten Anoden mit unterschiedlichen SiO_x -Gehalten für a) Lithiierung und b) Delithiierung. c) & d) Dickenänderung der verwendeten NMC622-Kathode für c) Delithiierung und d) Lithiierung. Aufgetragen ist jeweils die differentielle Spannung (durchgezogene Kurven) auf der linken y-Achse und die Dickenänderung in % (gestrichelte Kurven), bezogen auf den Ausgangszustand, auf der rechten y-Achse, über dem SOC der jeweiligen Elektrode. Die zugehörigen Lade- und Entladekurven sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [223].

zwischen den DV-Peaks unterschiedliche Steigungen aufweisen. Die Lithiierungskurven der untersuchten Elektroden zeigen grundsätzlich denselben Verlauf der Dickenänderung, wobei die Absolutwerte mit steigendem SiO_x -Gehalt zunehmen. Die maximale Dickenänderung beträgt ca. 6,8% für die reine Graphitanode und nimmt kontinuierlich, mit steigendem SiO_x -Gehalt, bis auf 14,1% zu, für die Anode mit 10% SiO_x . Durch die parallele Lithiierung von Graphit und Silizium kann alleine durch die Lithiierungskurve nicht auf die Dickenänderung der Einzelmateriale Graphit und SiO_x geschlossen werden, dafür kann für die Delithiierung der Anoden (Abbildung 4.5 b)) der Einfluss des in den Anoden enthaltenen SiO_x -Aktivmaterials besonders gut gezeigt werden [14]. Auf

Grund der getrennten Delithierung, zunächst des in den Anoden enthaltenen Graphits und danach des vorhandenen Siliziums (d. h. hier SiO_x), können die Anteile an der Dickenänderung getrennt betrachtet werden [14, 15, 22]. So kann z. B. bei Betrachtung der orangefarbenen Kurven in Abbildung 4.5 b), also die Anode mit 10 % SiO_x , gesehen werden, dass ein Siliziumkapazitätsanteil von ca. 32 % (bei Betrachtung des zweiten Peaks von rechts in der DV-Kurve) für knapp 8 % Dickenänderung verantwortlich ist, was 57 % der gesamten Dickenänderung ist und dabei absolut sogar noch etwas größer als die gesamte Dickenänderung der reinen Graphit-Anode. Für die Anode, welche 5 % SiO_x enthält, was 21 % Siliziumkapazitätsanteil entspricht, macht die SiO_x -Dickenänderung schon über 3 % aus, was einem Drittel der gesamten Dickenänderung dieser Anode entspricht.

Die Dickenänderung der Kathode (Abbildung 4.5 c) & d)) hingegen ist nicht linear, sondern nimmt während der (De-)Lithierung jeweils im Halbzyklus zu oder ab, abhängig vom SOC. Bei Zunahme des Ladezustands der Kathode nimmt zunächst auch die Zelldicke zu, fällt dann ab, um danach wieder anzusteigen. Dieses Verhalten wird durch den Zusammenbruch des Gitterparameters c in Ni-reichen Kathoden hervorgerufen [35, 36, 230]. Die Dickenänderung der Kathode folgt dabei der Summe der Gitterparameter a und c [222]. Mit einer Dickenänderung von ca. 1 % liegt die der Kathode deutlich unter den Dickenänderungen der Anode. Mit zunehmendem Nickel-Anteil im Kathodenaktivmaterial nimmt auch die Dickenänderung zu, was ebenfalls in Abschnitt 4.3 gezeigt werden konnte [230].

Bereits in Abbildung 4.2 wurden Lade- und Entladekurven und deren Ableitungen (d. h. die differentielle Spannung) für Halb- und Vollzellen im formierten Neuzustand gezeigt. In Abbildung 4.6 soll der Alterungsverlauf mit steigendem SiO_x -Gehalt in der Anode genauer betrachtet werden. Die jeweiligen Anoden wurden nach Tabelle A.12 im Spannungsbereich von 0,005–1,5 V für 200 Vollzyklen gezykelt. Dabei wurde jeweils alle 20 Zyklen ein langsamer Lade- und Entladezyklus mit C/20 im selben Spannungsbereich durchgeführt und daraus die differentielle Spannung (d. h. DV-Kurve) gebildet.

In der ersten und dritten Zeile von Abbildung 4.6 sind die DV-Kurven über der Kapazität des jeweiligen C/20-Zyklus (der Delithierung) aufgetragen, in der zweiten und vierten Zeile die aus den Peaks der DV-Kurven resultierenden Aktivmaterialkapazitäten und der SOH über der Zyklenzahl. Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass mit steigendem SiO_x -Gehalt auch die Alterung der Anode zunimmt; deutlich zu erkennen an der Kurvenverschiebung nach links zu kleineren Entladekapazitäten und ebenso am SOH

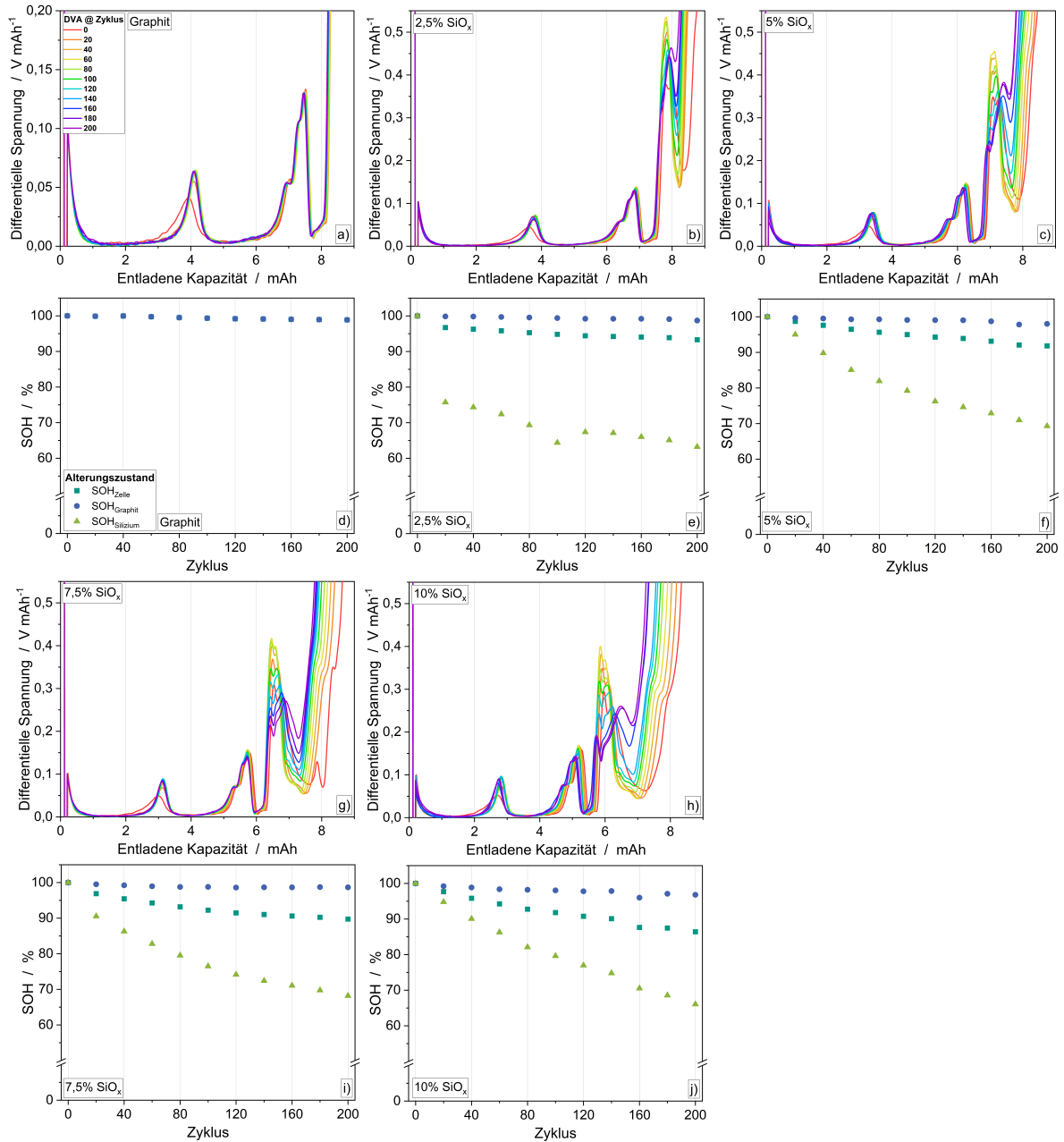


Abbildung 4.6: DV-Kurven und Peakanalysen der untersuchten Anoden mit unterschiedlichen SiO_x-Anteilen. Erste und dritte Zeile (a)–c) & g)–h): Differenzielle Spannung alle 20 Zyklen aus C/20-Entladung (Delithierung) aufgetragen über der entladenen Kapazität der jeweiligen Halbzellen gegen Li/Li⁺. Zweite und vierte Zeile (d)–f) & i)–j): Alterungszustand, d. h. Graphit- und Siliziumkapazitätsmarker (Kapazitätsanteil bezogen auf den Neuzustand nach Formierung) und SOH aufgetragen über der Zyklenzahl.

(türkisgrüne Rechtecke). Der SOH nach 200 Zyklen bewegt sich zwischen 98,8 % für die Anode ohne SiO_x und 86,4 % für die Zelle mit 10 % SiO_x-Anteil. Dabei nimmt sowohl

die Graphit-Kapazität als auch die Silizium-Kapazität (hier jeweils angegeben in % vom Ausgangszustand) mit steigendem SiO_x -Gehalt zunehmend ab. Je höher der SiO_x -Anteil, desto größer ist auch die Silizium-Alterung (hellgrüne Dreiecke). Diese ist deutlich größer als die Graphit-Alterung (blaue Kreise). Neben der reinen Materialalterung spielen auch Effekte wie Elektrolytverbrauch, Deckschichtbildung etc., wie beschrieben in Unterabschnitt 2.7.2, eine große Rolle bei der Alterung. Die Grundlagen und Funktionsweisen sind dort ausführlich beschrieben.

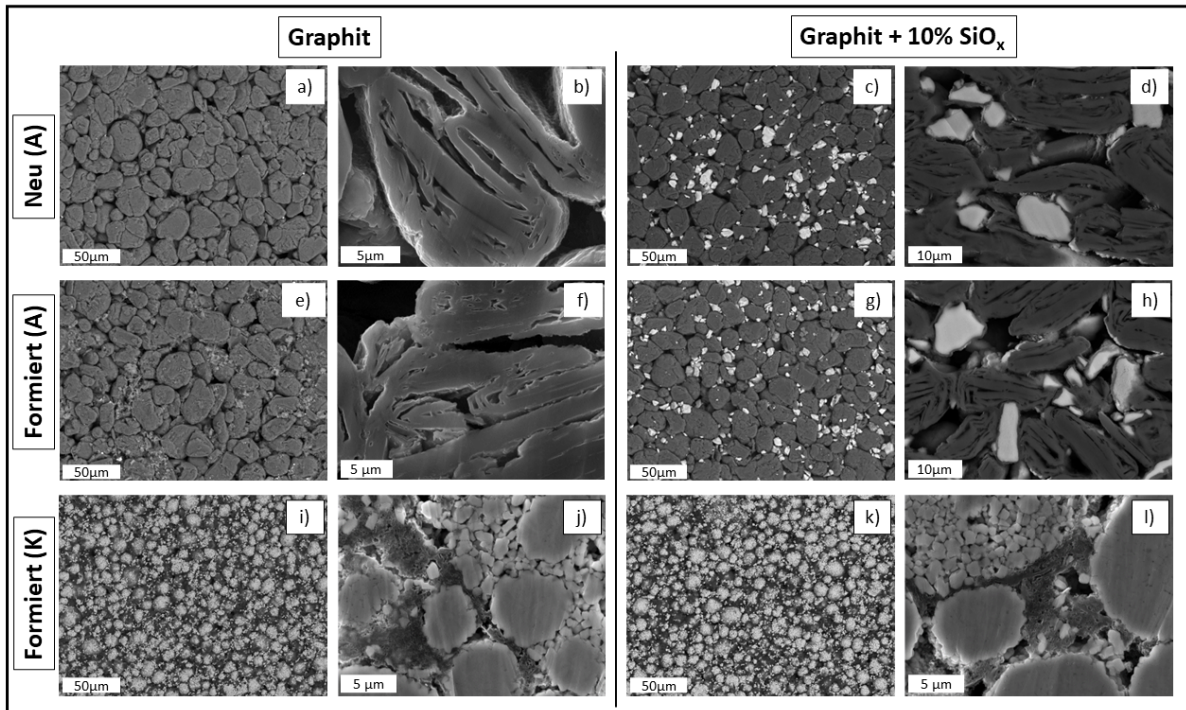


Abbildung 4.7: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen neuer bzw. formierter Anoden und Kathoden. Die linken beiden Spalten (a)–f)) zeigen Aufnahmen der Zellen, welche nur Graphit als Anoden-Aktivmaterial enthalten. Die Zelle, welche in den rechten beiden Spalten dargestellt ist (g)–l)), enthält neben Graphit einen 10%igen Anteil an SiO_x in der Anode. Die oberste Zeile zeigt die neuen, unformierten Elektroden, die mittlere Zeile die Ergebnisse der formierten Anoden und die unterste Zeile die REM-Bilder der dazugehörigen formierten Kathoden. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [223].

In Abbildung 4.7 sind REM-Bilder von neuen bzw. formierten Anoden und ihrer dazugehörigen Kathoden dargestellt. Dabei zeigen die linken beiden Spalten (a)–f)) REM-Bilder der reinen Graphit-Zelle und die rechten beiden Spalten (g)–l)) REM-Bilder der Zelle, welche 10% SiO_x enthält. Im Vergleich der neuen und formierten Graphit-Zelle (a) & b) bzw. c) & d)), sind, wie zu erwarten, auf der Elektrodenoberfläche in c) kleine

Ablagerungen d. h. Zersetzungsprodukte zu erkennen. Generell wirkt die Oberfläche der Graphitpartikel der formierten Elektrode zerütteter bzw. rauer. Grund hierfür ist das Aufweiten der Graphen-Schichten, aus welchen die Graphitpartikel aufgebaut sind, beim ersten Interkalieren der Li-Ionen während der Formierung der Zelle [61, 67, 207]. Bei der SiO_x -haltigen Zelle, dargestellt in Abbildung 4.7 g)–l), können dieselben Beobachtungen bei den Graphitpartikeln gemacht werden. Auch die SiO_x -Partikel zeigen deutlich sichtbare Unterschiede zwischen dem neuen und formierten Zustand. So sind die SiO_x -Partikel im Neuzustand kantiger und heller im Kontrast – im formierten Zustand zeigen diese eine etwas abgerundetere und kontrastärmere Oberfläche. Beim Betrachten des Elektrodenquerschnitts (Abbildung 4.7 h) bzw. j)) kann der Einfluss der Formierung auf die SiO_x -Partikel genauer gezeigt werden. Im formierten Zustand sind an der SiO_x -Partikeloberfläche „schwammartige“ Strukturen zu erkennen - diese bilden sich während der Formierung und nehmen mit zunehmender Alterung zu [180].

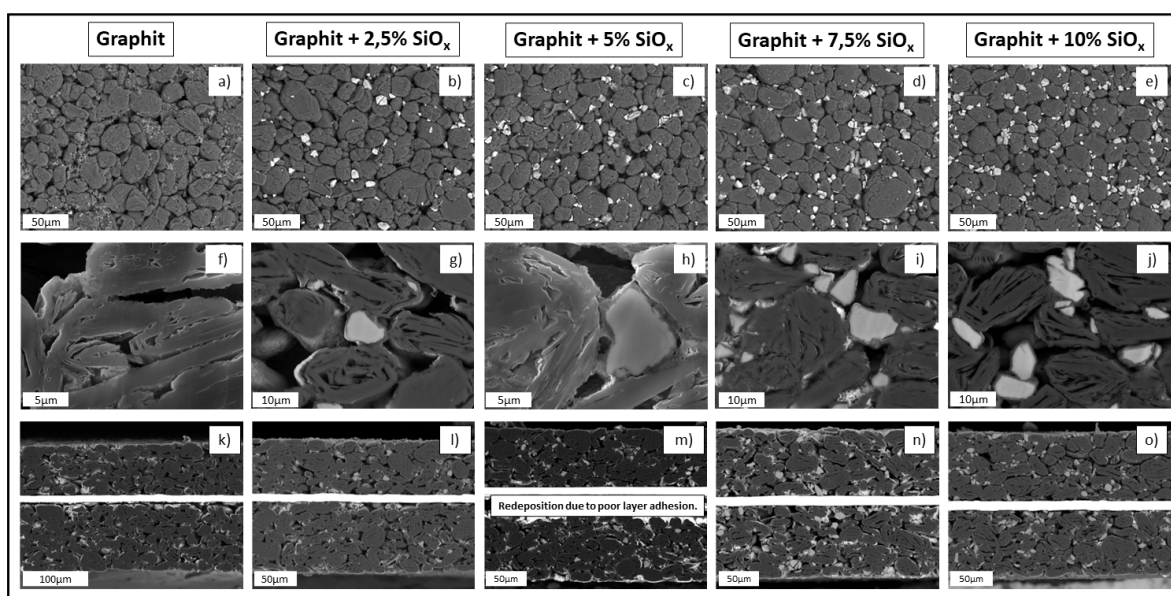


Abbildung 4.8: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der untersuchten formierten Anoden mit unterschiedlichen SiO_x -Gehalten. SiO_x -Gehalt von links nach rechts zunehmend, a)–e) Oberflächenaufnahmen der untersuchten Anoden. f)–j) Querschnitte einzelner Partikel in der Elektrode. k)–o) Querschnitte durch die komplette Anode über einen größeren Bereich.

In Abbildung 4.8 sind REM-Aufnahmen der formierten Anoden mit unterschiedlichen SiO_x -Gehalten gezeigt. Auch hier können die oben beschriebenen Änderungen der Partikeloberflächen auf Grund von Ablagerungen und Zersetzungsprodukten (bzw. morphologische Änderungen der SiO_x -Partikel im Querschnitt) beobachtet werden. Die Elektroden

zeigen aber alle grundsätzlich ein gleichmäßiges Erscheinungsbild.

Anhand der REM-Aufnahmen der Kathoden in Abbildung 4.7 sind keine optischen Unterschiede zwischen Neuzustand bzw. den formierten Zuständen beider Zellen erkennbar. Es lassen sich optisch weder Oberflächenfilme noch Partikelrisse detektieren. Ausführliche Alterungsuntersuchungen unterschiedlich gealterter Zellen mit verschiedenen SiO_x -Anteilen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie sind später in Unterabschnitt 4.2.2 gezeigt und ausführlich beschrieben.

4.1.2 Einfluss des verwendeten Spannungsfensters

Nicht nur der SiO_x -Gehalt sondern vor allem auch das verwendete Spannungsfenster während der Zellzyklisierung spielt eine entscheidende Rolle für die (Halb-)Zell- bzw. Aktivmaterialalterung. Es wurden deshalb am Beispiel der Anode mit 10 % SiO_x unterschiedliche Spannungsfenster und deren Einfluss auf die Zellalterung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Die jeweiligen Anoden wurden ebenfalls für 200 Zyklen nach Tabelle A.12 gezykelt, allerdings in dem im jeweiligen Diagramm oben links genannten Spannungsbereich. Dabei wurde jeweils alle 20 Zyklen ein langsamer Lade- und Entladezyklus mit C/20 im Spannungsbereich von 0,005–1,5 V durchgeführt und daraus wieder die differentielle Spannung (DV-Kurve) gebildet.

Kapazitätsmarker für Graphit und SiO_x zeigen wieder den Alterungszustand der Zelle bzw. deren Aktivmaterialien, bezogen auf den Neuzustand. Je größer das Spannungsfenster gewählt wird, desto schneller altert die Anode bzw. die enthaltenen Aktivmaterialien. Besonders deutlich ist zu sehen, dass vor allem niedrige Halbzellspannungen (d. h. wenn bis 5 mV lithiiert wurde) aber auch hohe Entladeschlussspannungen (d. h. wenn bis 1,5 V delithiiert wurde) zu einer hohen Silizium-Alterung führen. Dies kann mit der großen Volumenänderung, welche die Partikel dadurch erfahren, erklärt werden, was in Abbildung 4.5 bereits gezeigt und beschrieben wurde. Auf Grund der großen Partikelausdehnung entstehen Risse in Partikeln und Elektroden, dadurch bilden sich mehr Zersetzungsprodukte, und die Kapazität nimmt auf Grund der in Unterabschnitt 2.7.2 und Abbildung 2.6 beschriebenen Alterungsvorgänge kontinuierlich und zyklenabhängig ab [76, 83, 180, 181]. Je kleiner das Spannungsfenster gewählt wird, desto kleiner ist die Dickenänderung der Anode (vgl. Abbildung 4.5) und desto geringer der Kapazitätsverlust pro Zyklus (Abbildung 4.9). Nicht nur die Silizium- sondern auch die Graphit-Alterung ist dadurch geringer. Da die untersuchten Zellen in Abbildung 4.9 bei vollem Spannungsfenster, wie

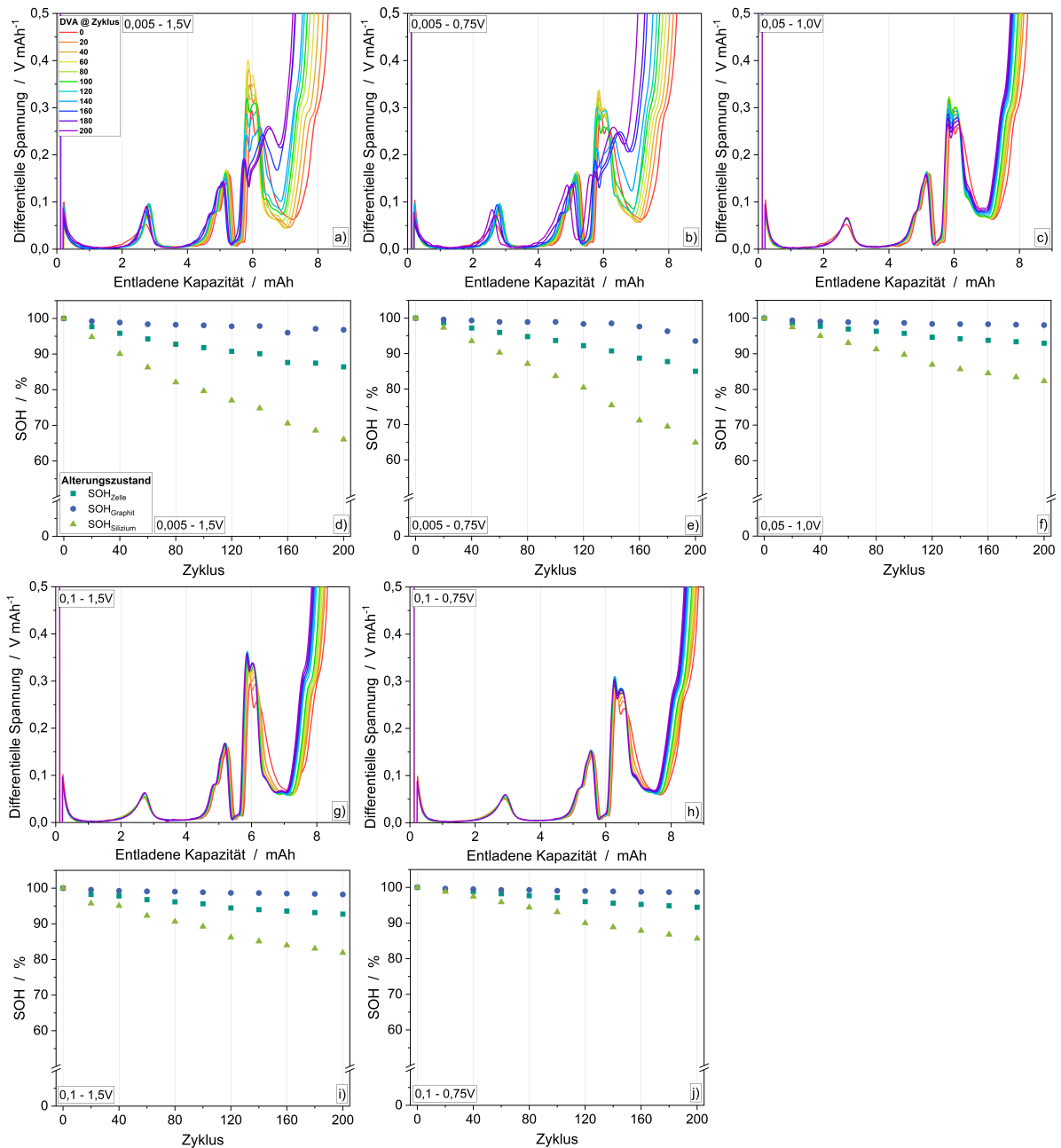


Abbildung 4.9: DV-Kurven und Peakanalysen der in unterschiedlichen Spannungsfenstern gezykelten und gealterten Anoden mit 10% SiO_x -Anteil. Erste und dritte Zeile (a)–c) & (g)–h): Differenzielle Spannung alle 20 Zyklen aus C/20-Entladung (Delithierung) aufgetragen über der entladenen Kapazität der jeweiligen Halbzellen gegen Li/Li^+ . Zweite und vierte Zeile (d)–f) & (i)–j): Alterungszustand, d. h. Graphit- und Siliziumkapazitätsmarker (Kapazitätsanteil bezogen auf den Neuzustand nach Formierung) und SOH aufgetragen über der Zyklenzahl.

bereits oben beschrieben, ca. 32 % Kapazitätsanteil aus dem enthaltenen SiO_x beziehen, wirkt sich entsprechend die Graphit-Alterung in Summe stärker als die Silizium-Alterung auf den SOH aus, wenn auch die Silizium-Alterung deutlich größer ist.

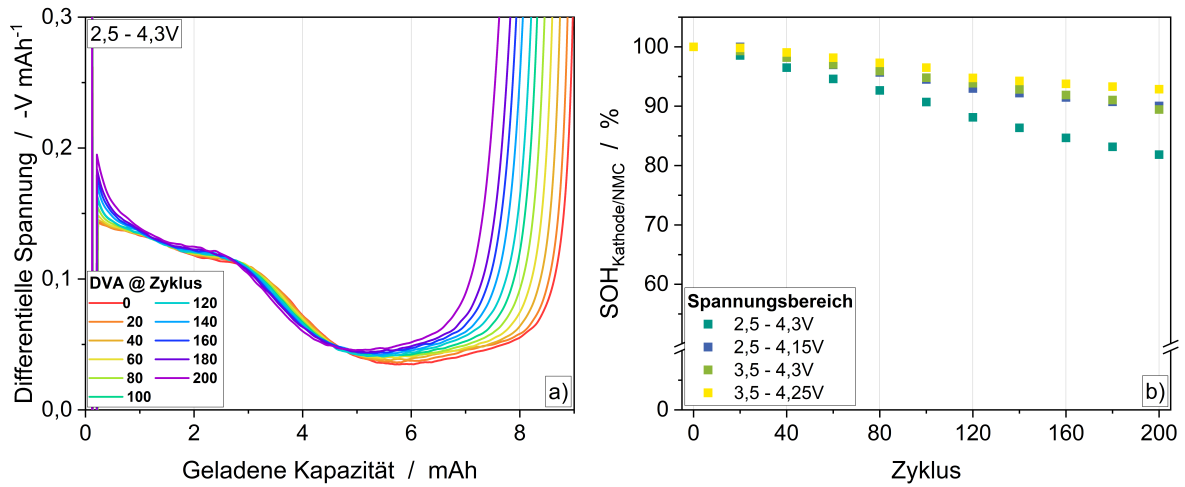


Abbildung 4.10: DV-Kurven und Peakanalyse der in unterschiedlichen Spannungsfenstern gezykelten und gealterten NMC622-Kathoden. a): Differenzielle Spannung alle 20 Zyklen aus C/20-Ladung (Lithiierung) aufgetragen über der entladenen Kapazität der jeweiligen Halbzellen gegen Li/Li^+ , beispielhaft gezeigt für den Spannungsbereich 2,5–4,3 V. b): Alterungszustand, d. h. SOH, bezogen auf den Neuzustand nach Formierung, aufgetragen über der Zyklenanzahl für die jeweiligen untersuchten Spannungsbereiche.

Auch für die verwendete NMC622-Kathode wurde die Alterung bei Verwendung unterschiedlicher Spannungsfenster untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Beispielhaft sind in Abbildung 4.10 a) die Entladekurven der C/20-Entladung alle 20 Zyklen im Spannungsbereich von 2,5–4,3 V dargestellt. Da die Entlade-DV-Kurven der NMC622-Kathode keine charakteristischen Peaks aufweisen, sind in Abbildung 4.10 b), zum Vergleich der gezykelten Spannungsfenster, der SOH des jeweiligen Spannungsfensters über der Zyklenzahl dargestellt. Auch hier ist zu sehen, dass je größer das untersuchte Spannungsfenster gewählt wird, desto größer der Kapazitätsverlust nach 200 Zyklen ist. Vor allem hohe Ladeschlussspannungen wirken sich negativ auf den Kapazitätserhalt der Halbzelle aus und beschleunigen die Zell- bzw. Kathoden-Alterung. Auch zu kleine Spannungsfenster können negative Auswirkungen auf die Lebensdauer haben, da sich dann keine stabile CEI ausbildet, was von Landa-Medrano et al. gezeigt werden konnte [231].

In Abbildung 4.11 sind die Ergebnisse der Innenwiderstandsuntersuchungen (jeweils Delithiierungspulse) in Abhängigkeit des SiO_x -Gehalts der untersuchten Anoden (Ab-

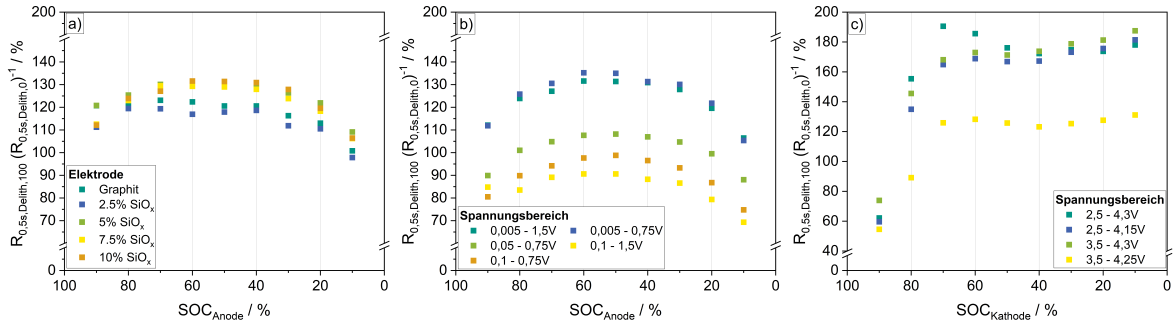


Abbildung 4.11: Innenwiderstandsanstieg nach 100 Zyklen (bezogen auf den formierten Neuzustand) der untersuchten Halbzellen, gezykelt gegen Li/Li^+ , aufgetragen über dem SOC der jeweiligen Halbzelle. a) Anoden mit unterschiedlichen SiO_x -Anteilen. b) Anoden mit 10 % SiO_x -Gehalt, gezykelt in verschiedenen Spannungsfenstern. c) NMC622-Kathoden, gezykelt in verschiedenen Spannungsfenstern.

bildung 4.11 a)) und des verwendeten Spannungsfensters der Anoden-Halbzellen (Abbildung 4.11 b)) bzw. der Kathoden-Halbzellen (Abbildung 4.11 c)) dargestellt. Auf der y-Achse ist der Innenwiderstandsanstieg nach 100 Zyklen im Vergleich zum formierten Neuzustand aufgetragen, die x-Achse zeigt den jeweiligen SOC, bei welchem der Strompuls zur Bestimmung des Innenwiderstands nach Tabelle A.16 bzw. Tabelle A.17 durchgeführt wurde. Wie auf Grund der zuvor gezeigten Versuche zu erwarten war, zeigen die Anoden mit dem höchsten SiO_x -Gehalt den größten Innenwiderstandsanstieg nach 100 Zyklen, über den gesamten SOC-Bereich. Ein signifikanter Einfluss gegenüber der reinen Graphit-Anode ist allerdings erst ab ca. 5 % SiO_x erkennbar. Die Untersuchung des Innenwiderstandsanstiegs bei Verwendung unterschiedlicher Spannungsbereiche (Abbildung 4.11 b)) zeigt deutlich, dass vor allem niedrige Ladeschlussspannungen der Halbzellen, d. h. hohe Lithierungsgrade der Anoden (hier: blaue und türkisfarbene Rechtecke), zu einem starken Innenwiderstandsanstieg über den gesamten SOC-Bereich führen. Um eine homogene SEI zu erzeugen, sollte das Spannungsfenster allerdings auch nicht zu klein gewählt werden [162].

Auch für den Innenwiderstandsanstieg der Kathoden-Halbzellen kann ein eindeutiger Einfluss des gezykelten Spannungsfensters beobachtet werden. Kathoden, welche bis zu hohen Ladeschlussspannungen (UCV) von 4,3V gezykelt wurden, weisen den höchsten Innenwiderstandsanstieg im beobachteten Zeitraum (d. h. den untersuchten Zyklen) auf. Den geringsten Innenwiderstandsanstieg zeigen die Kathoden, welche im Bereich von 3,5–4,25 V gezykelt wurden, was ebenfalls aktuelle Literatur bestätigt. EIS-Messungen von Landa-Medrano et al. zeigen, dass dies maßgeblich mit dem SEI-Widerstand zusam-

menhängt [231]. Durch kleine Spannungsfenster kann also auch die Schnellladefähigkeit der Zellen länger erhalten werden, allerdings sinkt so natürlich ebenfalls die nutzbare Zellkapazität [11].

4.1.3 Einfluss der verfügbaren Lithiummenge

Wie in späteren Kapiteln noch gezeigt werden kann, ist häufig der Lithiumverlust aus der Kathode (LLI) als Hauptalterungsursache von Si-haltigen Zellen auszumachen. Deshalb werden in diesem Kapitel unterschiedliche Ansätze gezeigt und untersucht, wie sich eine (gegenüber der in Abschnitt 3.1 bzw. Unterabschnitt 3.2.2 beschriebenen standardmäßig gebalancierten Zellen dieser Arbeit) erhöhte Lithiummenge in der Vollzelle auf die Alterung der Si-haltigen Zellen (insbesondere der Anoden) auswirkt. In Abbildung 4.12 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen gezeigt. Es sind jeweils die Kapazitätsmarker nach Abbildung 3.3 für alle Aktivmaterialien der Anode und Kathode, welche aus den Peaks der DV-Kurven der Entladung der Zellen resultieren und der SOH über der Zyklenzahl dargestellt. Abbildung 4.12 a) zeigt die Alterung der Referenzzelle, welche aus den Standardkomponenten dieser Arbeit (NMC622-Kathode und Elektrolyt mit einmolarer Leitsalzkonzentration) aufgebaut ist. In Abbildung 4.12 b) wurde die Leitsalzkonzentration erhöht und in Abbildung 4.12 c) wurde die Kapazität der Kathode auf 5 mAh cm^{-2} erhöht, durch Ersetzen des NMC622 mit NMC811, welches eine deutlich größere gravimetrische Kapazität besitzt [125].

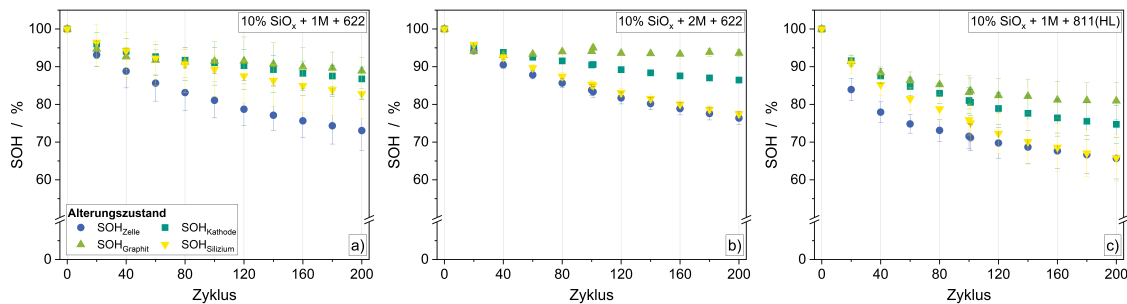


Abbildung 4.12: Alterungseinfluss von erhöhter Leitsalzkonzentration und kleinerem a/c-Verhältnis (durch erhöhte Kathoden-Beladung) auf Vollzellen (am Beispiel von Anoden mit 10 % SiO_x) gegenüber den Standardzellen dieser Arbeit. Jeweils Kapazitätsmarker und SOH (jeweils bestimmt aus C/20-Entladung) aufgetragen über der Zyklenzahl. a) Referenz mit 1 M Leitsalzkonzentration und NMC622-Kathode. b) Leitsalzkonzentration auf 2 M erhöht. c) Kathodenbeladung (und damit a/c-Verhältnis) auf 5 mAh cm^{-2} erhöht.

Durch die erhöhte Leitsalzkonzentration kann die Alterung geringfügig verlangsamt werden. Der SOH nach 200 Zyklen im Spannungsbereich zwischen 2,5–4,2 V verbesserte sich von 73,1 % auf 76,4 %, hauptsächlich, weil die Graphit-Alterung reduziert ist, was sich wiederum, wie in Unterabschnitt 4.1.2 beschrieben (Abbildung 4.9) positiv auf die gesamte Zelle auswirkt.

Die Erhöhung der zur Verfügung stehenden Lithiummenge durch Substitution von NMC622 mit NMC811 bewirkt sogar eine schnellere Zellalterung. Wie von z. B. Yoon et al. gezeigt werden konnte, altern nickelreichere Kathodenmaterialien schneller als solche, welche weniger Nickel enthalten [34, 125]. Dies kann auch in Abbildung 4.12 c) an der schnelleren Abnahme des Kathoden-Kapazitätsmarkers gezeigt werden. Gleichzeitig werden durch das „schlechte“ Zellbalancing, d. h. das hohe Ungleichgewicht zwischen Anode und Kathode, sehr tiefe Anoden-Halbzellspannungen (bzw. sogar Plating durch negatives LCV) erreicht, was die Alterung zusätzlich beschleunigt.

4.2 Druckeinfluss und Alterungsanalysen an Pouchzellen mit unterschiedlichen Si-Gehalten

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen mit Hilfe der nach Unterabschnitt 3.2.2 hergestellten Kleinpouchzellen vorgestellt und erläutert. Es soll der Einfluss des Si-Gehalts der Anode und der äußeren Druckbedingungen während der Zyklisierung der Zellen auf die Zellalterung und die Alterung deren Bestandteile untersucht werden. Dazu werden neben klassischen elektrochemischen Analysemethoden (zyklische Alterung, Innenwiderstandsbestimmung, differentielle Spannungsanalyse) ebenfalls chemisch-physikalische Analysemethoden verwendet und kombiniert, um zusammenhängende und sich beeinflussende Faktoren vollumfänglich untersuchen und charakterisieren zu können.

4.2.1 Kapazitätsverlust, Innenwiderstandsanstieg und differentielle Spannungsanalyse im Verlauf der Alterung

Zunächst ist in Abbildung 4.13 der Alterungsverlauf über der Zyklenzahl für Zellen mit unterschiedlichem SiO_x -Gehalt, gezykelt bei zwei verschiedenen Drücken, dargestellt. Gefüllte Quadrate zeigen die Zellen, welche mit 0,1 MPa verspannt wurden und leere Kreise zeigen die Zellen bei 0,5 MPa Verspannung. Als Abbruchkriterium bzw. Testende wurde 80 % von der ursprünglichen Zellkapazität nach der Formierung festgelegt, was als rote Waagerechte eingezeichnet ist. In industriellen Anwendungen werden für kommerzielle Graphit-Zellen häufig Drücke von ca. 0,3 MPa verwendet [222]. Um gezielt den Druckeinfluss auf Si-haltige Zellen untersuchen zu können, wurden in dieser Arbeit deshalb etwas höhere und etwas niedrigere Drücke verwendet.

Grundsätzlich nimmt die Zellalterung mit steigendem Silizium-Gehalt zu, unabhängig vom für die Zellzyklisierung verwendeten äußeren Druck. Die reinen Graphit-Zellen erreichen erst nach über 1100 Vollzyklen einen SOH von 80 %, die Zellen, welche Anoden mit 10 % SiO_x enthalten, hingegen schon bei 550–650 Zyklen. Es kann darüber hinaus beobachtet werden, dass die Zellen, welche bei 0,5 MPa gezykelt worden sind, eine bessere Performance im Hinblick auf den Kapazitätserhalt zeigen, wenn diese kein SiO_x bzw. nur sehr wenig (z. B. 2,5 %) enthalten. Die nächsthöheren untersuchten Gehalte von

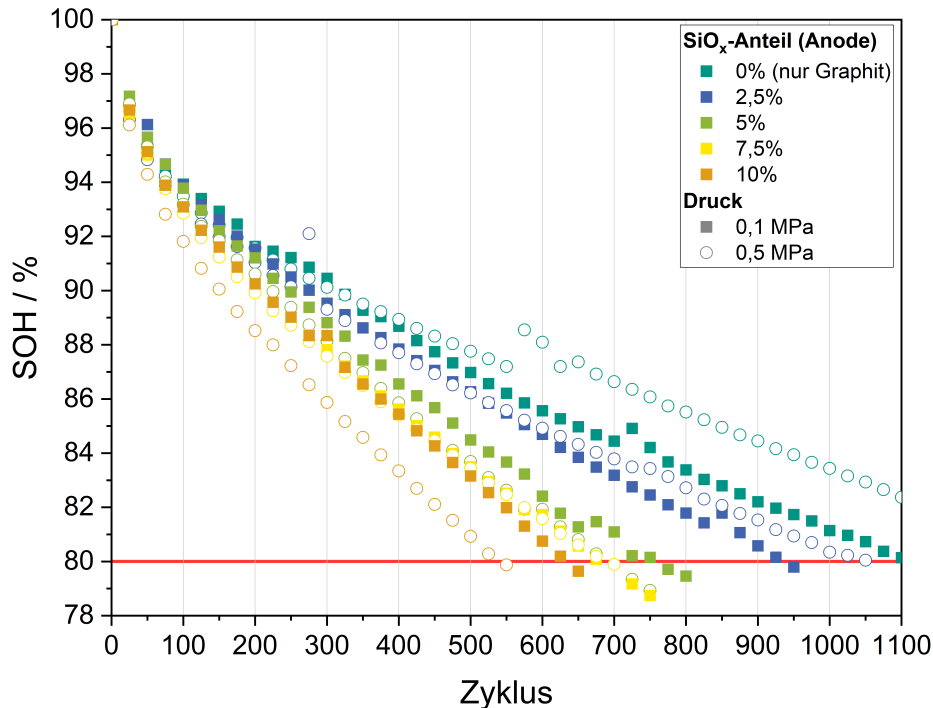


Abbildung 4.13: Alterungsverlauf der unter unterschiedlichen äußeren Drücken gezykelten Pouchzellen mit verschiedenen SiO_x-Gehalten in der Anode. SOH aufgetragen über der Zyklenzahl. Ausgefüllte Rechtecke für Zellen, welche bei 0,1 MPa untersucht wurden und leere Kreise für Zellen, welche mit 0,5 MPa untersucht wurden.

5–10% SiO_x zeigen einen besseren Kapazitätserhalt beim geringeren der beiden untersuchten Drücke von 0,1 MPa. Aus der Literatur ist bekannt, dass reine Silizium-Zellen unter Verspannung eine bessere Performance zeigen [232, 233]. Deich et al. wiederum konnten zeigen, dass sich hohe initiale Drücke negativ auf das Alterungsverhalten von Graphit/NMC622-Zellen auswirken [234]. Für die in dieser Arbeit verwendeten Graphit/Siliziumoxid-Mischanoden treffen diese Zusammenhänge nur bedingt zu, bzw. können nicht allgemeingültig benannt werden, da für Mischanoden die Zusammenhänge komplex sind und sich die Alterungsvorgänge gegenseitig beeinflussen. Dies wird in den folgenden Abschnitten ausführlich gezeigt und untersucht.

Ein weiterer wichtiger Parameter zur Beurteilung des Alterungszustands ist der Innenwiderstandsanstieg während der Zellebensdauer. In der Literatur wird dafür häufig ein Lebensdauerende bei 100–200% Zunahme im Vergleich zum Ausgangszustand angegeben [235–237]. In Abbildung 4.14 sind die Innenwiderstände der untersuchten Zellen im formierten Neuzustand dargestellt. Der Widerstand der mit 0,5 MPa verspannten Zellen ist deutlich geringer, als jener der mit 0,1 MPa verspannten Zellen, was ebenfalls von

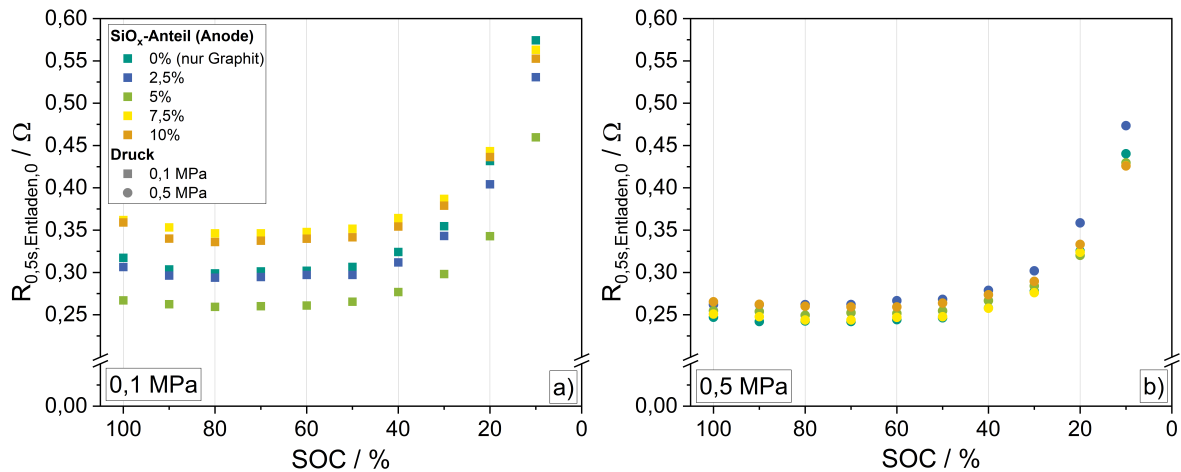


Abbildung 4.14: Innenwiderstände der untersuchten Pouchzellen mit unterschiedlichen SiO_x -Gehalten in der Anode, im formierten Neuzustand. a) Zellen, welche bei 0,1 MPa äußerem Druck untersucht wurden (Rechtecke). b) Zellen, welche bei 0,5 MPa äußerem Druck untersucht wurden (Kreise).

Berckmans et al. gezeigt werden konnte [232].

In Abbildung 4.15 sind die Innenwiderstandsanstiege der gealterten Zellen im Verlauf der Alterung und über dem SOC gezeigt. Die oberen beiden Zeilen zeigen die Zellen, welche mit 0,1 MPa gealtert wurden, die unteren beiden die Zellen, welche mit 0,5 MPa gealtert wurden – von links nach rechts mit steigendem SiO_x -Gehalt. Mit zunehmendem Silizium-Gehalt nimmt der Innenwiderstandsanstieg während der Alterung weniger zu, d. h. der Innenwiderstandsanstieg ist bei den reinen Graphit-Zellen größer als bei Zellen, welche (höhere Anteile) SiO_x enthalten. Der Alterungseinfluss der unterschiedlichen äußeren Drücke ist hingegen nur minimal. Die geringer verspannten Zellen bei 0,1 MPa zeigen einen minimal geringeren Innenwiderstandsanstieg als die Zellen welche mit 0,5 MPa verspannt sind. Dies könnte damit zusammenhängen, dass der Innenwiderstandsanstieg bei Si-haltigen Zellen mit einem irreversiblen Druckerhöhung und damit Kapazitätsverlust verbunden ist; die absoluten Drücke sind umso größer, je größer die anfängliche Verspannung war [233].

Um den Alterungseinfluss auf die einzelnen Aktivmaterialien genauer untersuchen zu können, wurde, wie in Unterabschnitt 3.3.3 beschrieben, die differentielle Spannungsanalyse als elektrochemische Untersuchungsmethode verwendet. Dazu wurde alle 50 Zyklen ein Lade- und Entladezyklus mit $C/20$ durchgeführt und aus der resultierenden Spannungskurve durch Ableiten nach der Kapazität die differentielle Spannung gebildet. In

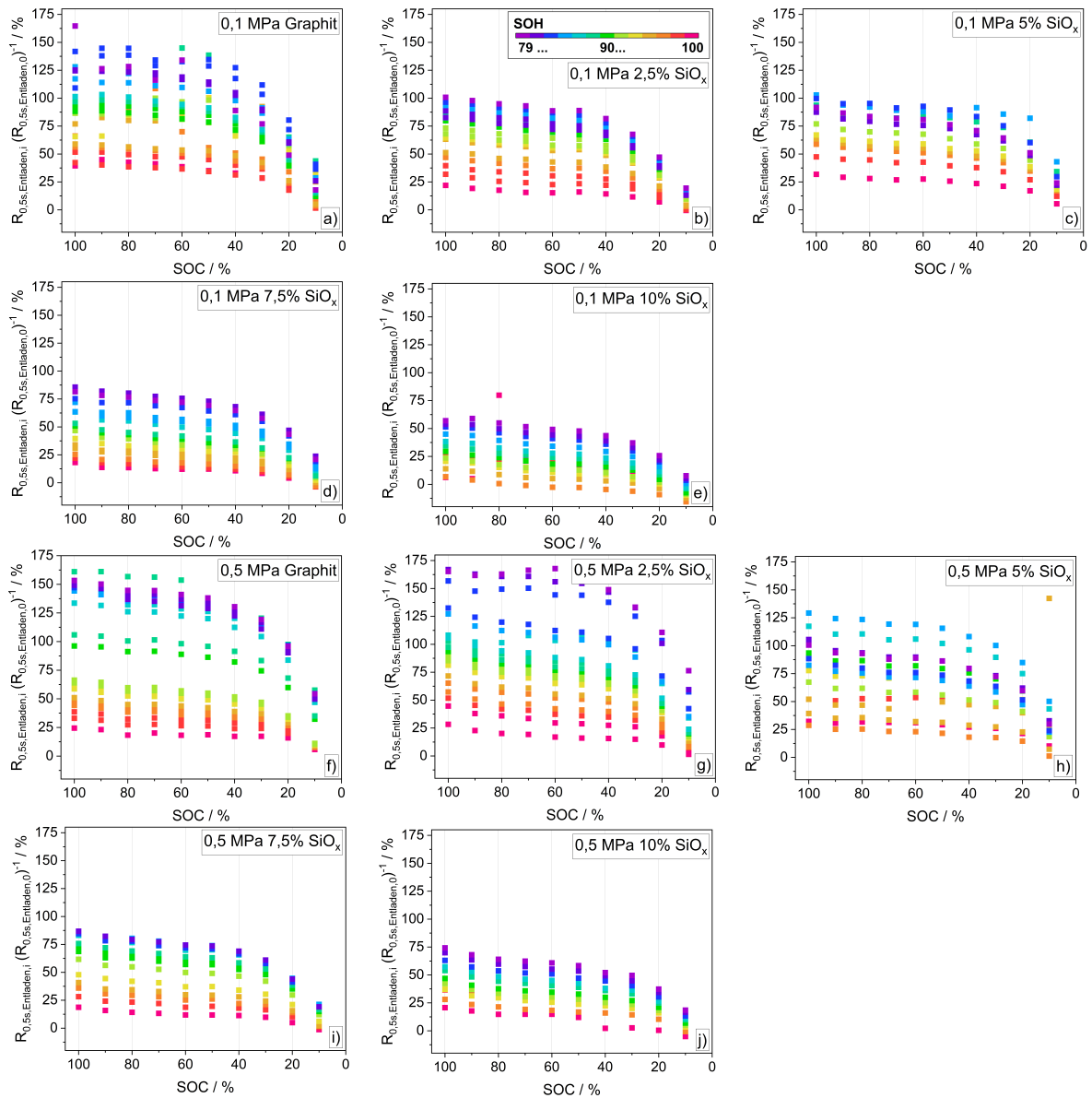


Abbildung 4.15: Innenwiderstandsanstieg im Verhältnis zum formierten Neuzustand (Abbildung 4.14) der untersuchten Pouchzellen mit unterschiedlichem SiO_x -Gehalt, gezykelt bei unterschiedlichen äußeren Drücken. Innenwiderstand beim Entladen ausgewertet nach 0,5s im Verhältnis zum formierten Neuzustand aufgetragen über dem SOC. Erste beiden Zeilen (a)–e): Zellen, welche bei 0,1 MPa äußerem Druck untersucht wurden. Dritte und vierte Zeile (f)–j): Zellen, welche bei 0,5 MPa äußerem Druck untersucht wurden. Von links nach rechts jeweils aufsteigender SiO_x -Gehalt.

Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 wurden diese Kurven für die Entladung über der entladenen Kapazität für die gealterten Zellen mit unterschiedlichen SiO_x -Gehalten alle 50 Zyklen aufgetragen und verglichen. Mit Hilfe dieser können die Ergebnisse aus Abbil-

dung 4.13 weiter präzisiert werden. Jeweils in Abbildung 4.16 f) und Abbildung 4.17 f) sind die Kapazitätsmarker aufgetragen, mit Hilfe derer die Alterung der einzelnen Aktivmaterialien bzw. Elektroden genauer analysiert werden kann.

Grundsätzlich ist die Alterung der untersuchten Zellen sehr homogen und der Kapazitätsverlust (bei Betrachtung des SOH) gleichmäßig. Bei genauerer Betrachtung der Kapazitätsmarker können allerdings deutliche Unterschiede bei der Alterung zwischen den Elektroden (bzw. deren Aktivmaterialien) beobachtet werden. So ist die Kathodenalterung bei allen Zellen, welche unter geringerem äußeren Druck von 0,1 MPa gezykelt wurden, um durchschnittlich 10,8 Prozentpunkte erhöht gegenüber den Zellen, welche bei 0,5 MPa gezykelt wurden. Der äußere Druck unterdrückt ebenfalls die Dickenänderung des Siliziums, was zu einer geringeren Alterung ebendiesem führt, was die Ergebnisse von Sutter et al. bestätigt [233].

Diese Ergebnisse können mit den Untersuchungen in Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 und den dort abgebildeten DVA-Kurven und Peakanalysen bestätigt werden. Die Siliziumalterung ist um durchschnittlich 10,3 Prozentpunkte geringer für Zellen, welche bei erhöhtem äußeren Druck gezykelt wurden. Ausgenommen werden müssen hier die Zellen, welche 5 % SiO_x enthalten; dort sind die Ergebnisse eher gegenläufig. Die Gründe hierfür können mit Hilfe der Post-mortem-Untersuchungen, welche in Unterabschnitt 4.2.2 gezeigt sind, erörtert werden. Zusammenfassend kann also mit Hilfe der DVA-Untersuchungen gezeigt werden, dass bei erhöhtem äußeren Druck der Verlust des zyklisierbaren Lithiums (LLI) geringer ist. Mussa et al. konnten darüber hinaus durch eine detaillierte Variation des äußeren Drucks zeigen, dass es einen optimalen Druck für Graphit-Zellen gibt, welcher den geringsten Verlust an zyklisierbarem Lithium zeigt und dieser Verlust über- und unterhalb dieses bestimmten Drucks wieder zunimmt [238]. Mit den hier vorgestellten Untersuchungen können diese Aussagen auch auf Si-haltige Zellen ausgeweitet werden. Zur Bestimmung eines optimalen Drucks sind allerdings Untersuchungen an mehreren Stützstellen (d. h. bei mehreren, unterschiedlichen Drücken) notwendig.

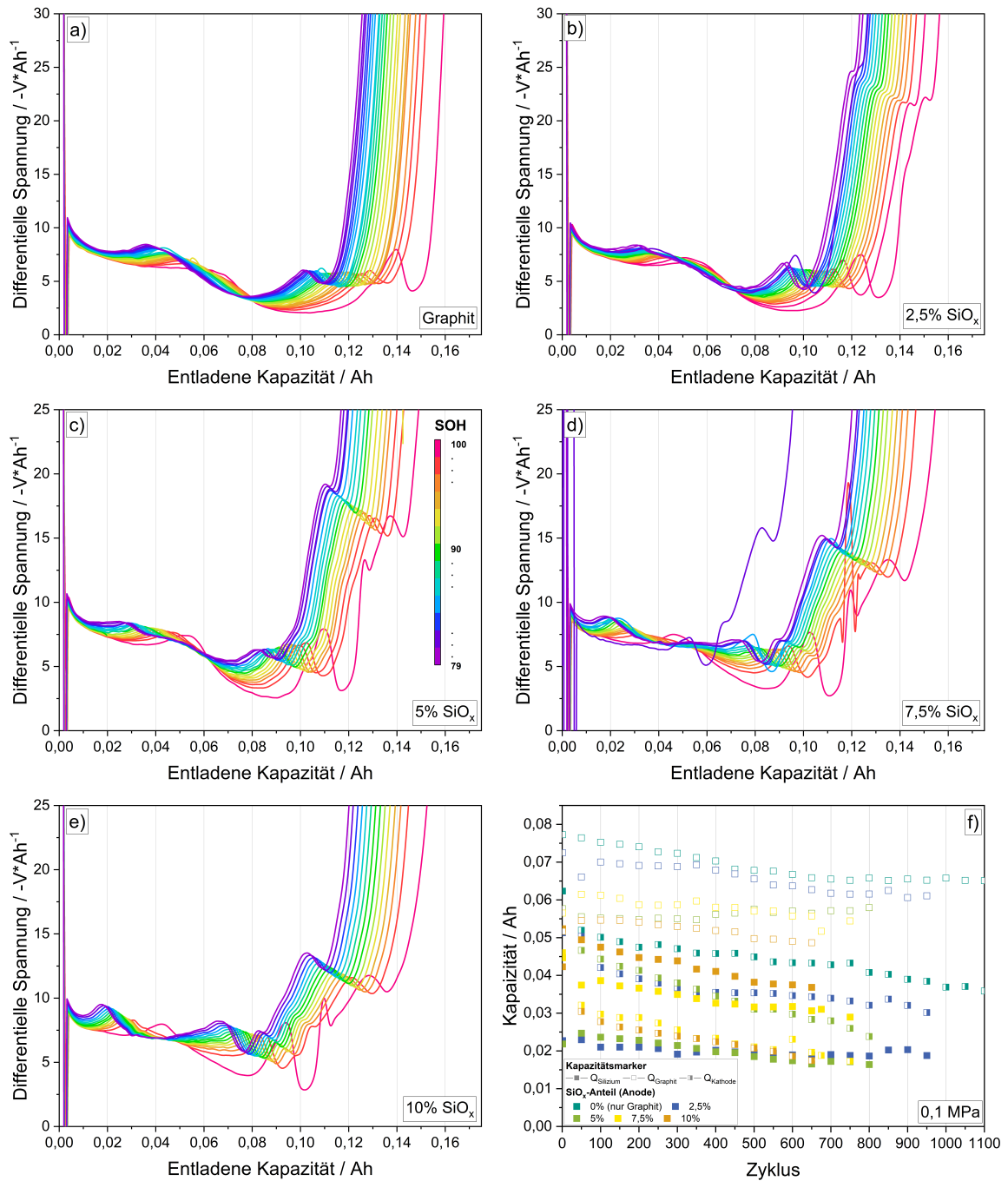


Abbildung 4.16: Alterungsuntersuchungen der verwendeten Pouchzellen mit verschiedenen SiO_x -Gehalten in der Anode und NMC622-Kathoden, welche mit 0,1 MPa gezykelt wurden. a)–e) Differenzielle Spannung aufgetragen über der entladenen Kapazität aus C/20-Entladung alle 50 Zyklen. Die Farbskala zeigt den SOH im dargestellten Zyklus. f) Aus den Diagrammen in a)–e) resultierende Kapazitätsmarker aufgetragen über der Zyklenzahl für Silizium-, Graphit- und Kathodenkapazität zur Bestimmung der jeweiligen Aktivmaterialalterung.

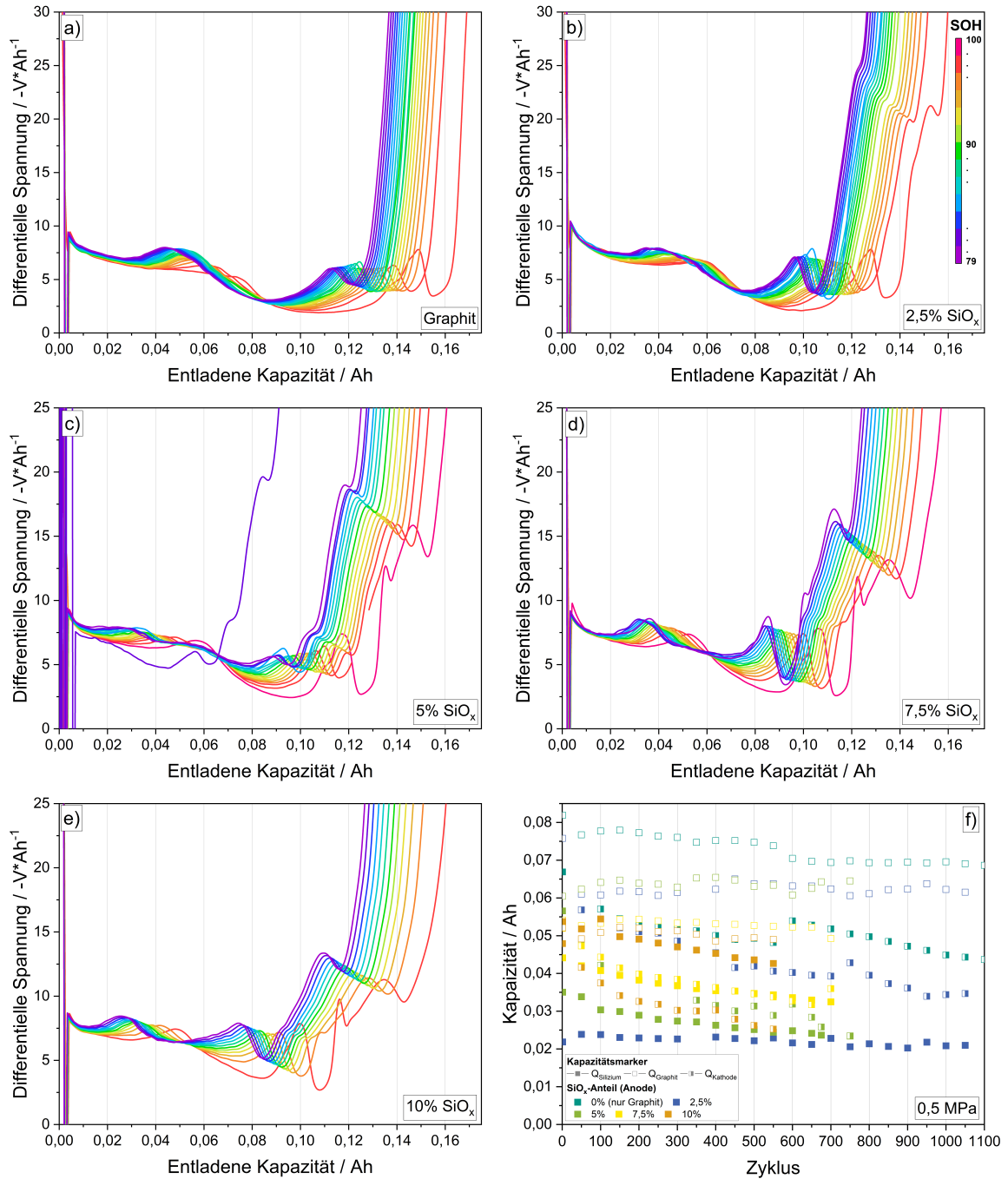


Abbildung 4.17: Alterungsuntersuchungen der verwendeten Pouchzellen mit verschiedenen SiO_x -Gehalten in der Anode und NMC622-Kathoden, welche mit 0,5 MPa gezykelt wurden. a)–e) Differentielle Spannung aufgetragen über der entladenen Kapazität aus C/20-Entladung alle 50 Zyklen. Die Farbskala zeigt den SOH im dargestellten Zyklus. f) Aus den Diagrammen in a)–e) resultierende Kapazitätsmarker aufgetragen über der Zyklenzahl für Silizium-, Graphit- und Kathodenkapazität zur Bestimmung der jeweiligen Aktivmaterialalterung.

4.2.2 Einfluss auf Deckschichtbildung und Partikelalterung

Zur Untersuchung der Elektroden- und Partikelalterung der Anoden und Kathoden und deren Aktivmaterialien wurden neben den zuvor vorgestellten Alterungsuntersuchungen mit Hilfe elektrochemischer Analysemethoden ebenfalls ausführliche Post-mortem-Untersuchungen nach Ende der zyklischen Alterung jeweils bei ca. 80 % SOH (siehe Abbildung 4.13) durchgeführt. Als Vergleichspunkte wurden ebenfalls Zellen im Neuzustand und nach dem Formieren geöffnet und untersucht. Alle Zellen wurden wie in Abschnitt 3.6 beschrieben für die Post-mortem-Analysen vorbereitet, um eine Vergleichbarkeit aller Untersuchungen zu gewährleisten.

Um neben der reversiblen Dickenänderung der verwendeten Elektroden, welche in Abbildung 4.5 dargestellt ist, auch die irreversible Dickenänderung untersuchen zu können, wurden die Elektrodendicken der gezykelten Zellen (vor Vorbereitung für die chemische Analytik) mit Hilfe einer Mikrometerschraube gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Es sind jeweils die Dicken der Anoden und Kathoden in Abhängigkeit des verwendeten SiO_x -Anteils der Anode und des verwendeten äußeren Drucks bei der Zyklisierung dargestellt. Zusätzlich sind die Dicken der einzelnen Elektroden nach der Formierung dargestellt. Alle Werte beziehen sich auf den Ausgangszustand der Elektroden vor dem Zellbau (d. h. den Neuzustand).

Grundsätzlich nimmt die Dicke nach der Formierung mit steigendem SiO_x -Gehalt zu. Einzig die Zellen mit 2,5 % SiO_x zeigen eine etwas größere Dickenänderung als erwartet. Die Kathoden sind nach dem Formieren allesamt etwas dünner als im Neuzustand. Eine abnehmende Kathodendicke im Verlauf der Zyklisierung konnte auch von Pegel et al. und Spingler et al. für nickelreiche Kathoden gezeigt werden [222, 230]. Die mit unterschiedlichen äußeren Drücken bis ca. 80 % SOH gealterten Zellen zeigen eine deutliche Dickenzunahme am Ende der Alterung. Dabei nimmt die Zelldicke für beide Druckbedingungen (0,1 MPa und 0,5 MPa) jeweils mit steigendem SiO_x -Gehalt zu. Die Zellen mit 5 % SiO_x bilden hier die Ausnahme, was bereits in Abbildung 4.16 bzw. Abbildung 4.17 gezeigt werden konnte – hier war ebenfalls die Silizium-Alterung (und Kathodenalterung) überdurchschnittlich groß. Die Kathodendicke nimmt im Vergleich zu den formierten Zellen zu, was vermutlich durch die entstandenen Zersetzungsprodukte des Elektrolyten und dabei entstehenden Oberflächenfilme hervorgerufen wird (vgl. Abbildung 4.8) [34, 239]. Dies kann auch im Folgenden mit Hilfe der ICP-OES- und REM/EDX-Untersuchungen gezeigt und nachgewiesen werden. Grundsätzlich kann auch

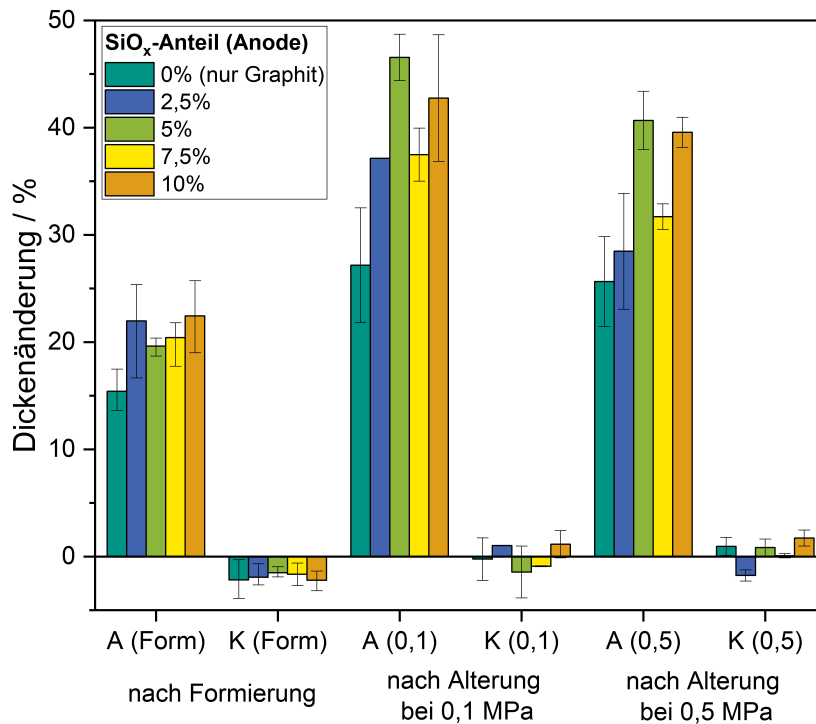


Abbildung 4.18: Dickenänderungen der Elektroden der untersuchten Pouchzellen nach dem Formieren bzw. nach dem Zyklisieren bis ca. 80 % SOH (vgl. Abbildung 4.13) mit äußerem Druck von 0,1 MPa bzw. 0,5 MPa. Die Farbskala für die jeweiligen Elektroden richtet sich nach dem SiO_x-Anteil in der zugehörigen Anode. Aufgetragen ist die Dickenänderung im Vergleich zum Neuzustand der Elektroden (Tabelle 3.1). Pro Balken wurden Messungen von mindestens sechs Kathoden bzw. acht Anoden, d. h. min. zwei Zellen, verwendet.

bei der Untersuchung der Dickenänderung festgehalten werden, dass diese mit erhöhtem äußerem Druck geringer ist. Der äußere Druck unterdrückt die Dickenänderung des Siliziums, was zu einer geringeren Alterung ebendiesen führt [233].

In den folgenden fünf Abbildungen (Abbildung 4.19, Abbildung 4.20, Abbildung 4.21, Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23) sind nun die REM-Aufnahmen der unter verschiedenen äußeren Drücken gezykelten Pouchzellen mit unterschiedlichen SiO_x-Gehalten nach Ende der Zyklisierung bei ca. 80 % SOH gezeigt.

Zunächst sind in Abbildung 4.19 die Ergebnisse der Zellen dargestellt, welche als Anoden-Aktivmaterial nur Graphit (d. h. kein SiO_x) enthalten. Die Oberflächenaufnahmen in Abbildung 4.19 a)–d) zeigen Ablagerungsprodukte auf den Oberflächen der Graphitparti-

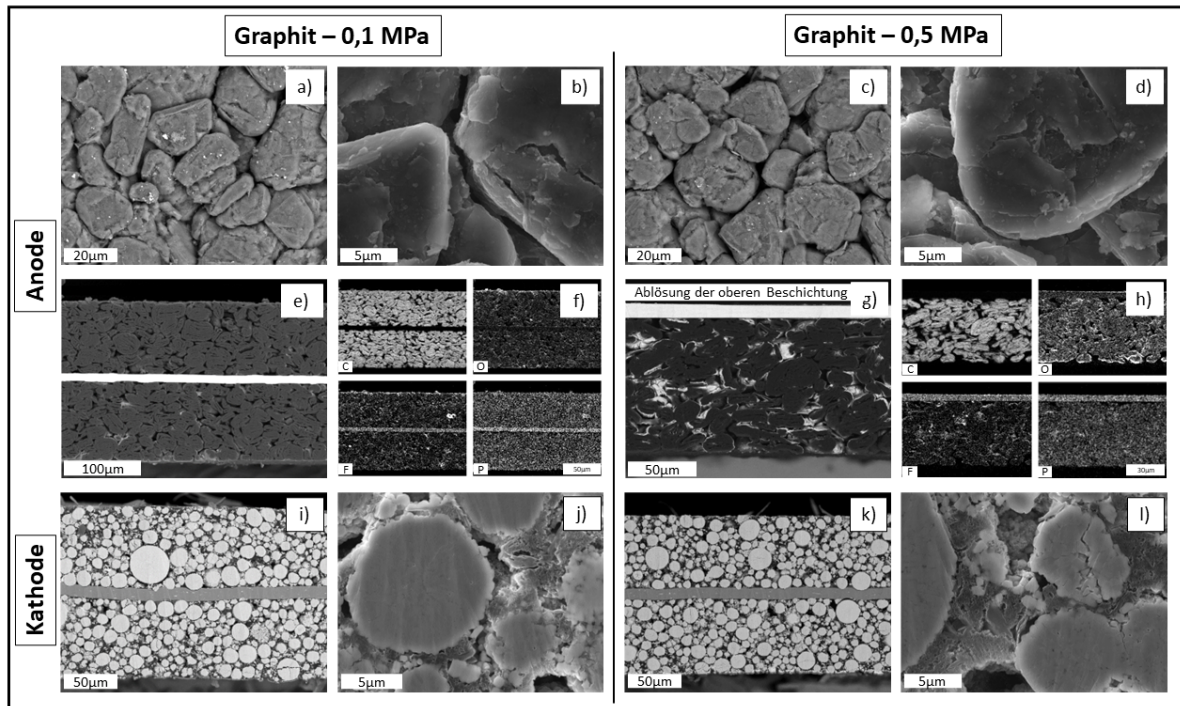


Abbildung 4.19: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der unter äußerem Druck von 0,1 MPa (linke beiden Spalten) bzw. 0,5 MPa (rechte beide Spalten) verspannten und gezykelten Anoden (obere beiden Zeilen) und Kathoden (unterste Zeile) der Pouchzellen, welche als Anoden-Aktivmaterial nur Graphit enthalten. Die Zellen wurden jeweils bei einem SOH von ca. 80% geöffnet (siehe Abbildung 4.13). a)–d) Oberflächenaufnahmen der Anode. e)–l) REM-Querschnitte der Elektroden bzw. einzelner Partikel daraus. f) & h) EDX-Flächenanalysen der Querschnitte der Anoden.

kel (im Vergleich zur neuen Zelle in Abbildung 4.7 a) & b)). Mit Hilfe der EDX-Aufnahmen in Abbildung 4.19 f) & h) sind an den Elektrodenoberflächen die O- und F-Signale verstärkt und ein Film ebendieser Elemente ist erkennbar. Kathodenseitig sind Zersetzungsprodukte nicht direkt optisch sichtbar, allerdings können vereinzelt Partikelbrüche detektiert werden. Die Risse in den Partikel sind bei höherem äußeren Druck verstärkt. Kim et al. konnten ebenfalls mit Hilfe einer Kombination aus REM-Aufnahmen und elektrochemischen bzw. chemisch-physikalischen Messungen zeigen, dass Partikelbrüche die Stabilität der Elektrode senken, was wiederum zu weiteren Partikelbrüchen und einer verstärkten Elektrolytzersetzung und damit zu verstärkter Zellalterung führen kann [170, 240].

Abbildung 4.20 zeigt REM-Aufnahmen der Zellen nach der Zyklisierung, welche anodenseitig 2,5% SiO_x enthalten. Die in den Oberflächenaufnahmen in Abbildung 4.20 a) & c) eckigen, hellen SiO_x -Partikel zeigen im Vergleich zu den Partikeln im Neuzustand (Abbil-

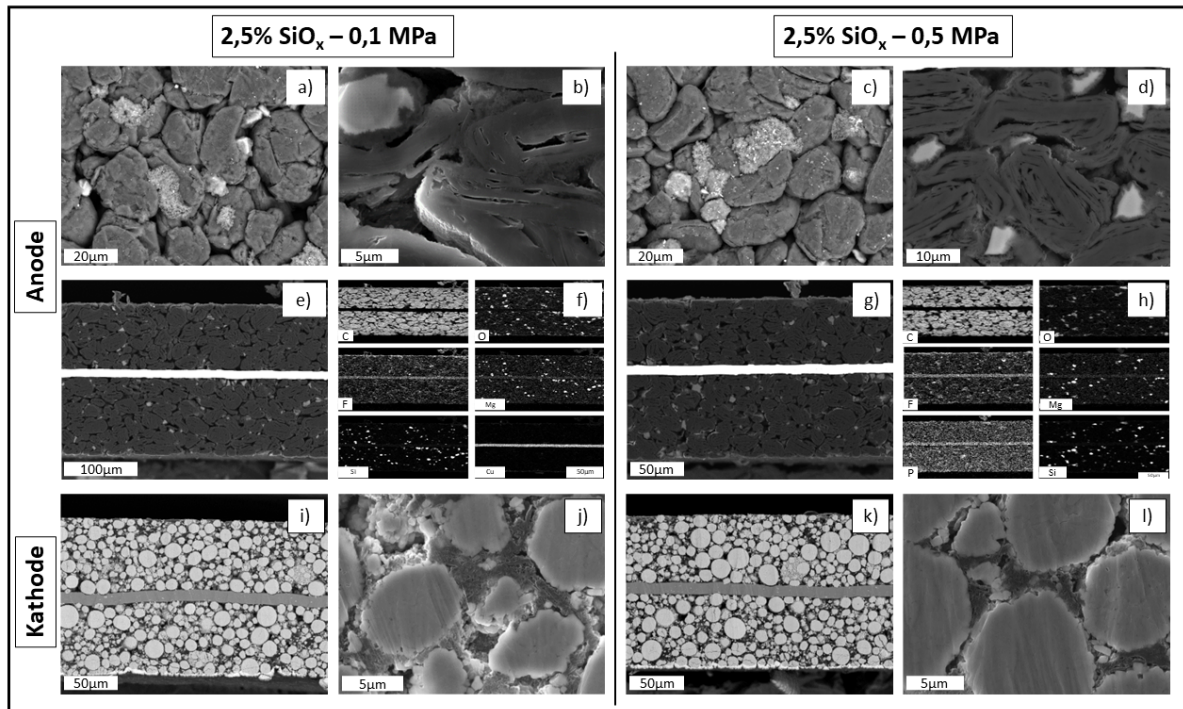


Abbildung 4.20: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der unter äußerem Druck von 0,1 MPa (linke beiden Spalten) bzw. 0,5 MPa (rechte beide Spalten) verspannten und gezykelten Anoden (obere beiden Zeilen) und Kathoden (unterste Zeile) der Pouchzellen, welche als Anoden-Aktivmaterialien Graphit und 2,5 % SiO_x enthalten. Die Zellen wurden jeweils bei einem SOH von ca. 80 % geöffnet (siehe Abbildung 4.13). a) & c) Oberflächenaufnahmen der Anode. b) & d) bzw. e)–l) REM-Querschnitte der Elektroden bzw. einzelner Partikel daraus. f) & h) EDX-Flächenanalysen der Querschnitte der Anoden.

Abbildung 4.7 c) & d)) deutliche Alterungserscheinungen, d. h. Oberflächenfilme bzw. Aufwüchse auf ihrer Oberfläche. Dadurch ist die zuvor eckige Partikelform deutlich verändert. Auch im Querschnitt in Abbildung 4.20 b) & d) können die aufgewachsenen Oberflächenfilme an Zersetzungsprodukten auf den Graphitpartikeln und die morphologische Änderung der SiO_x-Partikel gesehen werden. Die Porosität der Anode wirkt bei der stärker verspannten Zelle (Abbildung 4.20 g)) etwas geringer. Die EDX-Aufnahmen in Abbildung 4.20 f) & h) zeigen wieder aus F und O bestehende Oberflächenfilme. Das im Bereich der SiO_x-Partikel detektierte Mg kommt aus einer Dotierung ebendieser, um die FCE zu erhöhen [241]. Das in dieser Arbeit verwendete hochentwickelte mit Mg dotierte SiO_x zeigt eine sehr gute FCE von 90–92 %, je nach Mischungsverhältnis mit Graphit (siehe Abbildung 4.3 a), Reinmaterial ca. 80–82 %). Durch das enthaltene Mg wird bei der Formierung zusätzlich Magnesiumsilikat gebildet (Gleichung 4.1b), wodurch weniger Li irreversibel in Lithiumsilikat (Gleichung 4.1a) gebunden bzw. „verbraucht“ wird [94, 105, 241]. Die zugehörigen

Reaktionsgleichungen sind beispielhaft (die genaue Reaktionsgleichung bzw. Materialzusammensetzung ist geschützt und patentiert) in Gleichung 4.2.2 gezeigt. Auch für diese Zellen können kathodenseitig Partikelbrüche der NMC-Partikel beobachtet werden. Allerdings ist die Anoden-Alterung insgesamt deutlich ausgeprägter.

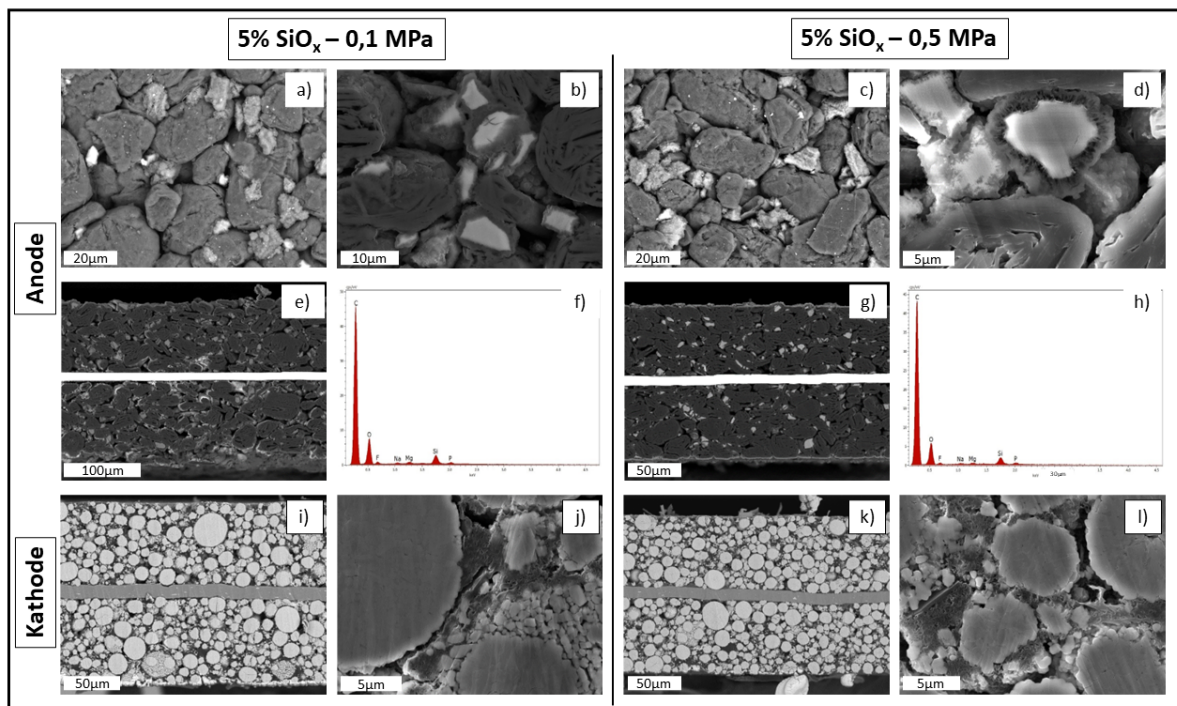
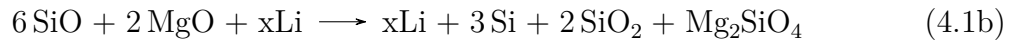
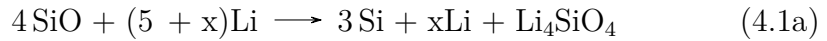


Abbildung 4.21: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der unter äußerem Druck von 0,1 MPa (linke beiden Spalten) bzw. 0,5 MPa (rechte beide Spalten) verspannten und gezykelten Anoden (obere beiden Zeilen) und Kathoden (unterste Zeile) der Pouchzellen, welche als Anoden-Aktivmaterialien Graphit und 5 % SiO_x enthalten. Die Zellen wurden jeweils bei einem SOH von ca. 80 % geöffnet (siehe Abbildung 4.13). a) & c) Oberflächenaufnahmen der Anode. b) & d) und e) & g) REM-Querschnitte der Anoden bzw. einzelner Partikel daraus. i)–l) REM-Querschnitte der Kathoden bzw. einzelner Partikel daraus. f) & h) EDX-Flächenanalysen der Oberflächenausschnitte von a) bzw. c).

Ähnliche Beobachtungen sind auch für die Zellen, welche 5 % SiO_x enthalten (Abbildung 4.21), zu machen. In Abbildung 4.21 a)–d) kann wieder deutlich die Partikelalterung

der SiO_x -Partikel gesehen werden. In Abbildung 4.21 d) sind die schwammartigen Zersetzungsprodukte besonders gut dargestellt - diese bilden sich fortlaufend u. a. auf Grund der Dickenänderung und dem damit fortwährenden Aufbrechen der gebildeten SEI während dem Laden- und Entladen [15, 83, 172, 175, 180]. In Abbildung 4.21 f) & h) sind EDX-Flächenanalysen der Oberflächenausschnitte von Abbildung 4.21 a) & c) gezeigt. Dort können neben den Elementen der Anoden-Aktivmaterialien auch typische Elemente der Zersetzungsprodukte wie F, P und O detektiert werden, welche auf Lithiumfluorid (LiF), Lithiumcarbonat (Li_2CO_3), Lithiummethylcarbonat ($\text{LiO-CO}_2\text{CH}_3$), Lithiummethyldicarbonat ($(\text{LiOCO}_2\text{CH}_2)_2$) und Lithiumoxid (Li_2O), also die typischen SEI-Bestandteile, hindeuten [161, 162]. In Abbildung 4.21 j) & k) kann ein Spalt zwischen NMC-Aktivmaterialpartikel und der umgebenden Leitruß-/Binderstruktur beobachtet werden. Diese Grenzflächenablösung mit zunehmender Alterung wurde ausführlich von Xu et al. beschrieben [170].

In Abbildung 4.22 sind die REM-Aufnahmen der Zellen, deren Anoden 7,5 % SiO_x enthalten, dargestellt. Wie für die zuvor beschriebenen Zellen, können auch hier die zuvor beschriebenen Alterungserscheinungen beobachtet werden. Im Querschnitt der Anoden, können zudem beginnende Risse, vorwiegend entlang der SiO_x -Partikel in der Elektrode, beobachtet werden. Die Anoden-Querschnitte in Abbildung 4.22 e)–h) zeigen deutliche Oberflächenfilme auf deren Oberflächen. Diese sind deutlich stärker vorhanden und sichtbar im Vergleich zu den Zellen, welche weniger SiO_x enthalten. Auch kathodenseitig sind Zersetzungsprodukte aus F, P und O auf den Elektrodenoberflächen zu finden. Diese treten verstärkt bei den Zellen, welche unter 0,5 MPa äußerem Druck gezykelt wurden, auf. Auch sind hier wieder deutliche Partikelbrüche, vor allem bei den größeren NMC-Partikeln, erkennbar.

Bei den Zellen, welche 10 % SiO_x in der Anode enthalten, sind die jeweiligen zuvor optisch beobachtbaren Alterungserscheinungen abermals erhöht, vor allem bei den Zellen, welche unter erhöhtem äußerem Druck von 0,5 MPa gezykelt wurden (Abbildung 4.23 g)–h)). Auch auf den Kathoden können Oberflächenfilme detektiert werden. Zusätzlich sind ebenfalls Partikelbrüche erkennbar [170].

Insgesamt kann beim Vergleich der Zellen mit unterschiedlichen SiO_x -Gehalten festgehalten werden, dass mit steigendem SiO_x -Gehalt auch die Dickenänderung (sowohl reversibel als auch irreversibel) zunimmt, was für zusätzliche mechanische Beanspruchung der einzelnen Elektrodenlagen bzw. der enthaltenen Partikel sorgt, was wiederum zu schnellerer und erhöhter Alterung führt [11, 15, 33, 170].

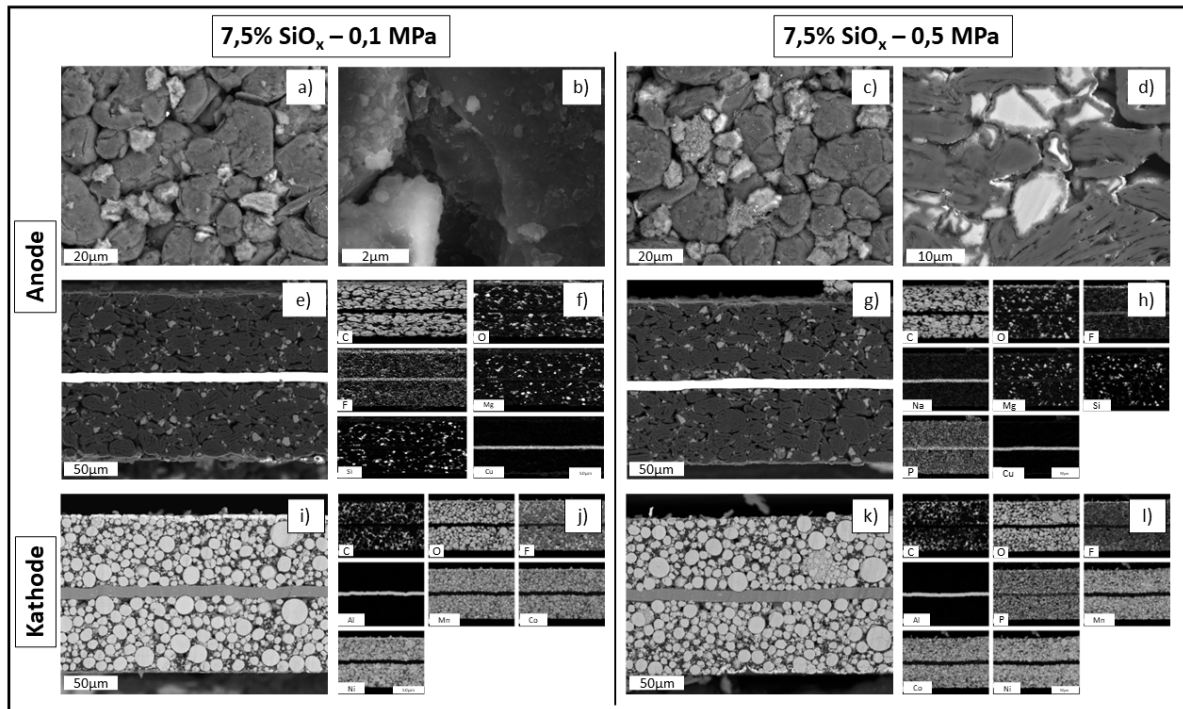


Abbildung 4.22: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der unter äußerem Druck von 0,1 MPa (linke beiden Spalten) bzw. 0,5 MPa (rechte beide Spalten) verspannten und gezykelten Anoden (obere beiden Zeilen) und Kathoden (unterste Zeile) der Pouchzellen, welche als Anoden-Aktivmaterialien Graphit und 7,5 % SiO_x enthalten. Die Zellen wurden jeweils bei einem SOH von ca. 80 % geöffnet (siehe Abbildung 4.13). a)–c) Oberflächen-aufnahmen der Anoden. b)–h) REM-Querschnitte der Anoden bzw. einzelner Partikel daraus. i)–l) REM-Querschnitte der Kathoden bzw. einzelner Partikel daraus. f) & h) EDX-Flächenanalysen der Querschnitte der Anoden. j) & l) EDX-Flächenanalysen der Querschnitte der Kathoden.

Neben den zuvor gezeigten REM- und EDX-Aufnahmen der neuen und gealterten Elektroden der verschiedenen Pouchzellen wurden weitere chemisch-physikalische Analysen in Form von ICP-OES, TGA und photometrischen Messungen durchgeführt, um den Einfluss des äußeren Drucks auf die Zelle bzw. der (chemisch-physikalischen) Alterung ihrer Bestandteile weiter quantifizieren zu können. Es wurden jeweils Elektroden im Neuzustand mit formierten bzw. den bei unterschiedlichen Drücken gealterten untersucht und verglichen. Mit Hilfe von ICP-OES kann die Zu- oder Abnahme einzelner Elemente in der Zusammensetzung der Anoden bzw. Kathoden untersucht und somit Rückschlüsse auf spezifische Alterungsmechanismen wie Partikelalterung, Lithiumverlust, Elektrolytzerersetzung etc. (vgl. Unterabschnitt 2.7.2) gezogen werden [11]. Mit Hilfe der Photometrie können Aussagen über den Silizium-Gehalt der Proben getroffen werden [33]. Aus Grün-

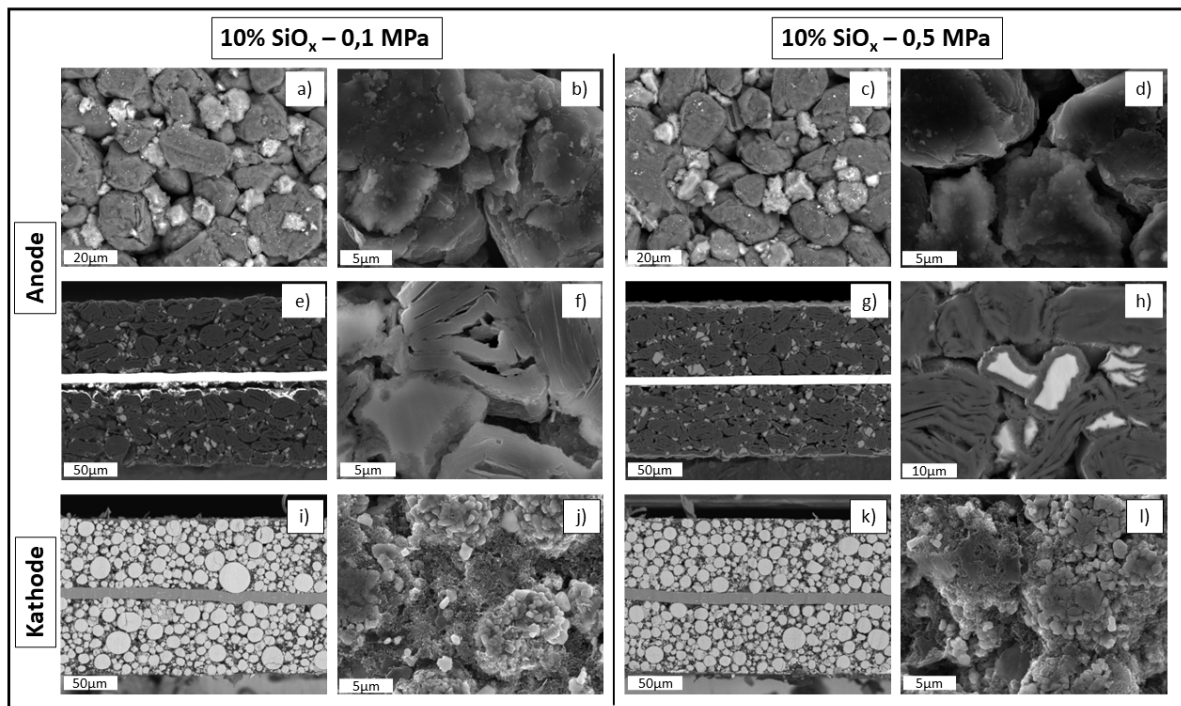


Abbildung 4.23: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der unter äußerem Druck von 0,1 MPa (linke beiden Spalten) bzw. 0,5 MPa (rechte beide Spalten) verspannten und gezykelten Anoden (obere beiden Zeilen) und Kathoden (unterste Zeile) der Pouchzellen, welche als Anoden-Aktivmaterialien Graphit und 10 % SiO_x enthalten. Die Zellen wurden jeweils bei einem SOH von ca. 80 % geöffnet (siehe Abbildung 4.13). a)–d) Oberflächen-aufnahmen der Anoden. e)–l) REM-Querschnitte der Elektroden bzw. einzelner Partikel daraus.

den der Übersichtlichkeit ist in Tabelle 4.1 nur eine Auswahl der relevanten Elemente dargestellt. Darüber hinaus wurden thermogravimetrische Untersuchungen an den neuen, formierten und an den gealterten Anoden und Kathoden durchgeführt. Im Verlauf der Formierung und Alterung bildet sich auf den Partikel- bzw. Elektrodenoberflächen ein Film aus (organischen) Zeretzungsprodukten, welcher bei den thermogravimetrischen Untersuchungen in N₂-Atmosphäre pyrolysiert bzw. verbrannt wird oder als Rückstand nach der Messung übrig bleibt [161, 242]. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Zellen mit den unterschiedlichen SiO_x-Gehalten in Blöcken, von oben nach unten mit aufsteigendem Si-Gehalt, aufgeteilt. Die oberste Zeile zeigt jeweils die Messungen für die Elektrode im Neuzustand, darunter folgen die Messungen für die (im Pouchzellsetup) formierte Elektrode und darunter sind die Untersuchungen der bei 0,1 MPa bzw. 0,5 MPa gealterten Zellen dargestellt. Links jeweils die Messungen für die Anoden und rechts die der dazugehörigen Kathoden.

Tabelle 4.1: Chemisch-physikalische Analysen der Pouchzellen mit verschiedenen SiO_x -Gehalten, sowohl im Neuzustand, im formierten Zustand und nach Ende der Zyklisierung bei ca. 80 % SOH, gezykelt unter 0,1 MPa bzw. 0,5 MPa. Ergebnisse aus ICP-OES-Messungen, Silizium-Bestimmung mittels Photometrie und thermogravimetrischen Analysen, jeweils für Anoden und Kathoden.

SiO _x -Anteil		Anode					Kathode					
		ICP-OES		Photometrie	Thermogravimetrie		ICP-OES			Thermogravimetrie		
		Li	P	Si	Massenverlust in N ₂	Rückstand m-%	Co	Li	Ni	P	Massenverlust in N ₂	Rückstand m-%
0 %	Neu	< 0,01	< 0,02	< 0,01	2,8	0,6	10,97	5,92	32,11	< 0,02	5,1	94,3
	Formiert	1,00	0,03	< 0,01	3,2	1,4	10,73	5,86	30,74	< 0,02	8,0	91,7
	0,1 MPa	1,81	0,19	< 0,01	4,9	1,7	10,62	5,28	30,68	0,05	9,5	90,1
	0,5 MPa	1,87	0,23	< 0,01	5,1	1,8	10,42	5,18	30,49	0,06	9,4	90,4
2,5 %	Neu	< 0,01	< 0,02	1,26	2,6	3,7	10,97	5,92	32,11	< 0,02	5,1	94,3
	Formiert	0,83	0,03	1,17	2,9	5,0	10,81	5,96	30,95	< 0,02	7,5	92,4
	0,1 MPa	2,20	0,19	1,09	3,2	7,5	9,98	5,09	31,38	0,05	10,0	98,8
	0,5 MPa	2,11	0,21	1,04	4,5	7,4	10,53	5,10	30,25	0,04	9,9	89,7
5 %	Neu	< 0,01	< 0,02	2,45	2,6	6,4	10,97	5,92	32,11	< 0,02	5,1	94,3
	Formiert	0,87	0,03	2,37	2,6	8,0	10,72	5,91	30,71	< 0,02	7,6	92,2
	0,1 MPa	2,37	0,17	2,23	3,0	10,5	10,15	4,96	32,03	0,05	10,1	89,5
	0,5 MPa	2,46	0,20	2,24	3,3	10,5	9,95	4,97	31,23	0,05	10,0	89,8
7,5 %	Neu	< 0,01	< 0,02	3,71	2,6	8,1	10,97	5,92	32,11	< 0,02	5,1	94,3
	Formiert	1,04	0,04	3,49	2,4	12,2	10,82	5,93	30,96	< 0,02	7,7	92,1
	0,1 MPa	2,46	0,20	3,32	3,0	14,3	10,13	4,98	31,63	0,05	10,3	89,5
	0,5 MPa	2,69	0,16	3,29	2,2	14,8	10,27	5,02	31,83	0,05	9,8	89,8
10 %	Neu	< 0,01	< 0,02	4,96	2,6	11,8	10,97	5,92	32,11	< 0,02	5,1	94,3
	Formiert	1,16	0,04	4,62	2,0	15,1	10,82	5,86	31,09	< 0,02	7,7	92,1
	0,1 MPa	2,86	0,19	4,47	2,2	17,3	9,88	4,78	30,64	0,04	10,3	89,4
	0,5 MPa	2,86	0,20	4,33	1,8	17,5	10,71	4,29	31,45	0,07	10,1	89,6

Grundsätzlich kann für alle Anoden festgehalten werden, dass mit zunehmendem Alterungszustand (neu < formiert < gealtert) die Zersetzungsprodukte auf der Anode zunehmen. Dies kann am erhöhten Li- und P-Wert gesehen werden. Gleichzeitig nimmt der Li-Gehalt der dazugehörigen Kathoden entsprechend ab. Im Neuzustand der Anode ist selbstredend noch kein Li oder P enthalten. Dieses ist noch komplett in der Kathode bzw. dem Leitsalz gebunden. Beim Formieren bildet sich dann die SEI auf der Anode aus und der Li- und P-Gehalt dieser nimmt durch z. B. Bildung von Li_2CO_3 , $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, ROCO_2Li etc. oder Li_xPF_y bzw. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ zu [158, 243]. Mit fortgeschrittener Alterung nehmen diese Produkte auf Grund stärkerer Zersetzung dann weiter zu. Dabei zeigen im Durchschnitt die Zellen, welche bei äußerem Druck von 0,5 MPa während der Zyklisierung verspannt waren, höhere Werte. Dies deutet auf eine stärkere Zersetzung bzw. Materialalterung hin.

Für die Kathodenseite können diese Beobachtungen ebenfalls gemacht werden, d. h. der P-Gehalt nimmt auf Grund von oberflächlich aufwachsenden Zersetzungsprodukten des Elektrolyten zu [158, 243]. Allerdings sind die Unterschiede hier weniger ausgeprägt als anodenseitig. Der Li-Gehalt der Kathoden nimmt im Verlauf der Alterung, wie oben beschrieben, ab. Bei optimalem Druck ist der Verlust des zyklisierbaren Lithiums

aus der Kathode (LLI) am geringsten, wie Mussa et al. zeigen konnten [238]. Auf der Kathodenseite kann im Verlauf der Alterung ebenfalls eine Abnahme der Werte für Co und Ni beobachtet werden. Die Co- bzw. Ni-Migration von der Kathode zur Anode ist allerdings so gering, dass die Absolutwerte so klein sind und unter der Nachweisgrenze liegen, sodass für Anodenseite keine Absolutwerte für diese Elemente angegeben werden können.

Auf Grund der Deckschichtbildungen zeigen die Zellen sowohl anoden- als auch kathodenseitig erhöhte Massenverluste in der Stickstoffphase im Vergleich von Neuzustand, formiertem und gealtertem Zustand. Dies weist auf einen erhöhten organischen Gehalt in den gealterten Elektroden hin, was mit Hilfe der Thermogravimetrie detailliert untersucht werden konnte [214]. Bei den niedrigen SiO_x -Gehalten (0–5 % SiO_x) sind anodenseitig größere Massenverluste bei den Zellen, welche bei 0,5 MPa verspannt waren zu beobachten, bei den hohen Gehalten (7,5–10 % SiO_x) sind diese bei den 0,1 MPa-Zellen geringer. Für die Kathode kann kein direkter Druckeinfluss beobachtet werden. Rückstände am Ende der Messung sind auf schwerlösliche Verbindungen zurückzuführen, welche aus der SEI bzw. den Zersetzungsprodukten stammen [33]. Für die Anode gibt es einen größeren Unterschied zwischen den formierten und gealterten Zellen, allerdings ist auch hier kein direkter Druckeinfluss bei den gealterten Zellen erkennbar. Ebenso bei der Kathode, hier setzt sich der Rückstand im Wesentlichen aus Aktivmaterialgehalt inklusive schwerlöslicher Zersetzungsprodukte zusammen.

Durch Messungen des Si-Gehalts der unterschiedlichen Proben lässt sich die Partikel- und Elektrodenalterung detailliert untersuchen. Hier lässt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen (Alterungs-)zustand der Anoden und Silizium-Gehalt feststellen. Im Neuzustand zeigen alle Proben jeweils den höchsten Gehalt an Silizium. Sobald allerdings eine elektrochemische Reaktion stattgefunden hat (Formierung, Alterung) werden geringere Si-Gehalte im Anodenmaterial detektiert. McBrayer et al. und Bareno et al. konnten zeigen, dass bei der Alterung von siliziumhaltigen Aktivmaterialien gasförmige Si-Verbindungen, wie z. B. SiF_4 und H_2SiF_6 entstehen, da Si-(haltige)-Materialien im sog. hydrolytischen HF-Zyklus reagieren [150, 181, 182, 244, 245]. Dadurch nimmt der absolute Si-Feststoffgehalt in den Proben ab. Die Abnahme des Si-Gehalts kann also als Maß für die Aktivmaterialalterung herangezogen werden. Die dazugehörigen Reaktionen wurden bereits in Gleichung 3.6.7 in Abschnitt 3.6 beschrieben, da diese ebenfalls für die Si-Bestimmung genutzt werden. Zwischen dem Neuzustand und dem formierten Zustand der Elektrode liegen bei allen untersuchten SiO_x -Gehalten ca. 6–8 Prozentpunkte.

Im gealterten Zustand beträgt der „Restgehalt“ an festen, messbaren Si-Verbindungen im Durchschnitt noch etwa 90 % vom Neuzustand. Dabei ist die Alterung des in den Anoden enthaltenen SiO_x minimal größer, bei stärkerem äußeren Druck (d. h. 0,5 MPa Verspannung im Vergleich zu 0,1 MPa) auf die Zellen bzw. deren Elektroden, vor allem bei den niedrigen Si-Gehalten. Die Unterschiede sind allerdings minimal.

4.2.3 Einfluss auf die Elektrolytzersetzung

Vor allem für Si-(haltige) Anoden spielt das Elektrolytadditiv Fluorethylencarbonat (FEC) eine entscheidende Rolle bei der Verbesserung der Zellkapazität und Zyklenlebensdauer auf Grund der Eigenschaft, dass eine dünne, gleichmäßige SEI mit geringem Widerstand gebildet wird [139, 142, 243, 246].

Tabelle 4.2: FEC-Anteile im Elektrolyten nach der Alterung der untersuchten Pouchzellen mit verschiedenen SiO_x -Gehalten in der Anode bei unterschiedlichen äußeren Drücken, bestimmt mittels GC-MS. Pro Tabelleneintrag jeweils Mittelwert aus zwei Zellen.

		SiO_x-Anteil in der Anode				
		<i>m-%</i>				
		0	2,5	5	7,5	10
FEC-Anteil <i>m-%</i>	Neu	5	5	5	5	5
	0,1 MPa	3,5	1,1	1,5	1,3	2,2
	0,5 MPa	4,9	3,2	2,4	1,5	2,8

In dieser Arbeit wurde mit Hilfe der Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC-MS) der FEC-Abbau in den bei unterschiedlichen Drücken gezykelten siliziumhaltigen Pouchzellen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 gezeigt. Im Neuzustand betrug der FEC-Anteil im Elektrolyten jeweils 5 m-%. Nach Öffnung der gealterten Zellen bei jeweils 80 % SOH wurde der FEC-Gehalt im Elektrolyten erneut bestimmt. Dabei kann ein Druckeinfluss auf den FEC-Abbau beobachtet werden. Dabei zeigen die Zellen, welche bei 0,1 MPa gezykelt wurden am Ende der Alterung für alle Si-Gehalte einen geringeren FEC-Anteil als die Zellen, welche bei 0,5 MPa äußerem Druck gealtert wurden. Eine mögliche Ursache hierfür ist die geringere, zur Elektrolytzersetzung zur Verfügung stehende, Partikeloberfläche bei den Zellen, welche mit größerem äußeren Druck gezykelt wurden [247, 248]. Ebenso hat auch die unterschiedliche Oberfläche der Aktivmaterialien Graphit und SiO_x einen Einfluss auf den FEC-Abbau [142].

4.3 Alterungsuntersuchungen an kommerziellen Rundzellen

Unterschiedlichste Alterungsaspekte wurden und werden in der neueren Literatur untersucht, oft jedoch bei unterschiedlichen Zellformaten und oft nur an Labor- oder selbstgebauten Zellen, die weniger reproduzierbar und vertrauenswürdig sind als kommerzielle Zellen, welche auf Grund ihrer standardisierten, etablierten Produktionsprozesse eine sehr hohe Vergleichbarkeit und damit optimale Voraussetzungen für reproduzierbare Untersuchungen und eine geringe Zell-zu-Zell-Variation aufweisen [38, 39]. Durch die gewickelte Form des Elektrodenstapels ergeben sich einige Besonderheiten im Alterungsverlauf, welche im folgenden Kapitel ebenfalls ausführlich untersucht und erläutert werden. Die meiste vorhandene Literatur betrachtet die zahlreichen unterschiedlichen Aspekte (z. B. Dickenänderung, Alterung mit variierenden Spannungsfenstern, Ladezeit und Schnellladefähigkeit, Verformung der Jelly-Roll, etc.) von siliziumhaltigen zylindrischen Zellen isoliert voneinander, was bereits in Abschnitt 1.2 erläutert wurde [11, 13, 14, 40–51].

Um die im vorherigen Kapitel systematisch untersuchten Alterungseinflüsse und Effekte auf reale, kommerziell erhältliche Zellen anzuwenden, wurden die in Unterabschnitt 3.2.3 beschriebenen Rundzellen vom Typ 18650 verwendet.

4.3.1 Chemisch-physikalische Charakterisierung der untersuchten Zellen

Zur detaillierten chemisch-physikalischen Analyse der o. g. Zellen und deren Bestandteilen wurden verschiedenste Untersuchungsmethoden eingesetzt. Die wichtigsten Zell- und Elektrodenparameter sowie die chemische Zusammensetzung der untersuchten Zellen und ihrer Bestandteile im Neuzustand sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Diese Daten bilden den Ausgangs- bzw. Referenzzustand für die im weiteren Verlauf dieses Kapitels vorgestellten Alterungsuntersuchungen. REM-Aufnahmen der Anoden aller untersuchter Zelltypen bei 100 % SOH sind in Abbildung 4.42 dargestellt. Drei Zellen nutzen neben Graphit auch Silizium in der Anode. GA und VTC6 haben Siliziumoxid (SiO_x) und 30Q hat ein Graphit/Silizium (Gr/Si)-Komposit als Zusatz zu Graphit als Anoden-Aktivmaterial. Wie bereits beschrieben ist das Kathoden-Aktivmaterial jeweils NCA.

Tabelle 4.3: Elektroden- und Elektrolytzusammensetzung sowie Gehäusedicken der untersuchten kommerziellen Rundzellen. Verschiedene untersuchte Parameter, getrennt nach Anode, Kathode und Elektrolyt. Gravimetrische Kapazitäten berechnet mit Aktivmaterialkapazitäten aus [91, 125, 228, 229].

			Panasonic NCR18650 BL	Panasonic NCR18650 GA	Samsung INR18650 30Q	Sony US18650 VTC6
Anode						
Zusammensetzung	<i>m-%</i>	Graphit und Leitfähigkeitsadditive	94,6	90,1	85,1	86,2
		Binder	2,2	2,8	2,9	2,9
Beschichtungsdicke (einseitig)	μm	Sonstige (Rückstand)	1,4	7,1	11,0	9,9
			100,8	88,8	51,2	60,2
Ableiterdicke	μm		9,1	8,0	10,2	10,4
Aktivmaterial			Graphit	Graphit + SiO _x	Graphit + Gr/Si-Komposit	Graphit + SiO _x
Gravimetrische Kapazität	mAh g^{-1}		330,4	344,4	386,9	369,1
Flächenbeladung	mg cm^{-2}		16,2	14,4	8,0	9,0
Beschichtete Elektrodenfläche	cm^2		687,9	745,2	1086,2	985,9
Kapazitätsanteil Silizium	$\%$		0	15,2	27,7	23,2
Kathode						
Zusammensetzung	<i>m-%</i>	NCA	96,0	93,9	94,6	94,2
		Leitfähigkeitsadditive	1,3	1,9	1,9	2,3
Beschichtungsdicke (einseitig)		Binder	2,7	4,2	3,5	3,5
			79,5	74,8	47,0	53,0
Ableiterdicke			15,0	16,0	16,8	15,2
Aktivmaterial	<i>mol-%</i>	x (Ni)	0,80	0,85	0,84	0,87
		Li(Ni _x Co _y Al _z)O ₂ y (Co)	0,15	0,10	0,11	0,08
		z (Al)	0,05	0,05	0,05	0,05
			192,0	201,9	203,4	207,2
Gravimetrische Kapazität	mAh g^{-1}		27,3	25,5	15,8	17,4
Flächenbeladung	mg cm^{-2}		657,1	710,2	1049,8	957,0
Beschichtete Elektrodenfläche	cm^2					
Weitere Komponenten						
Lösemittel-Zusammensetzung des Elektrolyt	<i>m-%</i>	EC	14,6	18,2	17,9	26,6
		EMC	4,9	5,1	0	4,9
		DMC	73,2	69,0	63,2	62,2
		FEC	0	0	17,9	7,3
		VC	6,5	6,2	0	0
Gehäusedicken	μm	Andere	0,8 (MiPC)	1,5 (MiPC)	1,0 (BdN)	0
			126	302	163	166

Vermutlich zur Abdämpfung der Siliziumvolumenänderung werden mit ca. 3 % Binderanteil in den Anoden der untersuchten Si-haltigen Zellen etwas mehr Binder verwendet als in BL, welche nur Graphit als Anoden-Aktivmaterial besitzt [132, 133]. Der absolute Silizium-Gehalt der Si-haltigen Zellen beträgt zwischen 1,84 % und 3,37 % für GA bzw. VTC6 und 3,48 % für 30Q, was in einem Silizium-Kapazitätsanteil (ermittelt durch DV-Analyse) von 15,2 % (GA), 23,2 % (VTC6) bzw. 27,7 % für 30Q resultiert [11]. Die großen Unterschiede im Silizium-Kapazitätsanteil bei wenig unterschiedlichem absoluten Si-Gehalt sind darauf zurückzuführen, dass SiO_x eine gravimetrische Kapazität von etwa 1,2–1,6 Ah g⁻¹ besitzt und nano-Si-Materialien von ungefähr 2–3,5 Ah g⁻¹ [74, 94, 249, 250]. Mit zunehmendem Silizium-Kapazitätsanteil nimmt die Anodendicke und die Flächenbeladung ab und die gravimetrische Anodenkapazität steigt (bei gleicher Anodenfläche). Ähnliche Verhältnisse gelten für die Kathode: Höhere Nickelgehalte im Aktivmaterial führen zu höheren gravimetrischen Kapazitäten [32, 125].

Tabelle 4.4: Balancing zwischen Anode und Kathode der untersuchten Zellen. Berechnet mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Verfahren. Zum einen aus der Flächenbeladung mit absoluten physikalischen Messgrößen und zum anderen aus elektrochemischen Messungen.

Messmethode	Panasonic NCR18650 BL	Panasonic NCR18650 GA	Samsung INR18650 30Q	Sony US18650 VTC6
	Balancing zwischen Anode/Kathode			
Physikalische Messgrößen (Flächen, Massen, ...)	1,02	0,96	0,97	0,93
Elektrochemische Messungen (C/10 Entladung)	1,07	1,08	1,09	1,11

Ein weiterer wichtiger Parameter für Energiedichte und Alterungsverhalten ist das Verhältnis zwischen Anoden- und Kathoden-Balancing), das sog. a/c-Verhältnis („anode/cathode“ bzw. häufig auch als n/p-Verhältnis („negative/positive“) bezeichnet). Für die Neigung zum Lithium-Plating ist dieser Parameter entscheidend [251–253]. Während der Formierung, d. h. dem ersten Laden und Entladen der neuen Zellen, wird die SEI auf der Anode gebildet, wie bereits in Unterabschnitt 2.7.1 beschrieben [254]. Sie besteht hauptsächlich aus Zersetzungsprodukten wie Li_2CO_3 , LiF und Li_2O , etc. [161, 255]. Dieser Prozess „verbraucht“ teilweise Lithium aus der Kathode. Silizium verbraucht mehr Li als Graphit und kleinere Siliziumpartikel verbrauchen mehr Li als z. B. größere Partikel [23, 256]. Auf Grund des hohen initialen Kapazitätsverlustes (ICL) von Siliziummaterialien (bei SiO_x noch höher im Vergleich zu Nano-Si [94]) sind die Kathoden im Neuzustand überbalanciert ($a/c < 1$), was mit Hilfe von exakter Bestimmung der Elektrodenkomponenten und deren Anteile, der Beladungen, Massen und Elektrodenflächen untersucht und bestimmt werden kann. Die Absolutwerte sind in der oberen Tabellenzeile in Tabelle 4.4 gezeigt. Bei der Bestimmung des Elektrodenbalancings aus elektrochemischen Messungen in Laborzellen werden a/c-Verhältnisse von 1,07 (BL) bis 1,11 (VTC6) gemessen, was gängige Literaturwerte sind [257, 258]. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 in der unteren Zeile dargestellt. Das Anodenpotential (gegen Li/Li^+) von z. B. VTC6 im Vergleich zu 30Q ist am Ende des Ladevorgangs höher (100% SOC), wie Messungen mit Referenzelektroden zeigen [33]. Bei höheren a/c-Verhältnissen wird die Anode nur teilweise genutzt, was zu einer längeren Lebensdauer und geringeren Dickenänderung führt [11, 94, 124].

Bei der Untersuchung des Elektrolyten in den Zellen im Neuzustand fällt auf, dass der Elektrolyt der 30Q-Zellen einen sehr hohen Gehalt an FEC von 17,9 m-% (VTC6: 7,3 m-%) aufweist. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Jaumann et al. und Wetjen et al., weil kleinere Partikel mit größerer Oberfläche deutlich mehr FEC benötigen, um eine stabile SEI aufzubauen [141, 259]. VC als Elektrolytadditiv kann auch bei SiO_x -haltigen Zellen genutzt werden (vgl. GA), die gebildete SEI besitzt allerdings einen erhöhten Diffusionswiderstand [139].

4.3.2 Elektrochemische Charakterisierung

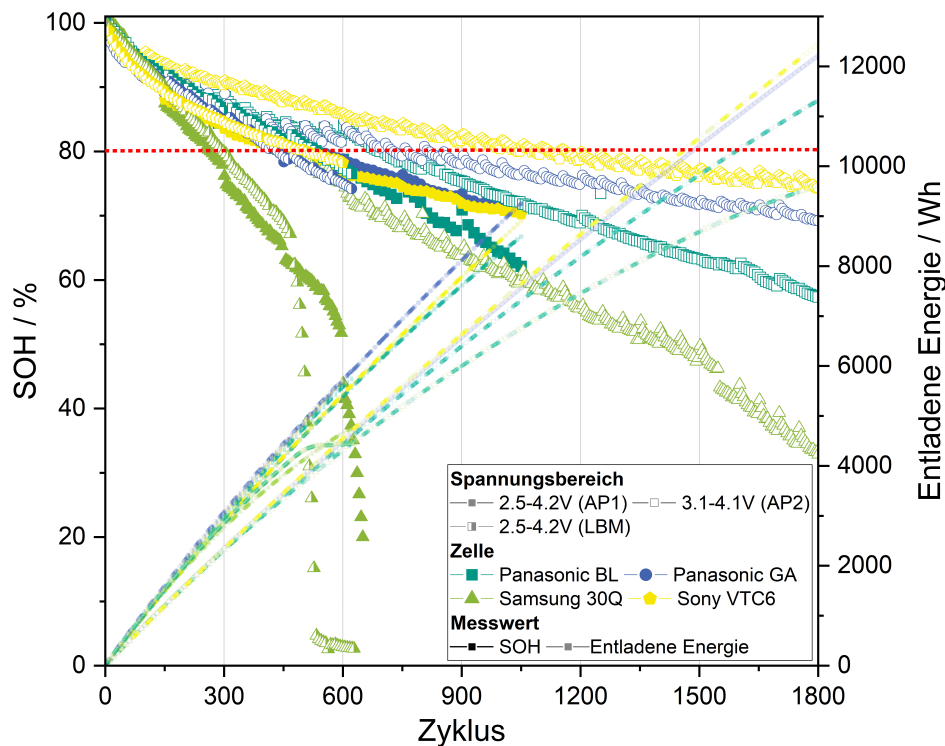


Abbildung 4.24: State of health (SOH) und entladene Energie aufgetragen über der Zyklenzahl für die vier untersuchten Rundzell-Typen mit den jeweils drei unterschiedlichen Alterungsprotokollen, d. h. untersuchten Spannungsbereichen. Die untersuchten Zellen sind jeweils in unterschiedlichen Farben und Symbolen dargestellt. Volle Symbole für AP1, leere Symbole für AP2 und halbe Symbole für die Untersuchungen mit dem Alterungsprotokoll LBM. Entladene Energie dargestellt mit erhöhter Transparenz auf der rechten y-Achse.

Abbildung 4.24 zeigt den Kapazitätsabfall und Abbildung 4.25 den Innenwiderstandsanstieg für alle untersuchten Zellen mit den unterschiedlichen verwendeten Alterungsprotokollen. Die linke y-Achse von Abbildung 4.24 zeigt den Gesundheitszustand (SOH) und die rechte zeigt die entladene Energie zum Vergleich der verschiedenen Alterungsprotokolle mit unterschiedlichen Spannungsbereichen untereinander. Mit AP1 und LBM zyklisierte Zellen zeigen eine deutlich schnellere Alterung im Vergleich zu den Zellen, welche mit AP2 gezykelt wurden. Außerdem zeigen 30Q-Zellen wiederum eine deutlich schnellere Alterung als die restlichen untersuchten Zellen. 30Q-Zellen, die mit AP1 und LBM gezykelt wurden, zeigen einen scharfen Abfall des SOH zwischen etwa 70–60 % SOH, was nur etwa 450 bis 550 Vollzyklen entspricht. Willenberg et al. zeigten, dass dieser sog. „Sudden Death“ mit der Wickelverformung und der Dickenänderung der Zellen zusammenhängt, was ebenfalls

in den folgenden Abschnitten dieser Arbeit genauer betrachtet wird [40]. Zellen vom Typ BL, welche nur Graphit als Anoden-Aktivmaterial enthalten, zeigen im Vergleich einen eher linearen Kapazitätsabfall im Gegenteil zu den SiO_x -haltigen Zellen GA und VTC6, welche zunächst einen stärkeren initialen Kapazitätsabfall zeigen, bevor dieser dann ebenfalls in eine annähernd lineare Alterung übergeht [45]. Alle Zellen mit AP2, d. h. einem eingeschränkten Spannungsfenster während der Zyklisierung, zeigen einen deutlich homogeneren Alterungsverlauf. Sogar bei 30Q kommt es innerhalb der untersuchten 1800 Zyklen nicht zum Sudden Death der Zellen.

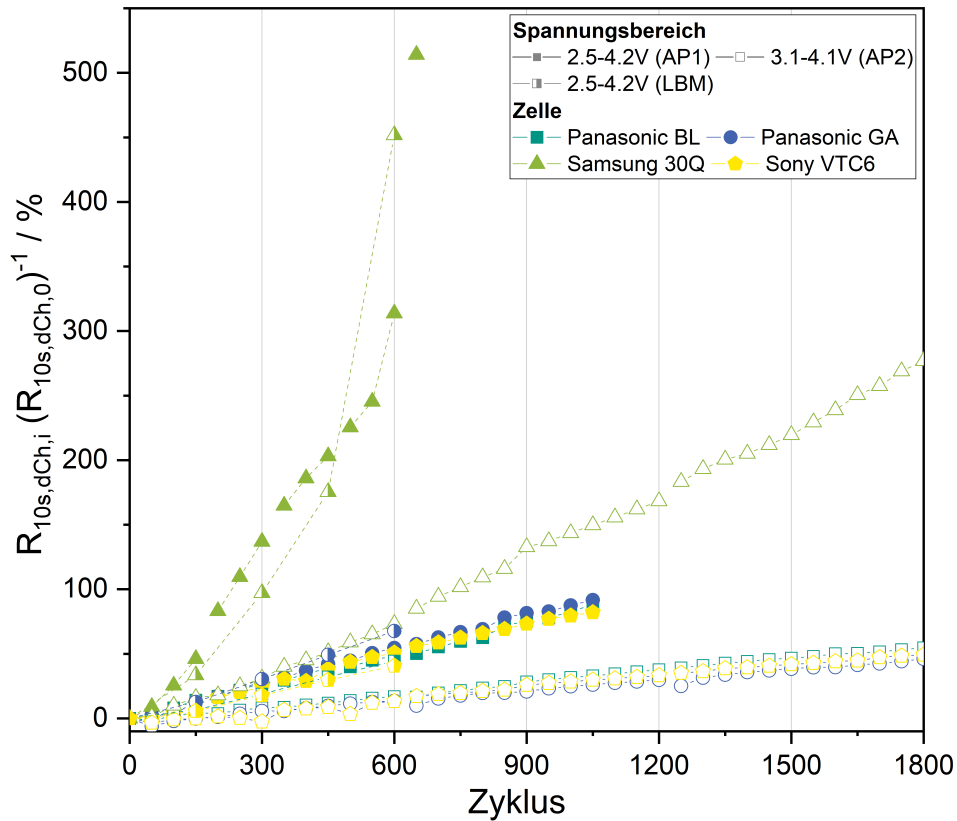


Abbildung 4.25: Innenwiderstand berechnet aus Strompuls nach 10s, analog zu Gleichung 3.1 (sog. 10s-Widerstand), aufgetragen über der Zyklenzahl für die vier untersuchten Rundzell-Typen mit den jeweils drei unterschiedlichen Alterungsprotokollen, d. h. untersuchten Spannungsbereichen. Die untersuchten Zellen jeweils in unterschiedlichen Farben und Symbolen. Volle Symbole für AP1, leere Symbole für AP2 und halbe Symbole für die Untersuchungen mit dem Alterungsprotokoll LBM.

Abbildung 4.25 zeigt den Anstieg des 10 s-Widerstands aller untersuchten Zellen. Auch hier zeigen 30Q-Zellen einen deutlich schnelleren Anstieg des Innenwiderstandes im Gegensatz zu den restlichen untersuchten Zellen, besonders wenn sie im vollen Span-

nungsbereich von 2,5–4,2 V (AP1 und LBM) gezykelt werden. Auch hier beginnt bei AP1 nach einem eher linearen Anstieg die Kurve zwischen 450 und 550 Vollzyklen nahezu senkrecht anzusteigen. Die restlichen untersuchten Zellen zeigen einen sehr gleichmäßigen Innenwiderstandsanstieg sowohl bei AP1 als auch AP2, wobei dieser bei AP2 generell deutlich geringer (ca. 50 %) ausfällt als bei Verwendung des Alterungsprotokolls AP1. Die Hauptursache dafür ist die Reduktion des oberen Spannungsfensters, was wiederum zu einer geringeren Kathodenalterung führt [11]. Bei AP1 zeigen die SiO_x -haltigen Zellen GA und VTC6 einen etwas größeren Innenwiderstandsanstieg als BL, bei AP2 ist dies umgekehrt. Im Folgenden können mit Hilfe weiterer Untersuchungen die Gründe dafür eruiert werden. Ein geringerer Anstieg des Innenwiderstands führt zu einer geringeren CV-Phase am Ende der Ladung, was wiederum zu längerem Erhalt der Schnellladefähigkeit führt [11].

Abbildung 4.26 a)–d) zeigt die differentielle Spannung über der entladenen Kapazität für die Zellen BL und GA mit AP1 und AP2 in Abbildung 4.27 a)–d) selbiges für 30Q und VTC6. Für AP1 sind die DV-Kurven für die DV-Analyse alle 50 Zyklen dargestellt, für AP2 alle 100 Zyklen. In Abbildung 4.26 e) & f) bzw. Abbildung 4.27 e) & f) sind die relevanten Kapazitäten, welche sich aus den Peaks der jeweiligen DV-Kurven ergeben, über dem jeweiligen Zyklus aufgetragen. Für 30Q mit AP1 sind die relevanten Kapazitäten beispielhaft für Zyklus 1 dargestellt. Diese Auswertungen sind in Abbildung 3.3 in Abschnitt 3.3 ebenfalls ausführlich beschrieben. Mit Hilfe dieser Untersuchungen ist eine bessere und detailliertere Analyse der in Abbildung 4.24 präsentierten Ergebnisse möglich. Grundsätzlich und erwartungsgemäß sind dieselben Ergebnisse wie in Abbildung 4.24 zu sehen: Die Alterung der Zellen mit AP1 ist schneller als mit AP2 und die Alterung der Zellen vom Typ 30Q ist deutlich schneller als die der restlichen untersuchten Zellen. Allerdings können die Alterungseffekte nun in Anoden- und Kathodenalterung bzw. Graphit- und Silizium-Alterung unterschieden werden. Wenn z. B. Einzelkapazitäten abnehmen kann dies bedeuten, dass das jeweilige Aktivmaterial, welches an der elektrochemischen Reaktion teilnimmt, altert, und deshalb weniger Kapazität als in den vorherigen Zyklen zur Verfügung stellen kann. Darüber hinaus kann es bedeuten, dass sich das Balancing bzw. der Spannungsbereich, in welchem die Elektrode bzw. deren Aktivmaterial gezykelt wird, verschieben und dadurch weniger Kapazität durch dieses bereitgestellt werden kann.

Bei BL nehmen die Einzelkapazitäten $Q_{\text{Graphit, BL, AP1}}$ und $Q_{\text{Kathode, BL, AP1}}$ im Verlauf der Alterung gleichmäßig ab, was bereits aus den Ergebnissen in Abbildung 4.24 hervor-

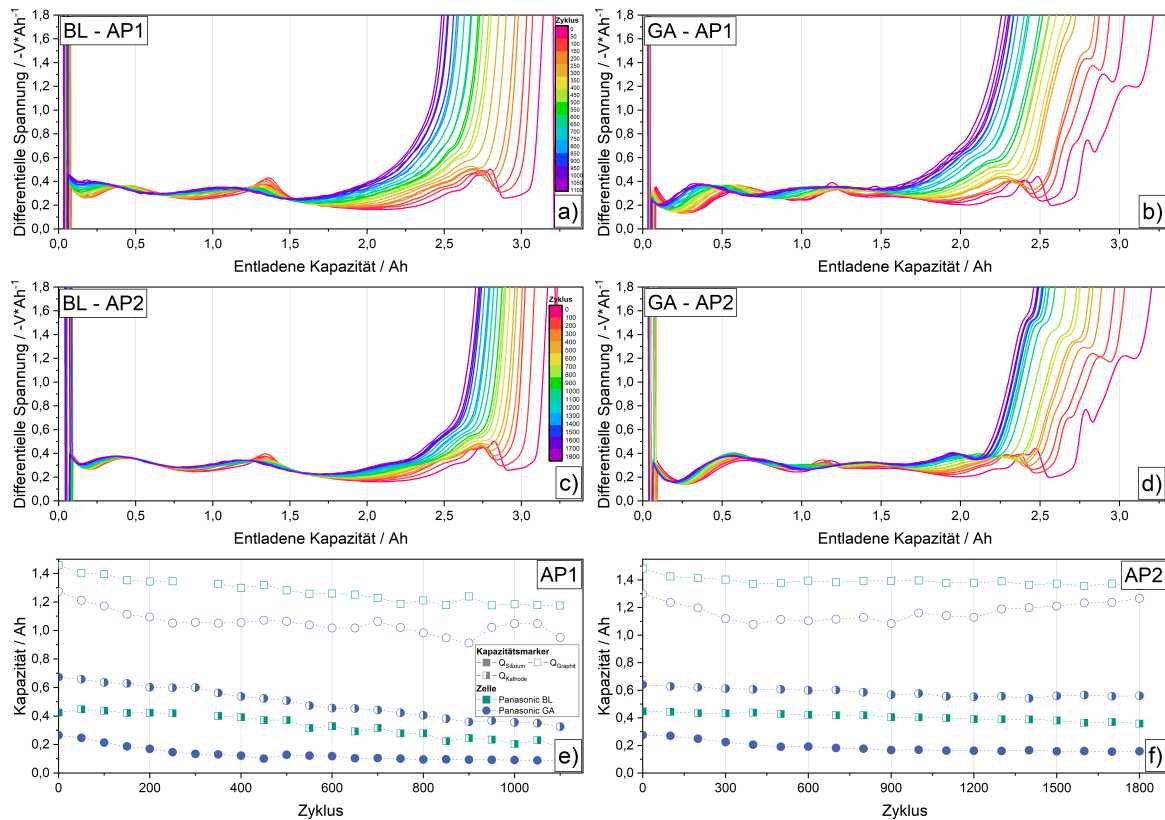


Abbildung 4.26: DV-Analyse für die beiden Zelltypen BL und GA, gezykelt mit AP1 und AP2. a)–d) Aufgezeichnete DV-Kurve über der entladenen Kapazität für den jeweiligen Zyklus (mit $C/20$ im vollen Spannungsbereich). e) & f) Relevante Peak-Kapazitäten aus den über den jeweiligen Zyklus aufgetragenen Peaks der DV-Analyse (Kapazitätsmarker nach [11, 14]). a) DV-Analyse von BL mit AP1. b) DV-Analyse von GA mit AP1. c) DV-Analyse von BL mit AP2. d) DV-Analyse von GA mit AP2. e) Kapazitätsmarker für BL und GA mit AP1. f) Kapazitätsmarker für BL und GA mit AP2.

geht. Für GA gilt ähnliches, zusätzlich nimmt die Silizium-Kapazität $Q_{\text{Silizium,GA,AP1}}$ zunächst bis Zyklus 400 linear ab, um danach auf konstantem Wert zu verweilen. Die Graphit-Kapazität $Q_{\text{Graphit,GA,AP1}}$ weist vor allem bei Zyklus 700 und 900 kleine Sprünge auf, was durch die Reaktivierung einzelner Graphitpartikel durch das Aufbrechen von Passivierungsschichten auf der Anode bzw. den Partikeln erklärt werden kann [260]. Bei 30Q mit AP1 nimmt die Siliziumkapazität $Q_{\text{Silizium,30Q,AP1}}$ im Laufe der Alterung bis zum Sudden Death nur geringfügig ab. Die Graphit-Kapazität $Q_{\text{Graphit,30Q,AP1}}$ bleibt etwa 100 Zyklen lang konstant, fällt dann in den nächsten 100 Zyklen allerdings ziemlich stark ab, um dann wieder auf einem annähernd konstanten Niveau zu bleiben. Ab 450 Zyklen sinkt die Kapazität dann sehr schnell ab bis zum Sudden Death. Die Kathodenkapazität

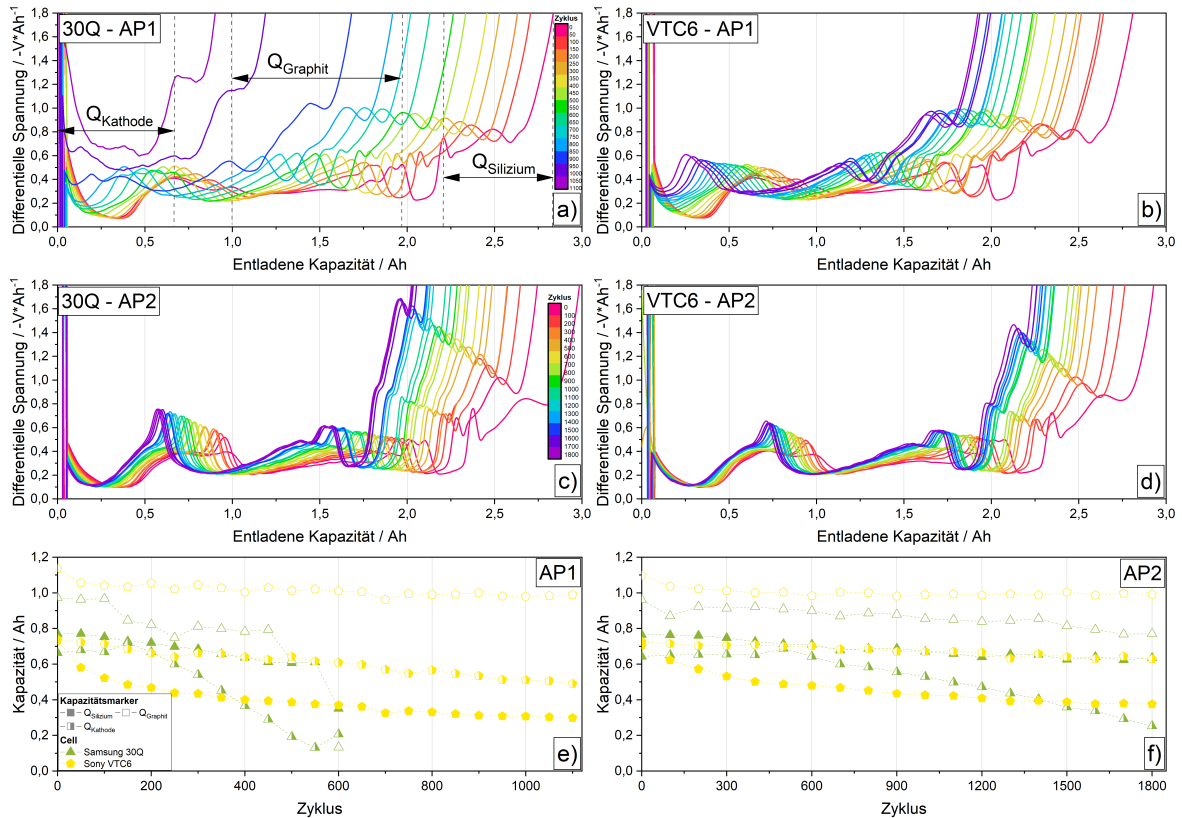


Abbildung 4.27: DV-Analyse für die beiden Zelltypen 30Q und VTC6, gezykelt mit AP1 und AP2. a)–d) Aufgezeichnete DV-Kurve über der entladenen Kapazität für den jeweiligen Zyklus (mit C/20 im vollen Spannungsbereich). e) & f) Relevante Peak-Kapazitäten aus den über den jeweiligen Zyklus aufgetragenen Peaks der DV-Analyse (Kapazitätsmarker nach [11, 14]). a) DV-Analyse von 30Q mit AP1. b) DV-Analyse von VTC6 mit AP1. c) DV-Analyse von 30Q mit AP2. d) DV-Analyse von VTC6 mit AP2. e) Kapazitätsmarker für 30Q und VTC6 mit AP1. f) Kapazitätsmarker für 30Q und VTC6 mit AP2. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33].

$Q_{\text{Kathode},30\text{Q},\text{AP1}}$ bleibt bis etwa 200 Zyklen nahezu konstant und fällt dann monoton ab. Alleine aus der DV-Analyse kann die Kathodenalterung als Hauptgrund für den Kapazitätsschwund in 30Q-Zellen mit AP1 angesehen werden. Dass dies nur bedingt richtig ist, zeigt das Folgekapitel dieser Arbeit (Unterabschnitt 4.3.3). Bei VTC6 mit AP1 sind die Kurvenverläufe wesentlich glatter, flacher und kontinuierlicher und die Alterung deutlich langsamer als bei den 30Q-Zellen. Die Silizium-Kapazität $Q_{\text{Silizium},\text{VTC6},\text{AP1}}$ nimmt in den ersten 50 Zyklen schnell ab, dann wird der Kapazitätsverlust jedoch deutlich langsamer. Ein schneller Kapazitätsabfall für SiO_x in den ersten Zyklen wird in der Literatur zahlreich beschrieben [94, 104, 249, 261]. Die Graphit-Kapazität $Q_{\text{Graphit},\text{VTC6},\text{AP1}}$ nimmt

hingegen nur sehr langsam ab. Allerdings sinkt die Kathodenkapazität $Q_{\text{Kathode,VTC6,AP1}}$ viel schneller und ab etwa Zyklus 150 fast parallel zu $Q_{\text{Silizium,VTC6,AP1}}$, aber immer noch etwas schneller. Kombiniert kann als Hauptgrund für die Alterung in VTC6 mit AP1 ebenfalls die Kathodenalterung (Verlust von aktivem Lithium) ausgemacht werden, die mit der Alterung des SiO_x auf Grund der erhöhten SEI-Bildung einhergeht [94].

Im Allgemeinen ist die Alterung aller Zellen mit AP2 deutlich homogener. BL zeigt annähernd parallele Kapazitätsverläufe von $Q_{\text{Graphit,BL,AP2}}$ und $Q_{\text{Kathode,BL,AP2}}$, was auf eine homogenere Alterung als mit AP1 hindeutet. Bei GA mit AP2 verlaufen die Kurven für $Q_{\text{Silizium,GA,AP2}}$ und $Q_{\text{Kathode,GA,AP2}}$ sehr gleichmäßig und annähernd waagerecht, was auf geringe Kathoden- und Silizium-Alterung schließen lässt. Dafür fällt $Q_{\text{Graphit,GA,AP2}}$ zunächst um später wieder anzusteigen. Dieser Verlauf lässt darauf schließen, dass auf Grund des eingeschränkten Spannungsfensters das SiO_x in der Anode ab Zyklus 500 nur wenig Kapazität zur elektrochemischen Reaktion beisteuert, dafür ab diesem Zeitpunkt der Graphit aber stärker beansprucht wird. Bei 30Q mit AP2, sind alle drei Kapazitätsmarker deutlich stabiler im Vergleich zu AP1. Ähnliche Effekte sind sichtbar, allerdings sind die Kurven deutlich gestreckt und geglättet und es gibt keine abrupten Kapazitätseinbrüche (ebenso keinen Sudden Death). Auch hier nimmt $Q_{\text{Silizium,30Q,AP2}}$ im Laufe der Alterung nur geringfügig ab. Gleiches gilt für $Q_{\text{Graphit,30Q,AP2}}$. Die Kathodenkapazität $Q_{\text{Kathode,30Q,AP2}}$ steigt zunächst bis etwa Zyklus 500 leicht an, fällt dann aber vergleichsweise schnell und monoton ab. Wird alleinig die DV-Analyse betrachtet, so kann auch hier die Kathodenalterung als Hauptgrund für den Kapazitätsverlust angesehen werden [94]. Auch bei VTC6 mit AP2 sehen die Kurven denen von AP1 sehr ähnlich, sind aber ebenfalls gestreckt und geglättet. Nach 100 Zyklen ist nahezu kein Kapazitätsverlust des Graphits mehr erkennbar. $Q_{\text{Kathode,VTC6,AP2}}$ fällt nur leicht ab, allerdings ist für $Q_{\text{Silizium,VTC6,AP2}}$ in den ersten 300–400 Zyklen ein vergleichsweise steiler Abfall der Kapazität erkennbar, der daraufhin abklingt. Als Hauptgrund ist ebenfalls die Alterung des SiO_x durch zunehmende Bildung von inaktivem Li_4SiO_4 wahrscheinlich [103, 262, 263].

4.3.3 Einfluss der Dickenänderung

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Dickenänderung auf die Alterung der untersuchten Zellen genauer betrachtet werden. Die Betrachtung wird in zwei Teile aufgeteilt. Zum einen die reversible Dickenänderung, welche während dem Laden und Entladen der Zelle

auf Grund von Einlagerungsvorgängen und Legierungsbildung auftritt und zum anderen die irreversible Dickenänderung, die auf Grund von typischen Oberflächenreaktionen, wie z. B. der Bildung von Passivierungsschichten auf Partikeln und Elektroden auftritt [4, 83, 114, 150, 165]. Gegenüber Graphit sind bei Verwendung von Silizium(-oxid) diese Alterungsvorgänge allesamt verstärkt, was eine tiefergehende Betrachtung und weitere Untersuchungen für siliziumhaltige Kompositelektroden notwendig macht [15, 170, 172].

4.3.3.1 Irreversible Dickenänderung (Dickenänderung auf Zellebene)

Zur Untersuchung der Dickenänderung auf Zellebene wurde, wie bereits in Abschnitt 3.4 vorgestellt, hauptsächlich die Computertomographie verwendet. Abbildung 4.28, Abbildung 4.29, Abbildung 4.30 und Abbildung 4.31 zeigen CT-Bilder der mit AP1 gezykelten Zellen jeweils alle 150 Zyklen an drei ausgewerteten Messpositionen („Oben“, „Mitte“ und „Unten“). Abbildung 4.33 und Abbildung 4.34 zeigen alle aufgenommenen CT-Bilder der Zellen, die mit AP2 gezykelt wurden, jeweils an den drei gleichen Messpositionen und alle 600 Zyklen.

Die drei Zelltypen BL, GA und VTC6 besitzen einen Center-Pin im Wickelkern, während 30Q-Zellen einen Hohlraum im Zentrum der Jelly-Roll bzw. im Wickelkern aufweisen. Rote Pfeile zeigen die Hauptrichtungen der Jelly-Roll-Verformungen während der Alterung an. Holloway et al. haben die resultierenden Kräfte auf Grund der mechanischen Belastung durch Dickenänderung detailliert beschrieben: Radialer Zug im äußeren Beschichtungsbereich auf der Elektrode und radialer Druck auf die inneren Beschichtungen führen zu Verformungen [47]. Dies führt wiederum zu einer Delaminierung durch Scherung, die eher an Stellen in der Zelle auftritt, an denen Inhomogenitäten auf Umfangsspannungen zurückzuführen sind [47]. Die Auswirkungen der Wickelverformung der Jelly-Roll und deren Einfluss auf die Alterung wurden auch von Mussa et al. untersucht. Ihre ortsaufgelösten Alterungsuntersuchungen an verschiedenen Positionen in der Jelly-Roll zeigen einen großen Impedanzanstieg an der konkaven Seite der Anoden mit zunehmender Spannung in den inneren Windungen (auf Grund der Abnahme des Krümmungsradius) [264]. Ebenfalls haben Ebert et al. durch eine Finite-Elemente-Mechanik-Simulation herausgefunden, dass der Gehäusotyp und der lokale (interne und externe) Aufbau der Zelle einen erheblichen Einfluss auf die Ausdehnung und Alterung der Zellen bzw. deren Elektroden haben [265].

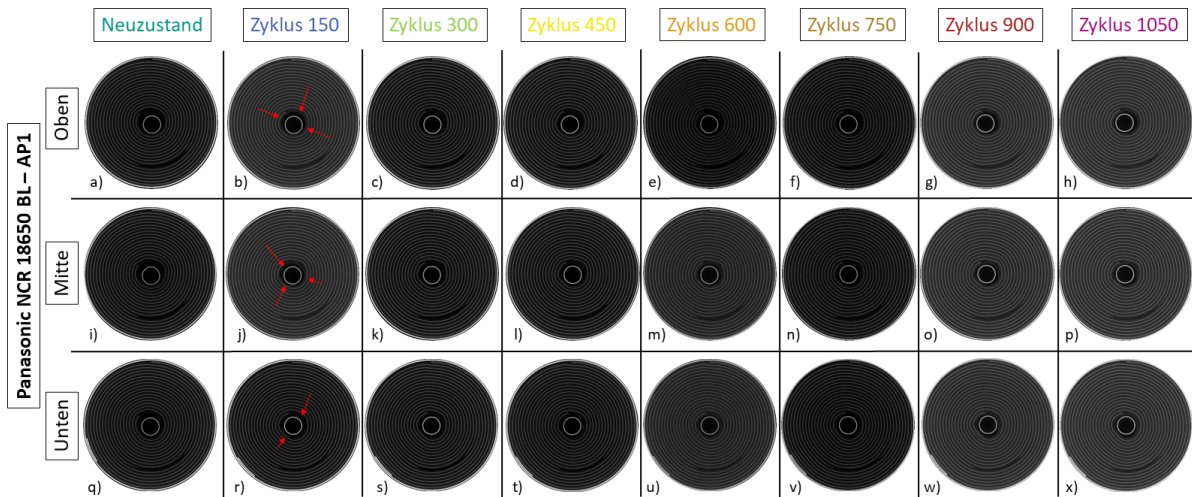


Abbildung 4.28: CT-Messungen von Panasonic NCR18650 BL gezykelt mit AP1 an allen drei ausgewählten Auswerte-Positionen. a)–f) Position „Oben“, h)–m) Position „Mitte“, n)–s) Position „Unten“. Je 150 Zyklen zwischen jeder Messung. Die Hauptkräfte (und deren Richtung) der Wickelverformung sind mit roten Pfeilen markiert.

BL-Zellen gezykelt im vollen Spannungsbereich zwischen 2,5–4,2 V mit AP1 zeigen eine nur sehr geringe Wickelverformung im Verlauf der untersuchten Zyklen. Anhand der aufgenommenen CT-Bilder (Abbildung 4.28), kann festgestellt werden, dass die Wickellagen im Verlauf der Alterung näher an den Center-Pin wandern. Deshalb ist in Abbildung 4.32 der freie Platz im Wickelkern aller Zellen im Verlauf der Alterung, d. h. über dem jeweiligen Zyklus, nach welchem die CT-Bilder aufgenommen wurden, dargestellt. Für BL (Abbildung 4.32 a)) ist in den ersten Zyklen die Abnahme des freien Platzes im Wickelkern am größten, danach nimmt diese eher kontinuierlich ab (mit leichten Schwankungen im oberen und unteren Bereich der Zelle). Sonst sind keine Unregelmäßigkeiten in der Wickelverformung im Verlauf der Alterung zu erkennen.

Auch für GA mit AP1, dargestellt in Abbildung 4.28, zeigt sich ein ähnliches Bild. Der Zellwickel dehnt sich im Verlauf der Alterung in Richtung des Center-Pin aus. Hier ist zu erkennen, dass die Ableiter dabei eine Inhomogenität erzeugen. Wird eine imaginäre Linie zwischen Anoden- und Kathoden-Ableiter gezogen, so fällt auf, dass an dieser Stelle der Wickel stärker nach innen wächst, wobei er im 90°-Winkel dazu eher leicht nach außen wächst. Auch in Abbildung 4.32 a) kann dies beobachtet werden. Vor allem im oberen Zellbereich ist die Dickenabnahme aber eher sprunghaft.

Die mit AP1 untersuchten 30Q-Zellen zeigen mit zunehmender Zyklenzahl hingegen eine sehr starke Verformung der Wicklungen in Richtung Zellmitte. Über die Höhe der

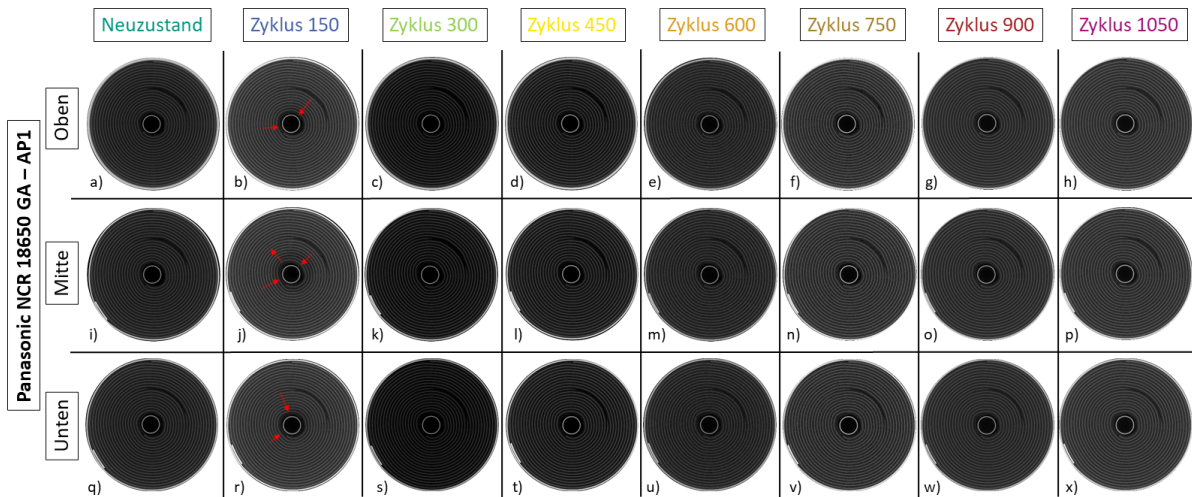


Abbildung 4.29: CT-Messungen von Panasonic NCR18650 GA gezykelt mit AP1 an allen drei ausgewählten Auswerte-Positionen. a)–f) Position „Oben“, h)–m) Position „Mitte“, n)–s) Position „Unten“. Je 150 Zyklen zwischen jeder Messung. Die Hauptkräfte (und deren Richtung) der Wickelverformung sind mit roten Pfeilen markiert.

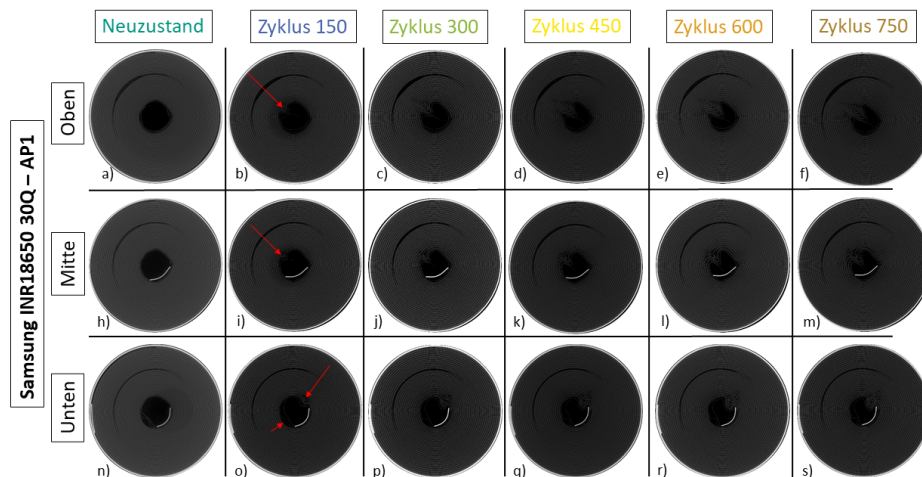


Abbildung 4.30: CT-Messungen von Samsung INR18650 30Q gezykelt mit AP1 an allen drei ausgewählten Auswerte-Positionen. a)–f) Position „Oben“, h)–m) Position „Mitte“, n)–s) Position „Unten“. Je 150 Zyklen zwischen jeder Messung. Die Hauptkräfte (und deren Richtung) der Wickelverformung sind mit roten Pfeilen markiert. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33].

Zelle sind die Verformungen sehr ungleichmäßig, werden aber mit der Alterung immer größer. Besonders die CT-Bilder nach den Zyklen 600 und 750 (Abbildung 4.30 e),f),l) und m)) zeigen sehr starke Verformungen in Form von Falten in den inneren Wicklungen der Zelle. Der freie Platz im Wickelkern nimmt kontinuierlich von 4,5 % auf 2,5 % ab

(Abbildung 4.32 c)). Auch hier sind die Wickelverformungen stark von den Ableitern beeinflusst. Durch das Fehlen eines Center-Pins bietet die Zelle im Wickelkern genug Freiraum, in welchen sich der Zellwickel (bzw. dessen Wickellagen) ausdehnen kann.

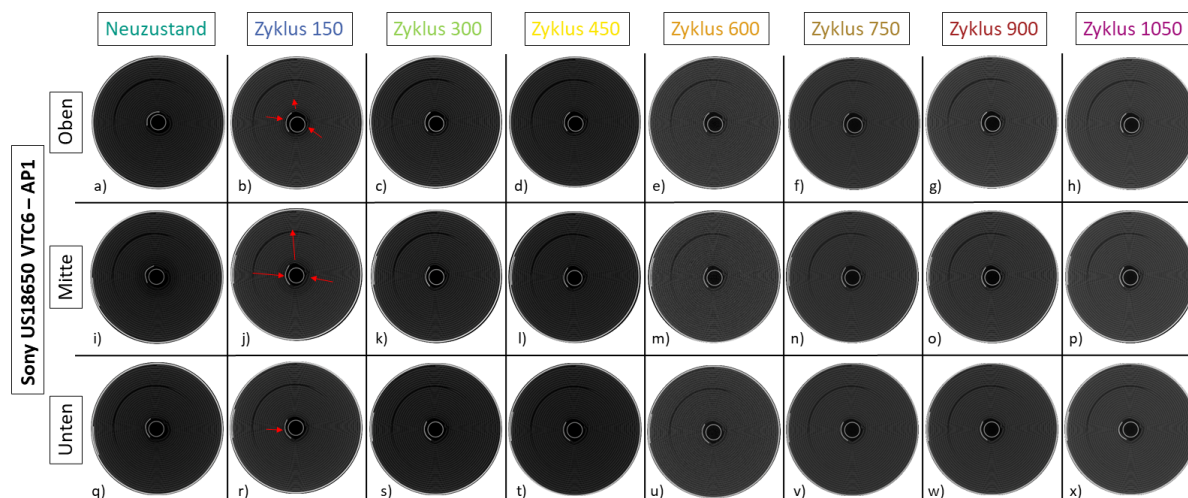


Abbildung 4.31: CT-Messungen von Sony US18650 VTC6 gezykelt mit AP1 an allen drei ausgewählten Auswerte-Positionen. a)–f) Position „Oben“, h)–m) Position „Mitte“, n)–s) Position „Unten“. Je 150 Zyklen zwischen jeder Messung. Die Hauptkräfte (und deren Richtung) der Wickelverformung sind mit roten Pfeilen markiert. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33].

Bei Zellen vom Typ VTC6 ist die Verformung der Jelly-Roll am geringsten. Der stärkste Effekt ist zwischen den CT-Bildern der neuen Zelle und nach 150 Zyklen (Abbildung 4.31 i) & j)) zu sehen, wo sich der Kathodenableiter der Zelle infolge der einwirkenden mechanischen Kräfte abflacht bzw. begradigt [13, 47]. Wie in Abbildung 4.32 d) zu sehen ist, nimmt der freie Platz im Wickelkern während der aufgezeichneten 1050 Zyklen von 1,2% auf 1,1% ab, was im Vergleich zu den restlichen mit AP1 zyklisierten Zelltypen sehr wenig ist.

Abbildung 4.33 und Abbildung 4.34 zeigen die aufgenommenen CT-Aufnahmen für die Zellen, welche mit AP2 zyklisiert wurden. Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass die Wickelverformung im Vergleich zu den mit AP1 gezykelten Zellen deutlich geringer ist. Auch die Abnahme des freien Platzes im Wickelkern (Abbildung 4.32 e)–h)) ist deutlich homogener als mit AP1. Trotz der Tatsache, dass für jede Zelle mit AP2 deutlich mehr Energie während der Zyklisierung entladen wurde, d. h. der Energiedurchsatz (vgl. Abbildung 4.24) viel größer ist, sind die Verformungen (d. h. die Alterungserscheinungen welche mit Hilfe der CT-Aufnahmen beobachtet werden können) reduziert. Auch über

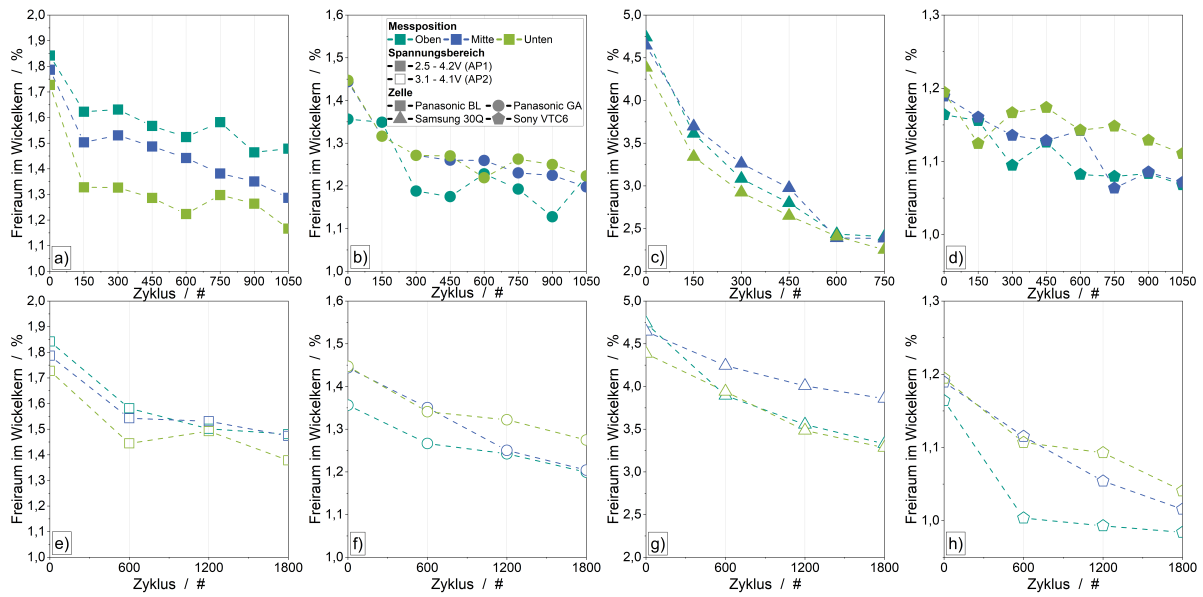


Abbildung 4.32: Freiraum im Wickelkern der untersuchten Zellen während der zyklischen Alterung. Volle Symbole für Zellen, welche mit AP1 gezykelt wurden (obere Reihe) und leere Symbole für Zellen, gezykelt mit AP2 (untere Reihe). Zellen jeweils durch unterschiedliche Symbole und Messposition jeweils durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet. Erste Spalte: BL, zweite Spalte: GA, dritte Spalte: 30Q und letzte Spalte: VTC6.

die Zellhöhe ist die Wickelverformung und Platzabnahme des Freiraums im Wickelkern deutlich reduziert. Für BL und GA sind optisch kaum Veränderungen in den CT-Aufnahmen während der Alterung zu beobachten.

Für 30Q mit AP2 (Abbildung 4.34 d), h), l)) ist hingegen eine deutliche Wickelverformung erkennbar, wenn auch deutlich reduziert gegenüber AP1. Es gibt noch immer Falten in der Mitte der Zelle, aber in viel geringerem Ausmaß. Durch die Reduzierung des Spannungsfensters wird die Volumenänderung der Si-Partikel in der Anode der Zelle und damit die mechanische Belastung reduziert [11]. Daraus resultiert eine geringere Wickelverformung, ein deutlich besserer Kapazitätserhalt (Abbildung 4.24), ein geringerer Anstieg des Innenwiderstands (Abbildung 4.25) und auch weniger Reduzierung des verbleibenden Freiraums im Wickelkern (Abbildung 4.32 g)). Wie in Abbildung 4.27 e) & f) zu sehen ist, führt ein reduziertes Spannungsfenster zu einer geringeren Alterung des Siliziums in der Zelle. Bei VTC6-Zellen ist der Einfluss wieder geringer, da der Center-Pin im Wickelkern ein Wachstum des Wickels in Richtung Zellmitte verhindert und für eine gleichmäßigere Dickenänderung sorgt. Juarez-Robles et al. untersuchten und beschrieben ebenfalls Jelly-Roll-Verformungen in verschiedenen Spannungsfenstern und

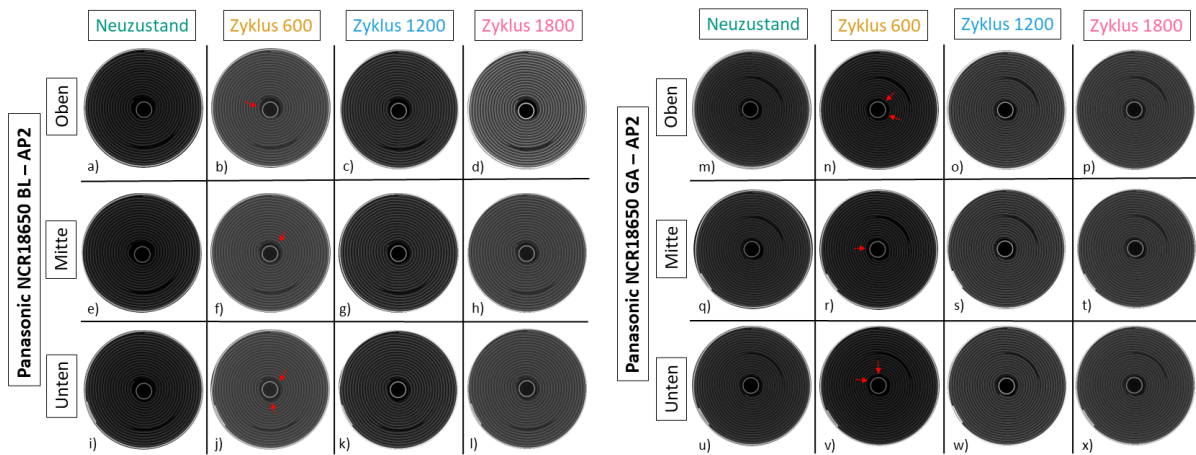


Abbildung 4.33: CT-Messungen von Panasonic NCR18650 BL und Panasonic NCR18650 GA gezykelt mit AP2 an allen drei ausgewählten Auswerte-Positionen. a)–d) und m)–p) Position „Oben“, e)–h) und q)–t) Position „Mitte“, i)–l) und u)–x) Position „Unten“. Je 600 Zyklen zwischen jeder Messung. Die Hauptkräfte (und deren Richtung) der Wickelverformung sind mit roten Pfeilen markiert.

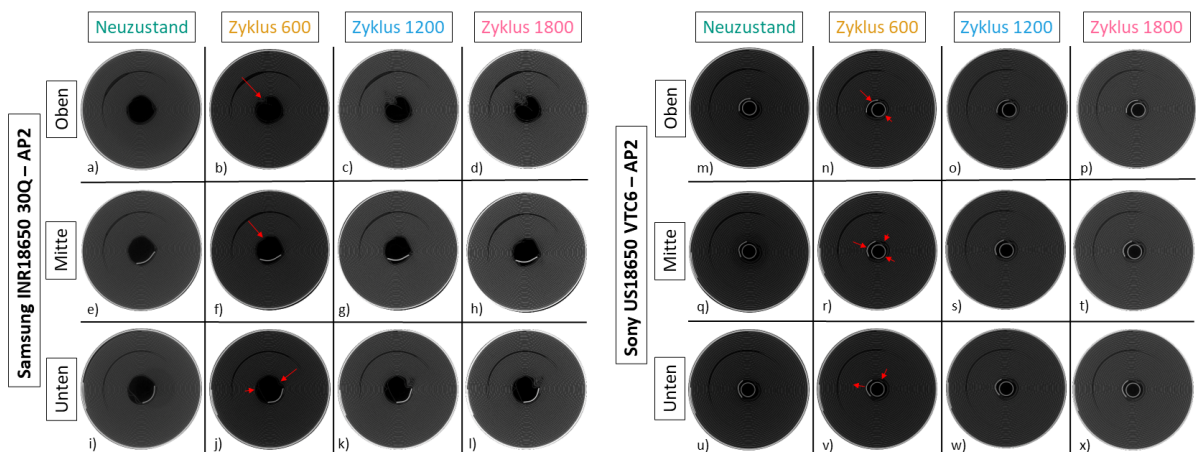


Abbildung 4.34: CT-Messungen von Samsung INR18650 30Q und Sony US18650 VTC6 gezykelt mit AP2 an allen drei ausgewählten Auswerte-Positionen. a)–d) und m)–p) Position „Oben“, e)–h) und q)–t) Position „Mitte“, i)–l) und u)–x) Position „Unten“. Je 600 Zyklen zwischen jeder Messung. Die Hauptkräfte (und deren Richtung) der Wickelverformung sind mit roten Pfeilen markiert. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33].

beobachteten ähnliche Phänomene [49]. Bei Zellen vom Typ VTC6 ist die äußerste Schicht des Separators (und damit der Jelly-Roll) mit der Innenwand des Gehäuses der Zellen verklebt, was auch ein Grund für die geringe Verformung sein könnte.

Abbildung 4.35 und Abbildung 4.36 zeigen die Dickenänderung des Außendurchmessers

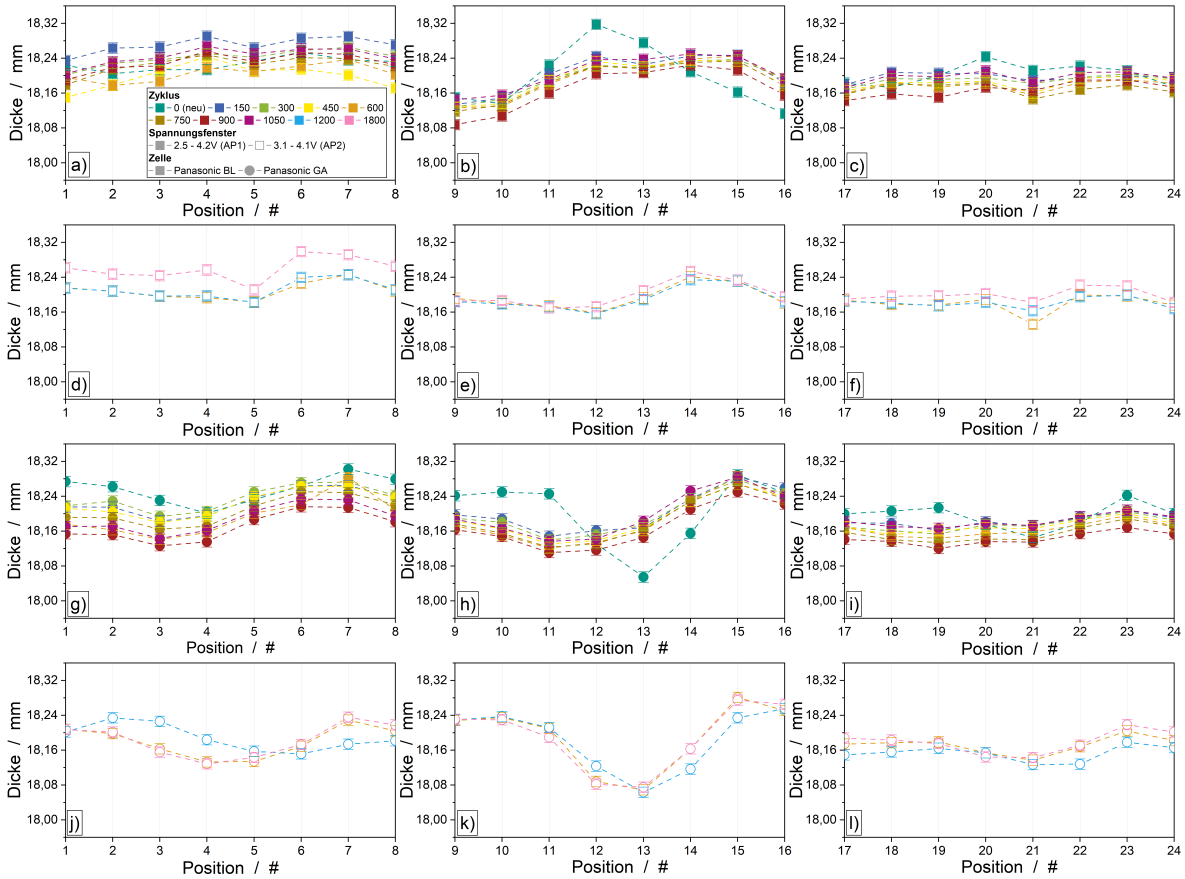


Abbildung 4.35: Aus CT-Bildern in Abbildung 4.28, Abbildung 4.29 und Abbildung 4.33 gemessene Dicken. a)–c) Dicken von BL mit AP1, ausgewertet alle 150 Zyklen. d)–f) Dicken von BL mit AP2 alle 600 Zyklen. g)–i) Dicken von GA mit AP1 alle 150 Zyklen. j)–l) Dicken von GA mit AP2 alle 600 Zyklen. Volle Symbole für AP1 und leere Symbole für AP2. Zyklenzahl durch unterschiedliche Farben und Zellen durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Fehlerbalken zeigen den Messauflösungsfehler des CT an.

für alle Zellen an allen ausgewerteten Messpositionen für jeden ausgewerteten Zyklus (jedes CT-Bild aufgenommen bei 4,2 V). Die dargestellten Fehlerbalken berücksichtigen die Messauflösung der CT-Aufnahmen. Für BL, gezykelt mit AP1, ist die Dicke über dem Umfang der Zelle an den jeweiligen Messpositionen relativ gleichmäßig. Über die Alterung nimmt die Zelldicke an den oberen Messpositionen zu. An den mittleren und unteren Messpositionen ist kein eindeutiger Trend erkennbar. In den ersten 150 Zyklen homogenisiert sich die Zelldicke, was bereits in den Messungen in Abbildung 4.32 a) und Abbildung 4.28 gesehen werden konnte. Für BL mit AP2 bewegt sich die Zelldicke in einem engeren Fenster sowohl über die Höhe als auch in Umfangsrichtung. Generell ist die Dickenänderung mit AP2 homogener. Ähnliche Beobachtungen wie für BL können

auch für GA mit AP1 gemacht werden, allerdings kann hier eher eine Dickenabnahme mit steigender Zyklenanzahl beobachtet werden. In Abbildung 4.35 h) kann außerdem der Ableitereinfluss, welcher bereits in Abbildung 4.29 j) beschrieben wurde, ebenfalls gesehen werden. Auch bei GA mit AP2 nimmt die Differenz innerhalb der unterschiedlichen Messpunkte ab, d. h. sowohl die Dickenänderung über die Alterung als auch über den Umfang wird geringer. Deutlich erkennbar ist hingegen der Einfluss des Kathodenableiters. Auf Grund geringerer Dickenänderungen werden auch Inhomogenitäten weniger ausgeglichen.

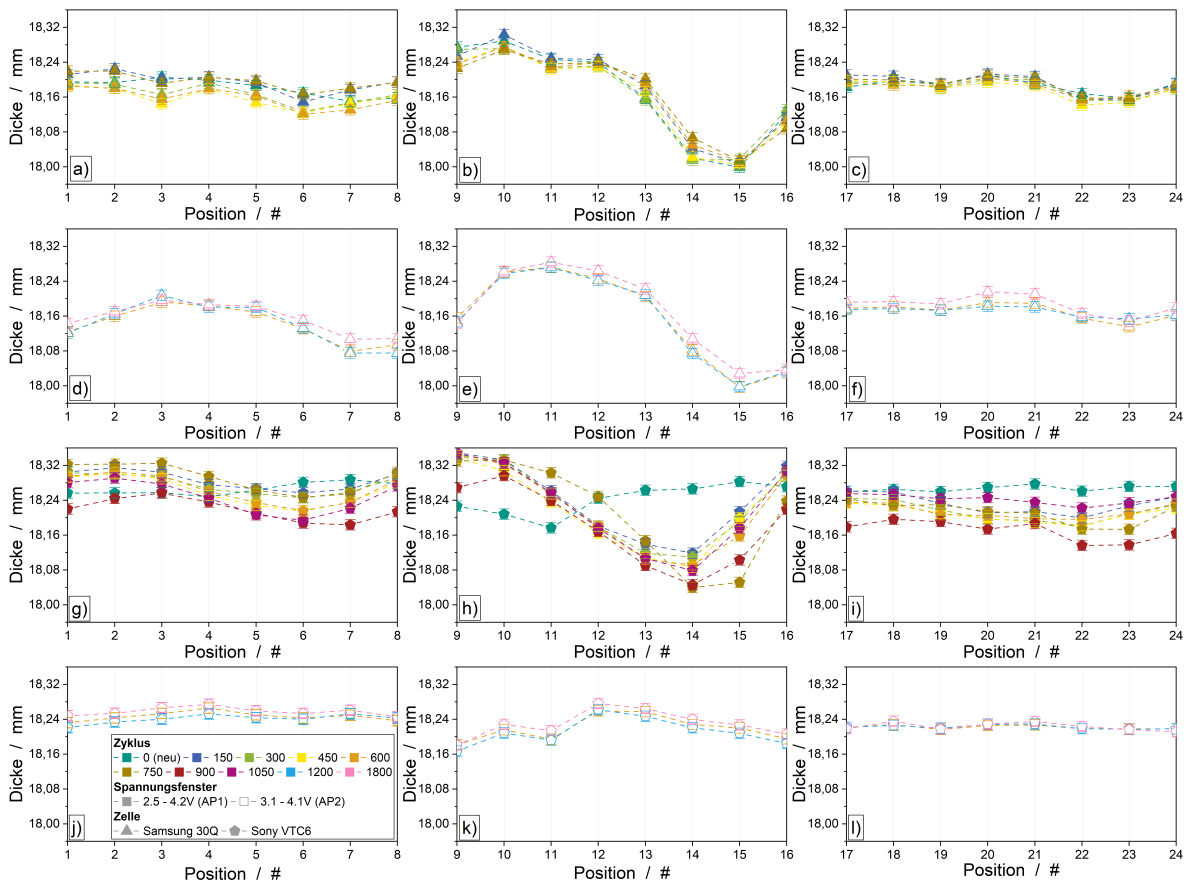


Abbildung 4.36: Aus CT-Bildern in Abbildung 4.30, Abbildung 4.31 und Abbildung 4.34 gemessene Dicken. a)–c) Dicken von 30Q mit AP1 alle 150 Zyklen. d)–f) Dicken von 30Q mit AP2 alle 600 Zyklen. g)–i) Dicken von VTC6 mit AP1 alle 150 Zyklen. j)–l) Dicken von VTC6 mit AP2 alle 600 Zyklen. Volle Symbole für AP1 und leere Symbole für AP2. Zyklenzahl durch unterschiedliche Farben und Zellen durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Fehlerbalken zeigen den Messauflösungsfehler des CT an. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33].

Für die mit AP1 gezykelten 30Q-Zellen (Abbildung 4.36 a)–c)) sind die Ergebnisse

hingegen deutlich unterschiedlich zu den vorher vorgestellten Zellen. Der Außendurchmesser der mit AP1 gezykelten 30Q-Zellen zeigt mit fortschreitender Alterung kaum Dickenzunahme. An der oberen und mittleren Messposition sind leichte Schwankungen der Zelldicke messbar, während an der unteren Position nahezu keine Dickenänderung beobachtbar ist. An der unteren Messposition ist ebenfalls die Wickelverformung deutlich geringer als an den anderen Positionen darüber. Ein Phänomen, das kürzlich in der Literatur als „potato-effect“ (z. Dt.: Kartoffel-Effekt – ein Ausdruck, der die ungleichmäßige Dickenänderung zylindrischer Zellen ausdrücken soll) bezeichnet wurde, konnte hier ebenfalls deutlich beobachtet und nachgewiesen werden [42]. An den Messpunkten 14–16 in Abbildung 4.36 b) ist der Einfluss des Kathodenableiters deutlich sichtbar. An dieser Stelle induziert der Ableiter Inhomogenitäten innerhalb des Elektrodenwickels. Der entstehende zusätzliche Druck auf Grund der Dickenänderung der Anode wird in den Freiraum im Inneren, d. h. in Richtung Zellmitte abgeführt, was in einer Faltung der Wicklungen in Richtung der Zellmitte resultiert, weil dort genug Freiraum vorhanden ist (Prinzip des kleinsten Zwangs). Wu et al. zeigten, dass bereits ein kleiner Spalt zwischen Jelly-Roll und Zellgehäuse einen signifikanten Einfluss auf die resultierenden Spannungen auf das Gehäuse hat, was zu einer inhomogenen Beanspruchung des Zellgehäuses und damit zu einer inhomogenen Jelly-Roll-Verformung führt [13]. Bei 30Q mit AP2 ist der gleiche Einfluss des Kathodenableiters an Position 14–16 sichtbar (Abbildung 4.36 e)). Die Gesamtdickenänderung während der gemessenen Zyklen ist kleiner als bei AP1, d. h. die durchschnittliche Zelldicke liegt, wie bereits bei BL und GA beobachtet, in einem kleineren Bereich. Abbildung 4.36 g)–i) zeigt die Dickenänderung des Außendurchmessers für VTC6 mit AP1. Während der Alterung nimmt die Zelldicke mit zunehmender Zyklenzahl kontinuierlich ab. Wie bereits deutlich bei den 30Q-Zellen gesehen, ist an der Position des Kathodenableiters (VTC6: Positionen 13–15) der Außendurchmesser der Zelle kleiner als an den anderen gemessenen Positionen. Auch der „Kartoffel-Effekt“ ist deutlich sichtbar [42]. Die Dickenänderung ist wiederum größer als bei z. B. der 30Q-Zelle mit AP1. Dies liegt vermutlich daran, dass der Platz im Wickelkern von VTC6-Zellen durch den Center-Pin begrenzt ist. Der durch die Dickenänderung der Elektroden entstehende Druck drückt auf das Zellgehäuse und führt somit zu einer Vergrößerung des Außendurchmessers der Zelle. Für VTC6 mit AP2 ist die Dickenänderung der Zellen viel geringer und auch deutlich homogener (Abbildung 4.36 j)–l). Über den zylindrischen Umfang (für die drei Positionen „Oben“, „Mitte“ und „Unten“ sowie über die Höhe der Zelle) ist die Zelldicke sehr homogen. Dies liegt wahrscheinlich wiederum an der deutlich verringerten Dickenänderung als Folge des verwendeten kleineren Spannungsfensters. In

Kombination mit dem Center-Pin können Kräfte auf Grund von Dickenänderungen der Elektroden besser über den Umfang der Zelle verteilt werden.

4.3.3.2 Wickelverformung (optisch) nach Zellöffnung

Abbildung 4.37 zeigt die abgerollten Elektroden der geöffneten und zerlegten Zellen jeweils nach der Zyklisierung mit den unterschiedlichen Alterungsprotokollen. Wie bereits in den CT-Bildern in Abbildung 4.28, Abbildung 4.29, Abbildung 4.30, Abbildung 4.31 bzw. Abbildung 4.33 und Abbildung 4.34 zu sehen, weisen vor allem die Zellen vom Typ 30Q nach der zyklischen Alterung starke Falten in der Mitte der Zelle (d. h. am Ende der abgewickelten Jelly-Roll) auf. Auch bei den Zellen BL und GA sind diese Falten erkennbar, allerdings in stark verringertem Ausmaß. Die Zellen, welche mit AP2 gezykelt wurden, also in einem begrenzten, kleineren Spannungsfenster, zeigen im Vergleich zu den beiden anderen Alterungsprotokollen eine geringere Wickelverformung, trotz des deutlich erhöhten Energiedurchsatzes (siehe Abbildung 4.24). Besonders klar ist dies bei den Zellen vom Typ 30Q ersichtlich. Wie von den CT-Bildern in Abbildung 4.31 zu erwarten war, zeigen alle VTC6-Zellen keine Deformation der Elektroden am Ende der abgewickelten Jelly-Roll (d. h. im Zellinneren). Allerdings sind Abdrücke der Ableiterfahnen sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenbeschichtung makroskopisch deutlich mit dem Auge sichtbar.

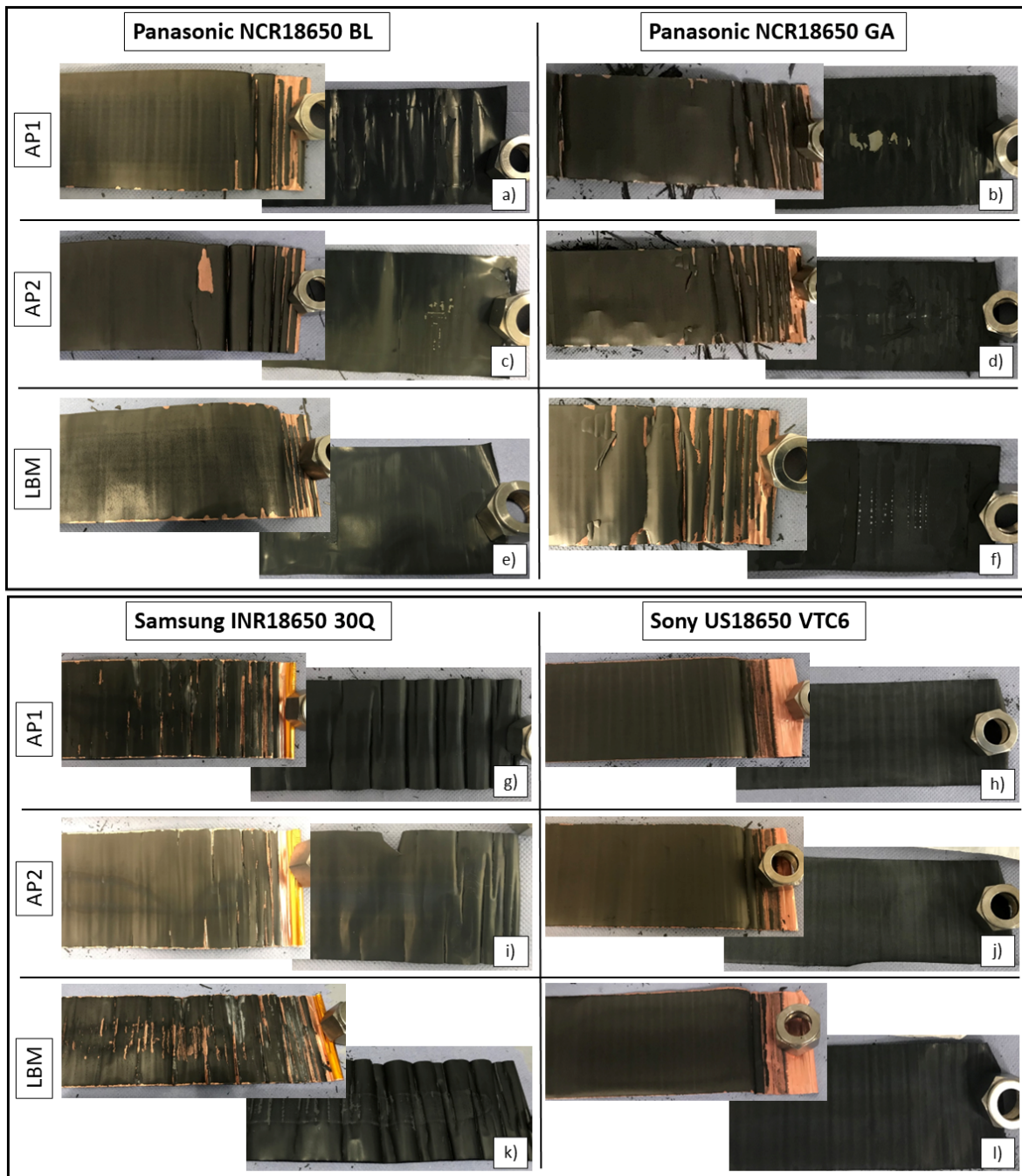


Abbildung 4.37: Aufnahmen der Oberflächen der abgerollten Elektroden der gealterten, geöffneten und zerlegten Zellen. a),c),e): Panasonic NCR18650 BL. b),d),f): Panasonic NCR18650 GA. g),i),k): Samsung INR18650 30Q. h),j),l): Sony US18650 VTC6. Das oberste Bild zeigt jeweils Zellen gealtert mit AP1, das mittlere zeigt die Zellen welche mit AP2 gealtert wurden und das unterste jeweils Zellen, gealtert mit LBM. Bilder für die Zellen 30Q und VTC6 mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33].

4.3.3.3 Reversible Dickenänderung (Dickenänderung auf Elektrodenoberfläche)

Die Auswertungen mit Hilfe der CT-Messungen zeigen Zelldicken nur bei bestimmten, ausgewählten Zyklen und einer bestimmten Spannung (in dieser Arbeit jeweils bei 4,2 V). Mit den Messungen mit dem optischen Mikrometer (Abbildung 3.4 d)) kann der Außendurchmesser der Zellen während der zyklischen Alterung in-operando gemessen werden. Somit können sowohl die reversible als auch irreversible Änderung der Zelldicke parallel verfolgt und untersucht werden.

In Abbildung 4.38 a) sind die Ergebnisse für BL mit dem Alterungsprotokoll LBM dargestellt. Nach einem kurzen steilen initialen Zelldickenwachstum nimmt die Zelldicke während der restlichen 600 aufgezeichneten Zyklen kontinuierlich zu, was z. B. auch schon von Deich et al. gezeigt wurde [266]. Durch die höhere Auflösung des optischen Mikrometers im Vergleich zu den CT-Messungen ist eine detaillierte Analyse möglich. In Abbildung 4.38 b) sind die Kurven für einen C/20-Zyklus nach 50 Vollzyklen mit 0,5 C (Laden) / 1 C (Entladen) hervorgehoben und detailliert betrachtet. Dabei sind die Dickenkurve, die Spannungskurve und die DV-Kurve über dem SOC des jeweiligen Zyklus aufgetragen. Durch den Vergleich der Dickenkurve und der DV-Kurve können die Änderungen der Zelldicke mit den Dickenänderungen der einzelnen Aktivmaterialien der Zelle verknüpft werden. Insbesondere aus der DV-Analyse der Entladung lassen sich klare Aussagen treffen (vor allem bei den Si-haltigen Zellen). Nach einer anfänglichen Dickenabnahme nimmt diese mit steigendem SOC darauffolgend zu. In Abbildung 4.38 b) & c) ist ersichtlich, dass die Steigungsänderung der Dickenkurve jeweils mit den Peaks der DV-Kurve einhergeht. In Übereinstimmung mit Daubinger et al. und Sauerteig et al. ist ersichtlich, dass die elektrochemische, reaktionsbedingte Ausdehnung der Elektroden auch im komprimierten Zustand stattfindet, da sie unabhängig von der Spannung zu sein scheint [267, 268]. Die an der Oberfläche des starren Zellgehäuses gemessene relative Dehnung ist deutlich geringer, da sie bei zunehmender Belastung durch die elastische Stauchung der Zellkomponenten, insbesondere des Separators, kompensiert wird [267, 268].

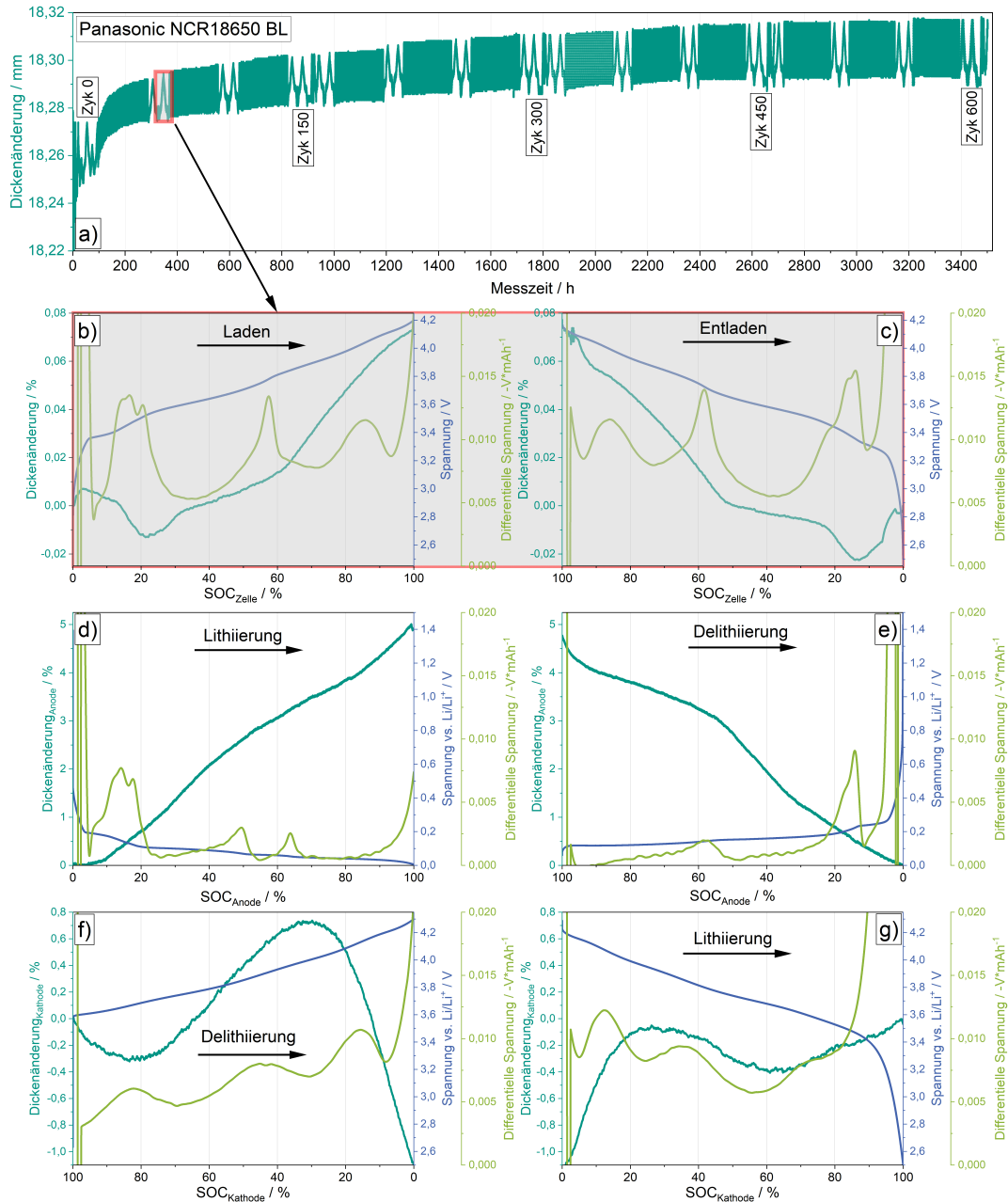


Abbildung 4.38: Dickenmessungen mit optischem Mikrometer (an zylindrischer Rundzelle) und Dilatometer (einzelne Anode und Kathode) der Zelle vom Typ Panasonic NCR18650 BL. a) Dickenänderung für 600 Vollzyklen für BL mit dem Alterungsprotokoll LBM. b) & c) Detailansicht von Zyklus 52 für b) Laden und c) Entladen der Vollzelle. d) & e) Ein Zyklus der Anode von BL im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in d) Lithierung und e) Delithierung ebendieser. f) & g) Ein Zyklus der Kathode von BL im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in f) Delithierung und g) Lithierung ebendieser. In b)–g) ist die Dickenänderung auf der linken y-Achse aufgetragen und der Spannungsverlauf und dessen Ableitung auf der rechten y-Achse jeweils über dem SOC der Zelle bzw. der entsprechenden Elektrode.

Um noch detailliertere Einblicke in die zugrunde liegenden Mechanismen (d. h. die Gründe für die Dickenänderung der Zelle) zu gewinnen, wurden Dilatometer-Messungen der einzelnen Elektroden durchgeführt. In Abbildung 4.38 d) & e) wird die Anode genauer untersucht und in Abbildung 4.38 f) & g) sind die Ergebnisse der Kathode, welche mit Hilfe des in Abbildung 3.4 e) dargestellten Dilatometers vermessen wurde, dargestellt. Durch Kombination der Dilatometer-Kurven aus Abbildung 4.38 d)–g) können die Kurven der Vollzelle in Abbildung 4.38 b) & c) erhalten, d. h. rekonstruiert werden. Das Tief in der Dickenkurve der Vollzelle bei etwa 23 % SOC_{Zelle} lässt sich mit der Dickenabnahme bei etwa 82 % SOC_{Kathode} erklären. Gleiches gilt für die Entladerichtung.

In Abbildung 4.39 sind die Ergebnisse für GA mit LBM dargestellt. Die minimale Zelldicke verhält sich annähernd gleich zu BL, allerdings ist die maximale Zelldicke deutlich unterschiedlich dazu. Diese nimmt zunächst ab, um dann ab Zyklus 250 wieder leicht anzusteigen. Dies führt dazu, dass die Dickenänderung in den ersten Zyklen sehr groß ist, dann abnimmt und danach wieder leicht ansteigt. Aus dem Vergleich der Ergebnisse mit den CT-Messungen in Abbildung 4.35 g)–i), kann geschlossen werden, dass die gemessene Position mit dem optischen Mikrometer im Bereich der Messposition 1–3, 9–11 und 17–19 liegt, da der mit dem CT gemessene Dickenverlauf in den ersten 600 Zyklen zu den hier gezeigten Messungen mit dem optischen Lichtbandmikrometer übereinstimmt. Wie in Abbildung 3.4 d) rot markiert, misst das optische Mikrometer die Zelldicke nicht nur an einem einzelnen kleinen Messpunkt, sondern über einen Bereich der Zelle (Messbereich: 40 mm). Die gemessene C/20-Kurve in Abbildung 4.39 b) & c) nach Zyklus 50 zeigt eine Dickenabnahme während dem Laden der Zelle und eine Dickenzunahme während dem Entladen. Dass dies mit der beobachteten Messposition zusammenhängt, wird später im Kapitel für die Zelle vom Typ VTC6 noch einmal ausführlich gezeigt. Trotz der, sozusagen gegen die Erwartung, an der x-Achse gespiegelten Dickenkurve, kann diese wieder aus den Kurven der Dilatometermessungen von Anode und Kathode zusammengesetzt werden (unter Berücksichtigung des verwendeten Spannungsfensters von Anode und Kathode). In Abbildung 4.39 e) kann der Einfluss des Siliziums in der Anode ab ca. 18 % SOC_{Anode} auf die Dickenänderung anhand der erneuten Steigungsänderung gesehen werden. Die Kathode zeigt den typischen Verlauf für Ni-reiche Kathodenmaterialien mit einer Dickenabnahme bei hohen Kathoden-Halbzellspannungen vs. Li/Li⁺ [36].

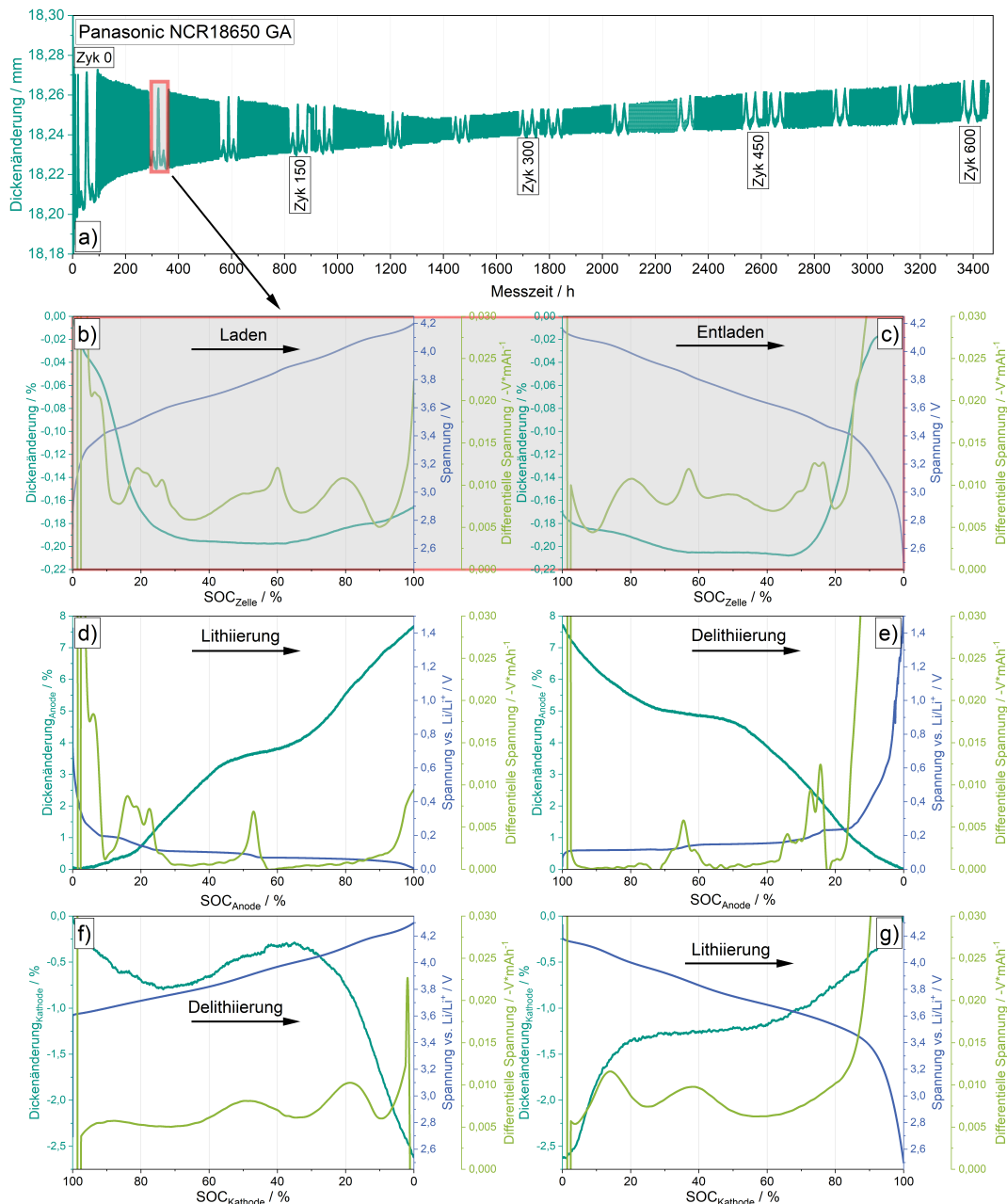


Abbildung 4.39: Dickenmessungen mit optischem Mikrometer (an zylindrischer Rundzelle) und Dilatometer (einzelne Anode und Kathode) der Zelle vom Typ Panasonic NCR18650 GA. a) Dickenänderung für 600 Vollzyklen für GA mit dem Alterungsprotokoll LBM. b) & c) Detailansicht von Zyklus 52 für b) Laden und c) Entladen der Vollzelle. d) & e) Ein Zyklus der Anode von GA im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in d) Lithiierung und e) Delithiierung ebendieser. f) & g) Ein Zyklus der Kathode von GA im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in f) Delithiierung und g) Lithiierung ebendieser. In b)–g) ist die Dickenänderung auf der linken y-Achse aufgetragen und der Spannungsverlauf und dessen Ableitung auf der rechten y-Achse jeweils über dem SOC der Zelle bzw. der entsprechenden Elektrode.

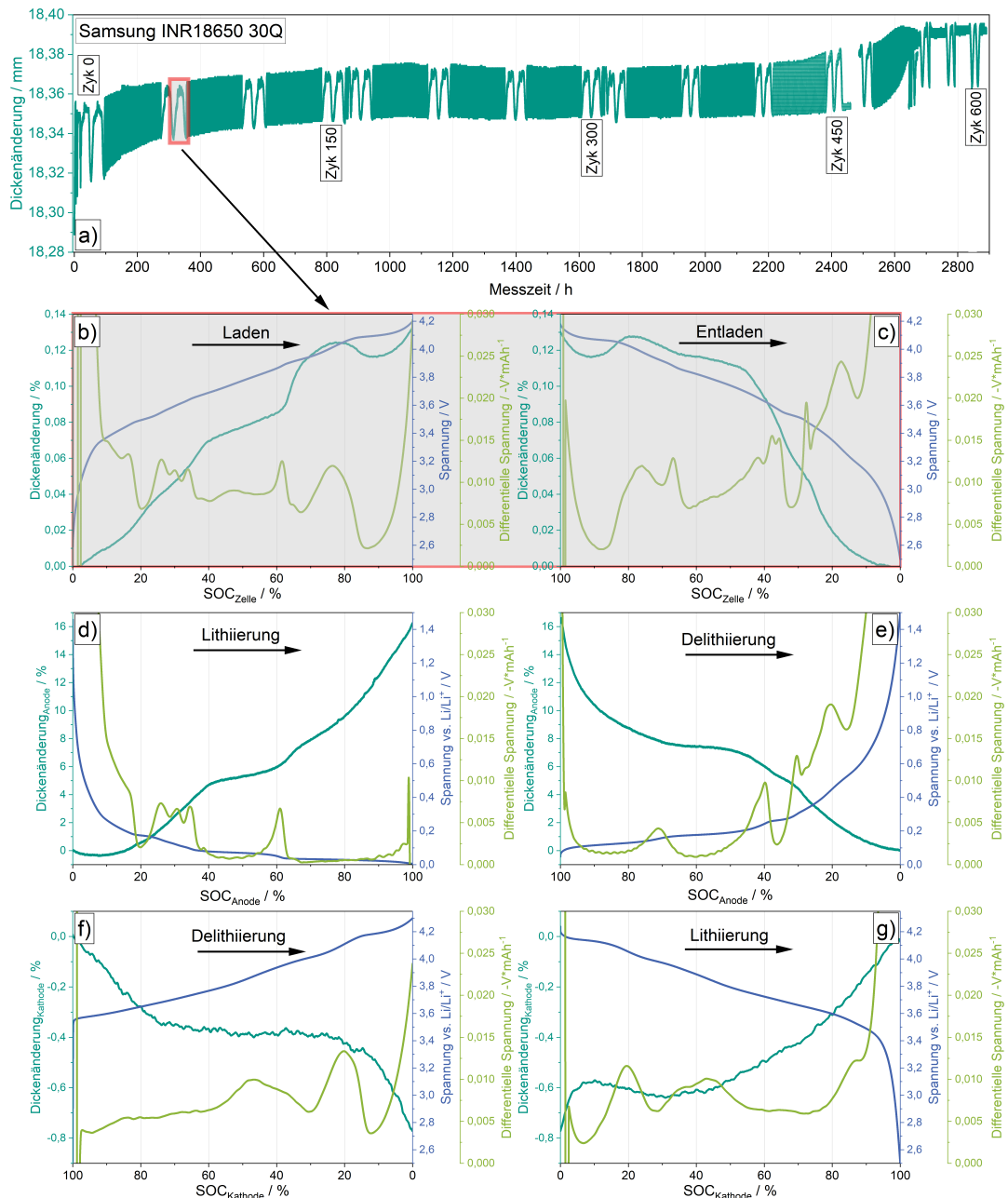


Abbildung 4.40: Dickenmessungen mit optischem Mikrometer (an zylindrischer Rundzelle) und Dilatometer (einzelne Anode und Kathode) der Zelle vom Typ Samsung INR18650 30Q. a) Dickenänderung für 600 Vollzyklen für 30Q mit dem Alterungsprotokoll LBM. b) & c) Detailansicht von Zyklus 52 für b) Laden und c) Entladen der Vollzelle. d) & e) Ein Zyklus der Anode von 30Q im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in d) Lithierung und e) Delithierung ebendieser. f) & g) Ein Zyklus der Kathode von 30Q im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in f) Delithierung und g) Lithierung ebendieser. In b)–g) ist die Dickenänderung auf der linken y-Achse aufgetragen und der Spannungsverlauf und dessen Ableitung auf der rechten y-Achse jeweils über dem SOC der Zelle bzw. der entsprechenden Elektrode.

Abbildung 4.40 zeigt die Dickenänderung für 30Q mit LBM. Nach einem kurzen, steilen Anstieg des Zell-Außendurchmessers bleibt dieser über einen langen Zeitraum nahezu konstant, um ab etwa Zyklus 450 deutlich anzusteigen. Dies ist der Bereich, in dem der Zellinnenwiderstand ebenfalls sprunghaft ansteigt und ab diesem Zeitpunkt die Kapazität sehr schnell abnimmt (siehe Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25). Willenberg et al. zeigten (ebenfalls an Zellen vom Typ 30Q), dass dies kurz vor dem Sudden Death der Zelle geschieht, was hier bestätigt werden kann [48]. In Abbildung 4.40 b) & c) ist deutlich zu erkennen, dass die Dickenkurve eines Einzelzyklus nicht linear ansteigt, sondern einen kleinen Einbruch der Dickenzunahme bei etwa 80–90 % SOH_{Zelle} zeigt. Dieses Phänomen wurde auch von Spingler et al. beschrieben und kann mit dem Zusammenbruch des Gitterparameters c in Ni-reichen Kathoden in Verbindung gebracht werden, was ebenfalls in den Dilatometer-Messungen der Kathoden-Halbzelle in Abbildung 4.40 f) & g) gesehen werden kann [35, 230]. Da die Zellen vom Typ 30Q den höchsten Silizium-Gehalt der in dieser Arbeit untersuchten Rundzellen aufweisen, kann dessen Einfluss auf die Dickenänderung der gesamten Zelle hier am besten gezeigt werden. In Abbildung 4.40 c) führt der Silizium-Gehalt in der Zelle (etwa 28% Siliziumkapazitätsanteil) zu einer Dickenänderung von 0,05 %, was etwa 35 % der gesamten Dickenänderung des betrachteten Zyklus entspricht. Mit Hilfe der gezeigten DV-Kurven können die einzelnen Aktivmaterialien in Anode und Kathode den jeweiligen Dickenänderungen, welche sie verursachen, zugeordnet werden und die aufgenommenen Halbzellmessungen mit Hilfe des Dilatometers in Abbildung 4.40 d)–g) zur Dickenänderung der Vollzelle in Abbildung 4.40 b) & c) zusammengesetzt werden.

In Abbildung 4.41 wurden dieselben Messungen ebenfalls für die Zelle vom Typ VTC6 durchgeführt. In Abbildung 4.41 a) ist der Dickenverlauf über 600 Zyklen mit dem LBM-Alterungsprotokoll dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass an der untersuchten Messposition die Zelldicke während der Alterung abnimmt. Aus dem Vergleich der Ergebnisse mit den CT-Messungen des gleichen Zelltyps, im gleichen Spannungsbereich und mit den gleichen Strömen (Abbildung 4.36 h)) kann geschlossen werden, dass die untersuchte Position im Bereich der Messposition 5–7, 13–15 und 21–23 und damit auf einer Linie mit Kathoden- und Anodenableiter liegt. Auf dieser Achse steht, im Vergleich zu anderen Achsen der Zelle, viel freier Platz zwischen Zellwickel und Zellgehäuse zur Verfügung. Wie in Abbildung 4.31 j) markiert, schrumpft die Zelle an dieser Stelle, was resultierend zu einer Dickenzunahme fast rechtwinklig dazu führt. Dies ist in der gemessenen C/20-Kurve nach Zyklus 50 zu sehen: Beim Laden (Abbildung 4.41 b)) nimmt die Dicke an der gemessenen Stelle ab, während beim Entladen der Vollzelle

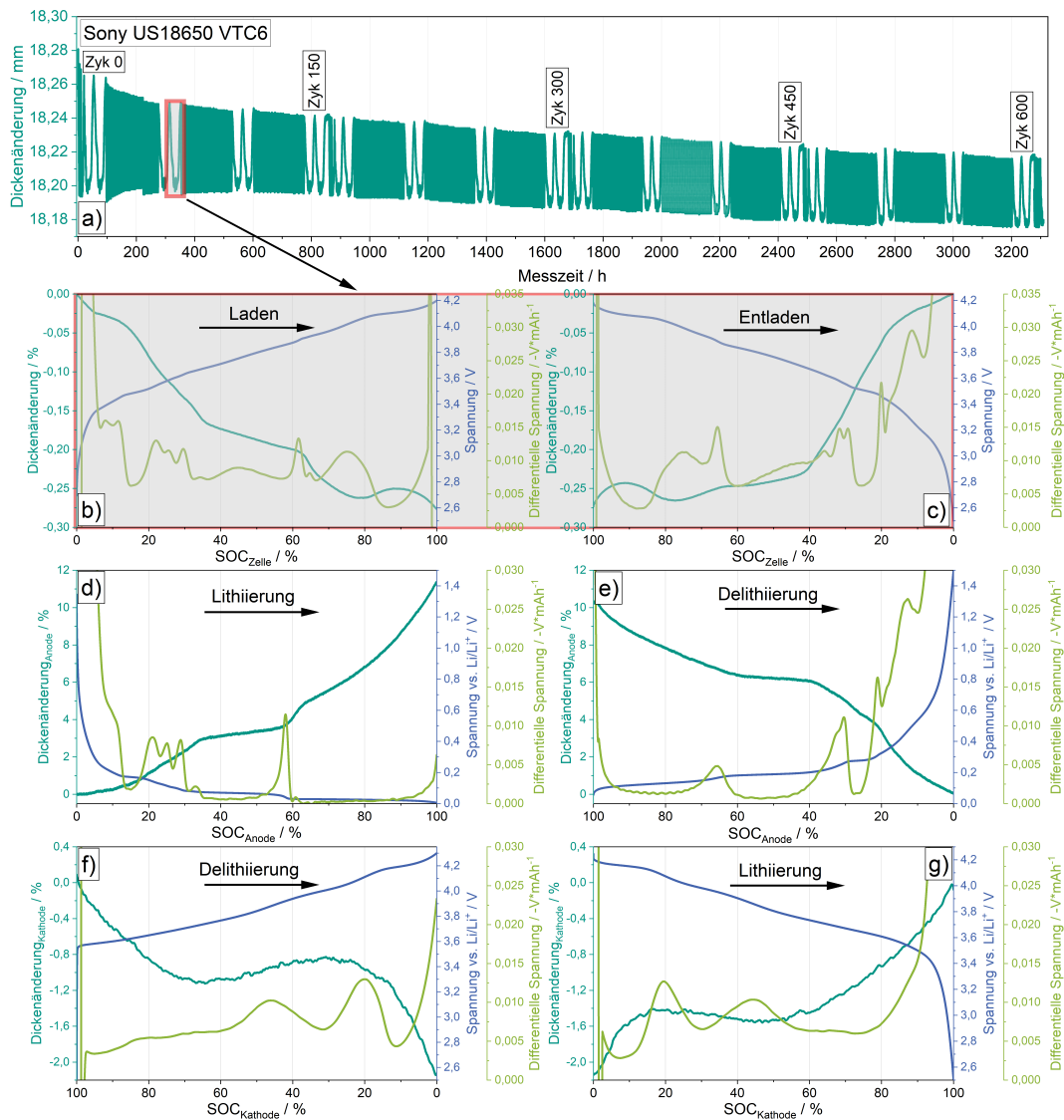


Abbildung 4.41: Dickenmessungen mit optischem Mikrometer (an zylindrischer Rundzelle) und Dilatometer (einzelne Anode und Kathode) der Zelle vom Typ Sony US18650 VTC6. a) Dickenänderung für 600 Vollzyklen für VTC6 mit dem Alterungsprotokoll LBM. b) & c) Detailansicht von Zyklus 52 für b) Laden und c) Entladen der Vollzelle. d) & e) Ein Zyklus der Anode von VTC6 im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in d) Lithiierung und e) Delithiierung ebendieser. f) & g) Ein Zyklus der Kathode von VTC6 im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in f) Delithiierung und g) Lithiierung ebendieser. In b)–g) ist die Dickenänderung auf der linken y-Achse aufgetragen und der Spannungsverlauf und dessen Ableitung auf der rechten y-Achse jeweils über dem SOC der Zelle bzw. der entsprechenden Elektrode.

(Abbildung 4.41 c)) der äußere Zelldurchmesser zunimmt. Wu et al. haben ebenfalls negative mechanische Spannungen auf das Zellgehäuse während dem Laden gemessen. Sie

beschrieben ihre Ergebnisse in einem numerischen nicht-konzentrischen Jelly-Roll-Modell [13]. Betrachtet man auch hier die Dickenänderungen der einzelnen Elektroden mit Hilfe der Dilatometrie, lässt sich ebenfalls die Dickenänderungskurve der Vollzelle aus den Dickenmessungen von Anode und Kathode während der Lithiierung und Delithiierung ableiten (unter Beachtung der Halbzellspannungen). Bei Zellen vom Typ VTC6 weist die Anode eine Dickenänderung von $\approx 11\%$ auf (gegenüber ca. 16% für 30Q). Dies war zu erwarten, da die Werte für die Dickenänderung von reinen Silizium-Materialien deutlich höher sind als die in der Literatur angegebenen Werte für SiO_x [91, 228, 229, 269]. Eine nichtlineare Dickenänderung von NCA ist auch hier zu beobachten [230]. Die Dickenänderung der Kathode im Vergleich zur Anode ist sehr gering, beeinflusst aber dennoch die gesamte Zelldickenkurve, insbesondere bei hohen SOCs. Insgesamt ist die Dickenänderung von Zellen vom Typ VTC6 während eines vollen Zyklus höher als die der restlichen Zellen ($0,28\%$ gegenüber z. B. $0,13\%$ bei 30Q), vermutlich weil in der Summe viel weniger freier Raum im Inneren des Zellengehäuses vorhanden ist, in den sich die Jelly-Roll während des Ladens und Entladens ausdehnen kann. Die Dickenänderung der Elektroden (bzw. der Si-haltigen Anoden) überträgt sich daher direkter auf das Gehäuse der Zelle, was sich in einer größeren Änderung des Außendurchmessers der Zelle bemerkbar macht (siehe Abbildung 4.36). Diese Ergebnisse stimmen mit jenen der DMS- und Pouchzell-Messungen überein, welche von Vidal et al. durchgeführt und veröffentlicht wurden [41].

4.3.4 Einfluss der Partikelalterung

Nachdem in den vorherigen Kapiteln der Fokus auf den physikalischen Messverfahren lag, sollen nun in diesem Unterkapitel die Ergebnisse der chemisch-physikalischen Untersuchungen genauer betrachtet werden. Um weitere Erkenntnisse im mikroskopischen Maßstab (d. h. auf Partikel und Elektrodenebene) zu gewinnen, wurden REM-Bilder und EDX-Spektren aufgenommen. Von den Zellen im Neuzustand bei 100% SOH sind diese in Abbildung 4.42 für alle vier Zelltypen dargestellt. In Abbildung 4.43 und Abbildung 4.44 sind dann die Ergebnisse der Anoden der mit den Alterungsprotokollen AP1 und AP2 gezykelten Zellen dargestellt. Zur genaueren Untersuchung werden sowohl Querschnittsbilder als auch Aufnahmen der Elektrodenoberflächen gezeigt. Zusätzlich sind EDX-Punktanalysen von $\text{Si}(\text{O}_x)$ -Partikeln und EDX-Flächenanalysen abgebildet.

Abbildung 4.42 zeigt die Elektroden der Zellen im Neuzustand (d. h. formiert, wie diese

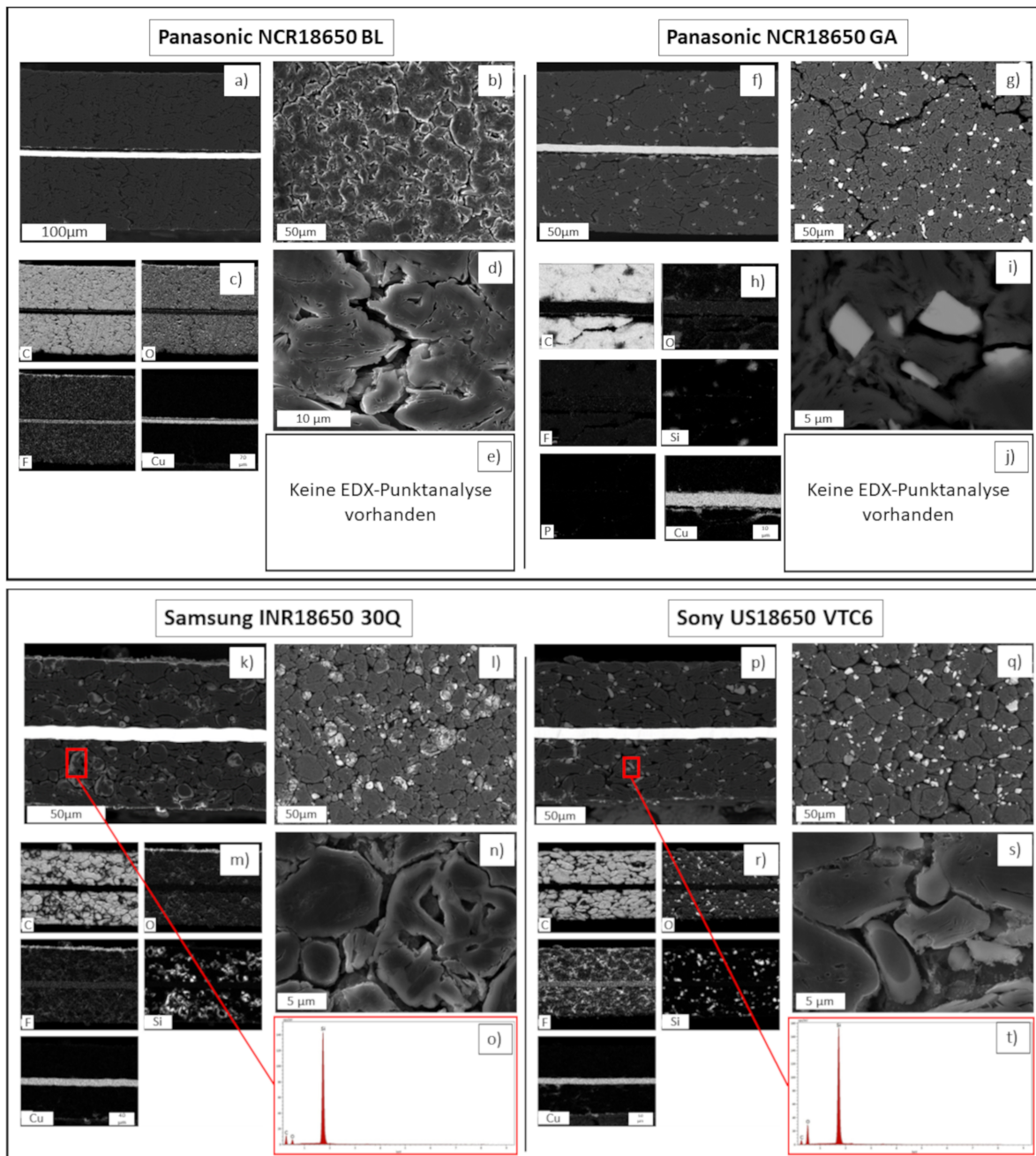


Abbildung 4.42: REM/EDX-Aufnahmen der Anoden der untersuchten Zellen, jeweils im Neuzustand. a)–e) Panasonic NCR18650 BL. f)–j) Panasonic NCR18650 GA. k)–o) Samsung INR18650 30Q. p)–t) Sony US18650 VTC6. a),f),k),p) REM-Querschnitt. b),g),l),q) REM-Oberflächenaufnahme. c),h),m),r) EDX-Elementmapping des Querschnitts. d),i),n),s) Vergrößerter Ausschnitt der Aktivmaterialpartikel (REM-Querschnitt). o),t) EDX-Punktanalysen einzelner Aktivmaterialpartikel.

vom Hersteller erhalten wurden). Wie bereits beschrieben, enthalten alle Zellen außer BL zusätzlich zu Graphit als Aktivmaterial noch einen Anteil an Si in der Anode. GA und VTC6 enthalten Silizium in Form von SiO_x , 30Q als Graphit/nano-Si-Komposit. Die Elementverteilung ist jeweils homogen und die Elektroden bzw. deren Partikel weisen, wie zu erwarten war, noch keine Alterungserscheinungen auf.

Bei den gealterten Zellen vom Typ BL in Abbildung 4.43 a)–j) sind hingegen deutliche Alterungserscheinungen zu erkennen. Im Querschnitt wirkt die Elektrode, welche mit AP1 gealtert wurde (Abbildung 4.43 a)) und deren Partikel (Abbildung 4.43 d)) deutlich kompakter, d. h. diese besitzen eine geringe Porosität. Ebenso ist in Abbildung 4.43 b) & c) eine deutliche Deckschichtbildung aus den Elementen P, F und O zu erkennen. Für die mit AP2 gealterte Zelle sind diese Alterungserscheinungen alle deutlich reduziert. Es sind zwar weiterhin Zersetzungsprodukte auf der Elektrodenoberfläche (Abbildung 4.43 f)–h)) zu erkennen, allerdings in deutlich reduziertem Ausmaß.

Ähnliche Ergebnisse zeigen die Zellen vom Typ GA in Abbildung 4.43 k)–o), gezykelt mit AP1 und Abbildung 4.43 p)–t), gezykelt mit AP2. Nach Zyklisierung mit AP1 ist die Schichthftung der Beschichtung sehr schlecht, weshalb diese sich an einigen Stellen von der Elektrode löst (vgl. Abbildung 4.37). Nichtsdestotrotz sind weniger Alterungserscheinungen als erwartet zu beobachten. Sowohl die Beschichtung als auch deren Partikel zeigen wenig Veränderung im Gegensatz zum Neuzustand in Abbildung 4.42 f)–i). AP2 zeigt eine etwas stärkere Alterung im Vergleich zu AP1, dies ist mit dem deutlich größeren Energiedurchsatz zu erklären (Abbildung 4.24).

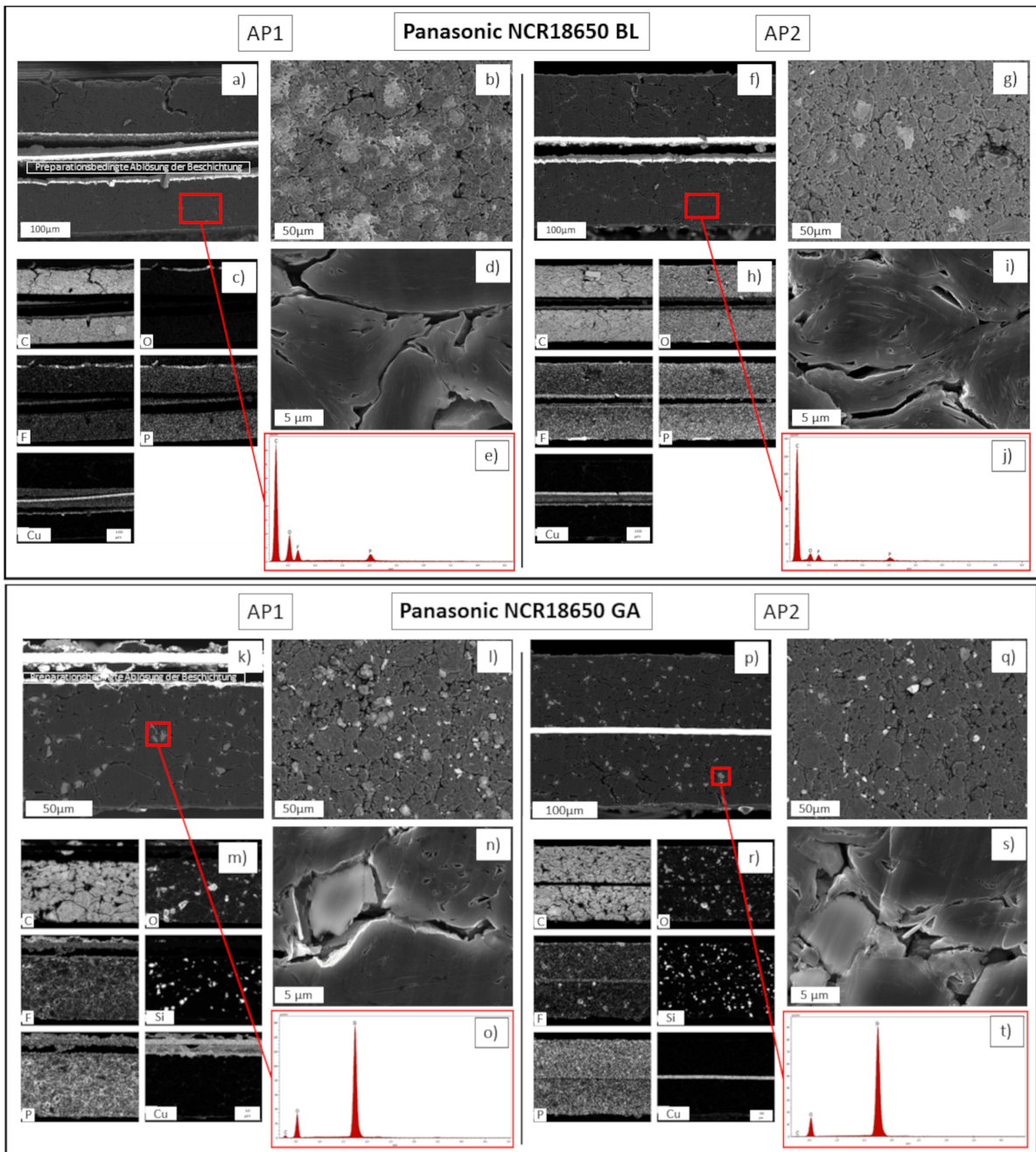


Abbildung 4.43: REM/EDX-Aufnahmen der Anoden von Panasonic NCR18650 BL und Panasonic NCR18650 GA, jeweils im gealterten Zustand. a)–e) zeigt die gealterten Anoden von BL mit AP1 und f)–j) mit AP2. k)–o) zeigt die gealterten Anoden von GA mit AP1 und p)–t) mit AP2. a),f),k),p) REM-Querschnitt. b),g),l),q) REM-Oberflächenaufnahme. c),h),m),r) EDX-Elementmapping des Querschnitts. d),i),n),s) Vergrößerter Ausschnitt der Aktivmaterialpartikel (REM-Querschnitt). e),j),o),t) EDX-Punktanalysen einzelner Aktivmaterialpartikel.

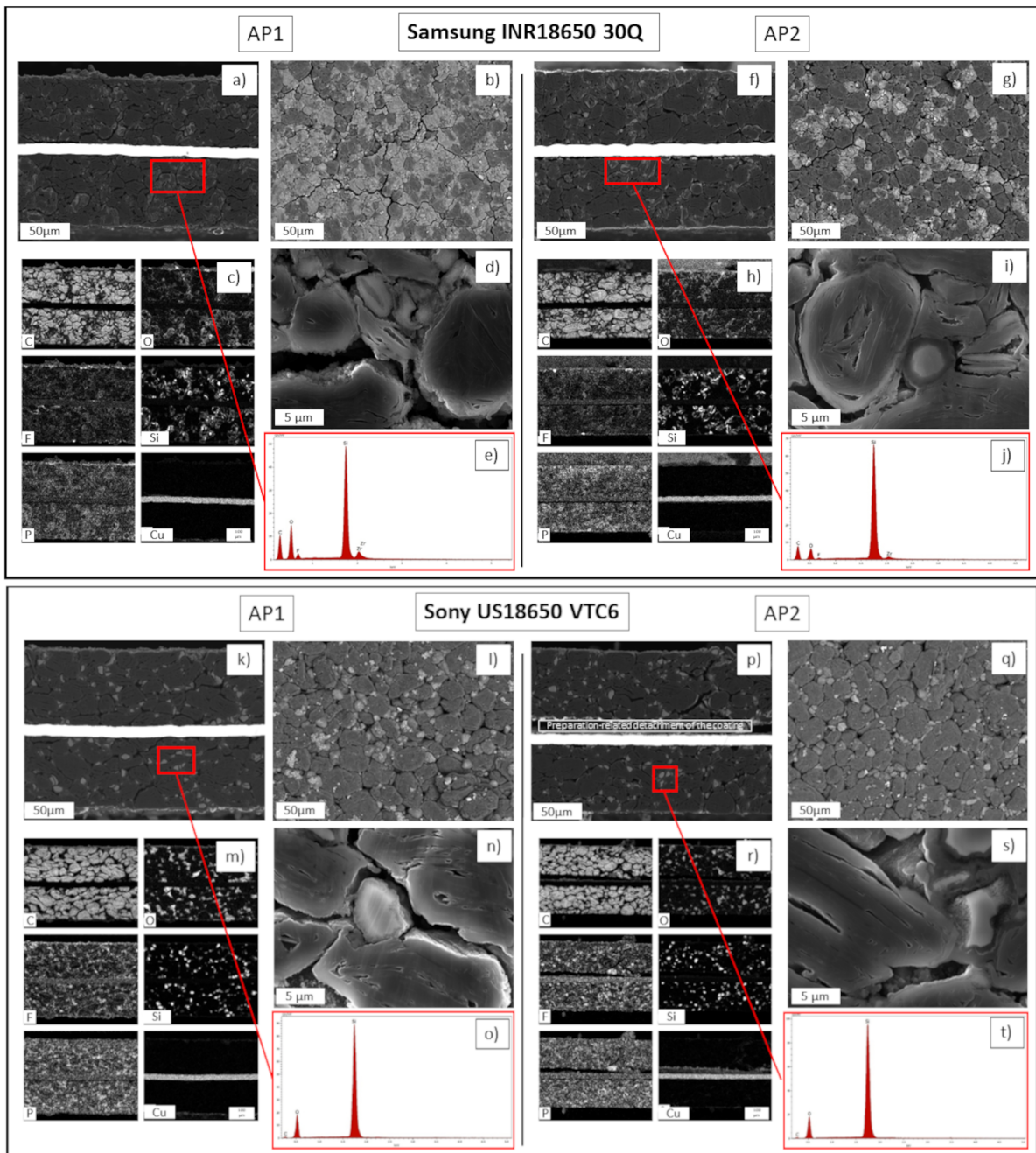


Abbildung 4.44: REM/EDX-Aufnahmen der Anoden von Samsung INR18650 30Q und Sony US18650 VTC6, jeweils im gealterten Zustand. a)–e) zeigt die gealterten Anoden von 30Q mit AP1 und f)–j) mit AP2. k)–o) zeigt die gealterten Anoden von VTC6 mit AP1 und p)–t) mit AP2. a), f), k), p) REM-Querschnitt. b), g), l), q) REM-Oberflächenaufnahme. c), h), m), f) EDX-Elementmapping des Querschnitts. d), i), n), s) Vergrößerter Ausschnitt der Aktivmaterialpartikel (REM-Querschnitt). e), j), o), t) EDX-Punktanalysen einzelner Aktivmaterialpartikel. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33].

Wie bereits in den oben im Kapitel vorgestellten Untersuchungen hervorgeht, ist die Alterung der Zellen vom Typ 30Q die stärkste der in dieser Arbeit untersuchten Zellen. Die in Abbildung 4.44 a)–j) gezeigten Untersuchungen bestätigen dies ebenfalls auf Partikel- und Elektrodenoberfläche bzw. geben Erklärungen für dieses Verhalten. Aus dem Vergleich der Analysen für 30Q mit AP1 und AP2 ist ersichtlich, dass 30Q mit AP1 stärker der Alterung unterworfen ist als 30Q mit AP2. In Abbildung 4.44 a) & b) sind mehr Zersetzungsprodukte auf der Elektrodenoberfläche sichtbar, besonders in Bereichen, in denen Silizium vorhanden ist. Dies zeigt sich auch in der EDX-Flächenanalyse des Querschnitts in Abbildung 4.44 c) & h), aber für AP2 in reduziertem Maße. Auf den siliziumhaltigen Partikeln wird in gealtertem Zustand ein erhöhter Gehalt an Sauerstoff und Phosphor festgestellt. Durch Rissbildung der instabilen SEI infolge starker Volumenänderung der Si-Partikel wird neue Siliziumoberfläche freigelegt, an der neue SEI gebildet wird, was somit zur verstärkten Zersetzung des Elektrolyten (Lösungsmittel und Leitsalz) führt [161, 242, 270]. Auch die EDX-Untersuchungen von Einzelpartikeln in Abbildung 4.44 e) & j) zeigen eine erhöhte Partikelalterung von 30Q bei AP1 im Vergleich zu AP2. Außerdem sind für 30Q mit AP1 (Abbildung 4.44 b)) mehr Oberflächenrisse sichtbar.

Für Zellen des Typs VTC6 lassen sich sehr ähnliche Ergebnisse festhalten, diese sind in Abbildung 4.44 k)–t) gezeigt. Auch hier ist beim Vergleich der Analysen für AP1 und AP2 die Zelle mit AP1 stärker gealtert. In Abbildung 4.44 k)–m) sind, vor allem im Bereich um die SiO_x -Partikel und an der Elektrodenoberfläche, wieder deutlich vermehrt Zersetzungsprodukte von Elektrolyt und Leitsalz (d. h. die Elemente F, P und O) zu finden. Die Nahaufnahme eines SiO_x -Partikels in Abbildung 4.44 n) zeigt außerdem den saumartigen Aufwuchs um die gealterten SiO_x -Partikel. Abbildung 4.44 p)–t) zeigt die mit AP2 gealterte Zelle vom Typ VTC6. Dort sind wieder weniger Zersetzungsprodukte sichtbar, wenn auch die SiO_x -Partikel deutliche Saumbildung auf Grund von verstärkter SEI-Bildung aufweisen [161, 242, 270]. Verringerte Partikelalterung mit weniger Deckschichtbildung und Zersetzungsprodukten auf Grund eines geringeren genutzten Spannungsfensters der Zelle konnte für die gezeigten Zellen eindeutig nachgewiesen werden.

Zusätzlich zu den REM- und EDX-Aufnahmen wurden weitere chemische Analysen in Form von ICP-OES, TGA und photometrischen Messungen durchgeführt, ebenfalls mit dem Ziel, den Einfluss der verwendeten Alterungsprotokolle auf die chemische Alterung auf Partikel- und Elektrodenoberfläche weiter quantifizieren zu können. Diese Ergebnisse wurden mit den Messungen der Zellen im Neuzustand, die u. a. auch schon in Tabelle 4.3

in Unterabschnitt 4.3.1 vorgestellt wurden, verglichen. Mit Hilfe von ICP-OES kann die Zu- bzw. Abnahme einzelner Elemente in der Zusammensetzung der Anoden bzw. Kathoden untersucht und Rückschlüsse auf spezifische Alterungsmechanismen gezogen werden. Mit Hilfe der Photometrie können Aussagen über den Silizium-Gehalt der Proben getroffen werden. Die wichtigsten Elemente sind für jede Zelle in Tabelle 4.6, Tabelle 4.7, Tabelle 4.8 und Tabelle 4.9 ausgewählt. Darüber hinaus wurden thermogravimetrische Untersuchungen an den neuen und gealterten Elektrodenbeschichtungen durchgeführt. Während der Alterung bildet sich auf den Elektrodenoberflächen ein Film aus (organischen) Zersetzungsprodukten, welcher dann in N₂-Atmosphäre pyrolysiert wird [161, 242]. Daher zeigen die Zellen erhöhte Massenverluste in der Stickstoffphase. Dies weist auf einen erhöhten organischen Gehalt in den gealterten Elektroden hin, was mit Hilfe von TGA detailliert untersucht werden konnte [214].

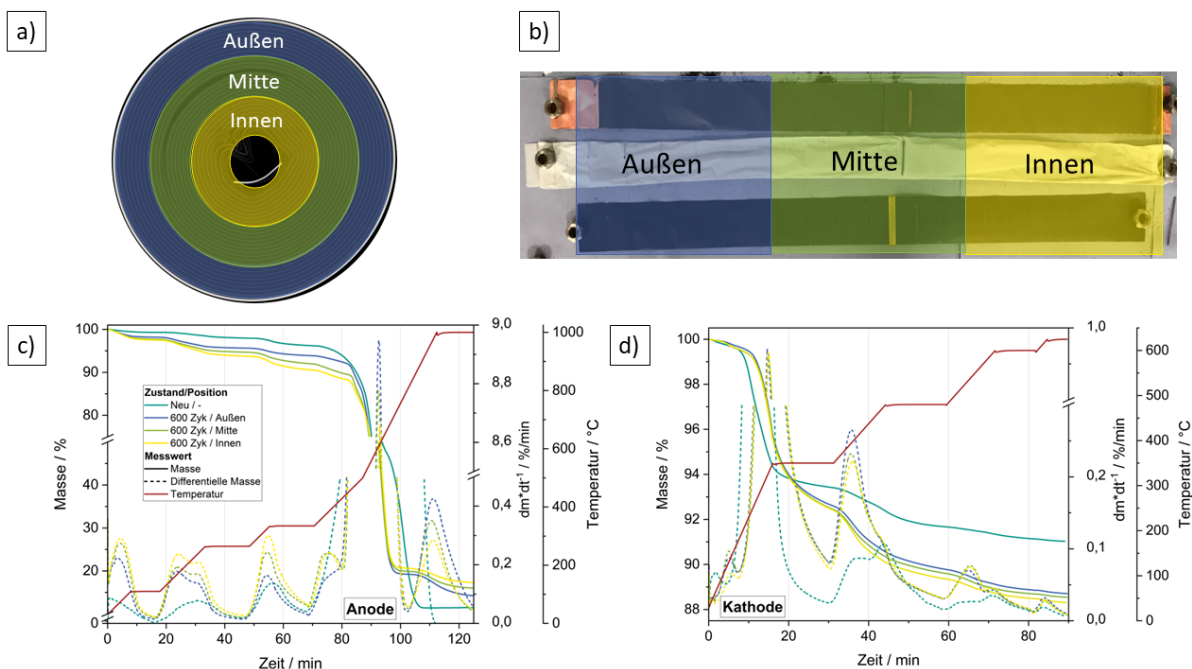


Abbildung 4.45: a) & b) Wickelpositionen, an denen die Probennahme erfolgte, am Beispiel Samsung INR18650 30Q. c) & d) Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen, gezeigt für 30Q, für Anoden (c) und Kathoden (d)). Es wurden die in Tabelle A.2 und Tabelle A.3 beschriebenen Prüfpläne verwendet. Die vorgegebenen Temperaturkurven sind in roter Farbe als durchgezogene Linie dargestellt.

Zunächst sind in Tabelle 4.5 die Ergebnisse für alle Zelltypen, gezykelt für 600 Zyklen mit dem Alterungsprotokoll LBM, gezeigt. Es wurden jeweils Proben an drei unterschiedlichen Stellen der Zelle bzw. des jeweiligen Zellwickels entnommen. Diese Positionen sind in Abbildung 4.45 a) & b) anhand einer Zelle vom Typ 30Q gezeigt und beschriftet.

Zusätzlich sind in Abbildung 4.45 c) & d) die Kurven der thermogravimetrischen Analysen beispielhaft für die Zelle 30Q mit LBM an den unterschiedlichen Messpositionen für jeweils Anode und Kathode gezeigt.

Tabelle 4.5: Chemisch-physikalische Analysen aller Zelltypen, im Neuzustand und gezykelt für 600 Zyklen mit LBM an drei Bereichen im Zellwickel (markiert in Abbildung 4.45 a) & b) am Beispiel 30Q). Ergebnisse aus ICP-OES-Messungen, Siliziumbestimmung mittels Photometrie und thermogravimetrischen Analysen, jeweils für Anoden und Kathoden.

LBM 600 Zyklen		Anode					Kathode			
		ICP-OES		Photometrie	Thermogravimetrie		ICP-OES		Thermogravimetrie	
		Li	P	Si	Massenverlust in N ₂	Rückstand	Li	P	Massenverlust in N ₂	Rückstand
		m-%	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%	
Panasonic NCR18650 BL	Neuzustand	0,64	0,14	0	1,9	2,2	5,92	0,04	4,0	96,0
	Innerer Wickelbereich	1,82	0,62	0	7,3	4,8	5,94	0,24	5,4	94,6
	Mittlerer Wickelbereich	1,43	0,71	0	6,4	3,1	5,73	0,23	5,8	94,1
	Äußerer Wickelbereich	1,63	0,68	0	6,4	4,8	5,99	0,20	4,9	95,1
	Neuzustand	1,26	0,20	1,84	2,4	7,9	5,79	0,05	4,5	95,0
Panasonic NCR18650 GA	Innerer Wickelbereich	2,44	0,87	1,89	7,5	11,1	4,85	0,29	7,9	92,1
	Mittlerer Wickelbereich	2,35	0,83	1,92	7,7	10,8	5,26	0,32	6,7	93,3
	Äußerer Wickelbereich	2,37	0,75	1,96	6,4	10,0	5,27	0,28	6,6	93,5
	Neuzustand	1,32	0,33	3,48	3,4	12,2	5,67	0,07	5,3	94,6
	Innerer Wickelbereich	4,38	1,03	2,39	9,4	17,2	4,21	0,25	11,6	88,3
Samsung INR18650 30Q	Mittlerer Wickelbereich	4,25	0,95	2,71	8,0	15,9	4,23	0,24	11,3	88,5
	Äußerer Wickelbereich	3,76	0,84	3,16	6,1	14,1	4,30	0,21	11,1	88,7
	Neuzustand	1,27	0,22	3,37	3,5	10,7	5,71	0,08	5,1	95,7
	Innerer Wickelbereich	2,65	0,67	2,77	7,5	13,5	4,71	0,23	10,2	89,8
	Mittlerer Wickelbereich	2,48	0,66	2,82	7,2	12,7	4,67	0,14	9,9	90,2
Sony US18650 VTC6	Äußerer Wickelbereich	2,47	0,58	2,94	6,3	11,5	4,85	0,14	9,6	90,4

Für BL mit LBM kann nach 600 Zyklen gesehen werden, dass der Li- und P-Gehalt an allen Messpositionen für die Anode zugenommen hat, was auf SEI-Bildung und Elektrolyt-, d. h. Leitsalzzersetzung schließen lässt. Ebenfalls nimmt der Massenverlust in N₂-Atmosphäre zu: Im Vergleich zu den weiteren untersuchten Zellen lassen sich hier allerdings keine eindeutigen Muster zwischen den Positionen erkennen.

Eindeutiger wird es bei den siliziumhaltigen Zellen vom Typ GA, 30Q und VTC6. Für diese Zelltypen, gezykelt mit LBM für 600 Zyklen, kann der Einfluss des Elektrodenabschnitts, d. h. die Alterungsabhängigkeit der Messposition im Zellwickel anhand der chemisch-physikalischen Untersuchungen gezeigt werden. Es sind eindeutige Unterschiede im

Alterungsverhalten zwischen den drei untersuchten Positionen in der Zelle festzustellen. Auf Anodenseite kann jeweils im inneren Wickelbereich (Zellkern) der höchste Li- und P-Anteil festgestellt werden. Dies deutet auf eine verstärkte Deckschichtbildung auf Partikeln und der Zelloberfläche, auf Grund SEI-Neubildung und Elektrolyt- bzw. Leitsalzzersetzung im Zusammenhang mit Silizium, hin [161, 242, 270]. Passend dazu zeigt die Kathode einen geringen Li-Anteil im inneren Wickelbereich der Zelle, welcher nach außen hin zunimmt (jeweils allerdings deutlich reduziert im Vergleich zum Neuzustand). Auch die TGA für Anode und Kathode zeigt einen erhöhten Massenverlust und damit einen größeren Anteil an Zersetzungsprodukten in Richtung Zellmitte. Ebenfalls für den Siliziumanteil ergeben sich positionsabhängige Verläufe innerhalb des Zellwickels. Der Silizium-Gehalt nimmt mit zunehmender Alterung (d. h. in Richtung Zellmitte) ab, da ein Teil des Si-Aktivmaterials und Si-haltige SEI-Komponenten durch Zersetzungsprodukte des Elektrolyten (z. B. HF) zu elektrolytlöslichen und gasförmigen Produkten wie SiF_4 und H_2SiF_6 reagieren können [150, 181, 182, 244, 245]. Dies wurde bereits in Unterabschnitt 4.2.2 anhand der gealterten Pouchzellen gezeigt und beschrieben. Zusammenfassend kann ebenfalls mit chemischen Untersuchungsmethoden gezeigt werden, dass für Si-haltige Zellen die Alterung innerhalb des Zellwickels inhomogen stattfindet. Deshalb wird auch die Untersuchung mit ICP-OES, TGA und Photometrie der mit AP1 und AP2 gezykelten Zellen an zwei unterschiedlichen Stellen (innerer und äußerer Wickelbereich) im Zellwickel durchgeführt. Zusätzlich zu den in Tabelle 4.5 gezeigten Elementen, wurden weitere für die Alterung signifikante Elemente aufgeführt.

Wie bereits für BL mit LBM beschrieben, kann auch für BL mit AP1 und AP2 nur eine geringe Alterungsabhängigkeit von der untersuchten Wickelposition beobachtet werden. Im Vergleich zum Neuzustand ist jedoch eine Deckschichtbildung und ein erhöhter Anteil an P- und Li-haltigen Ablagerungen an Zersetzungsprodukten erkennbar. Allerdings ist der Unterschied zwischen AP1 und AP2 verhältnismäßig gering – dies kann auch mit dem leicht unterschiedlichen Alterungszustand zusammenhängen. Die Zellen mit AP1 hatten bei Zellöffnung einen SOH von ca. 62 % und mit AP2 von ca. 58 %. Wenn allerdings bedacht wird, dass mit AP2 deutlich mehr Energie über die Untersuchungsdauer entladen wurde (d. h. der Energiedurchsatz deutlich erhöht ist, vgl. Abbildung 4.24), so ist die relative Alterung geringer.

Ein ähnliches Bild zeigt sich für GA mit AP1 und AP2. Auch hier sind die Unterschiede gering. Auf den Anoden kann deutlich mehr Lithium gefunden werden – dies ist auf Grund der stärkeren SEI-Bildung auf den SiO_x -Partikeln und dem damit verbundenen

Tabelle 4.6: Chemisch-physikalische Analysen der Zellen vom Typ Panasonic NCR18650 BL. Ergebnisse aus ICP-OES-Messungen, Siliziumbestimmung mittels Photometrie und thermogravimetrischen Analysen. Ergebnisse der Zelle im Neuzustand verglichen mit den mit AP1 und AP2 gealterten Zellen, jeweils für Anoden und Kathoden separat. Es wurden Messungen an zwei Stellen des Zellwickels (innerer und äußerer Wickelbereich) durchgeführt.

Panasonic NCR18650 BL	ICP-OES					Photometrie	Thermogravimetrie	
	Al	Co	Li	Ni	P	Si	Massenverlust	Rückstand
	<i>m-%</i>	<i>m-%</i>	<i>m-%</i>	<i>m-%</i>	<i>m-%</i>	<i>m-%</i>	in N ₂ <i>m-%</i>	<i>m-%</i>
Anode								
Neuzustand	< 0,1	< 0,02	0,64	0,01	0,14	0	1,9	2,2
AP1 Innerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	1,78	0,03	0,60	0	5,7	10,6
Äußerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	1,59	0,04	0,48	0	4,9	6,0
AP2 Innerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	1,49	0,02	0,57	0	6,4	5,9
Äußerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	1,52	0,02	0,64	0	6,1	3,3
Kathode								
Neuzustand	1,27	8,52	5,92	45,45	0,04	–	4,0	96,0
AP1 Innerer Wickelbereich	0,93	8,55	5,20	44,22	0,22	–	6,3	93,7
Äußerer Wickelbereich	1,00	9,25	6,23	47,59	0,25	–	5,4	94,6
AP2 Innerer Wickelbereich	0,92	8,43	5,47	43,73	0,19	–	5,9	94,1
Äußerer Wickelbereich	0,92	8,50	5,92	44,17	0,22	–	5,2	94,8

größeren Li-Verbrauch zu erklären [242]. Auch die mit Hilfe der Thermogravimetrie gravimetrisch bestimmten Anteile an Zersetzungsprodukten sind in einem sehr ähnlichen Bereich. Auffällig ist hingegen der geringe Unterschied an Si in der Anode bei den gealterten Zellen im Vergleich zum Neuzustand. Vor allem für die Proben aus der mit AP2 gealterten Zelle sind annähernd keine Änderungen im detektierten Si-Gehalt zum Ausgangszustand zu erkennen. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen der DVA in Unterabschnitt 4.3.2. Hier wurde ebenfalls kaum Silizium-Alterung gemessen bzw. festgestellt (vgl. Abbildung 4.26). Die Kathodenalterung ist mit AP2 reduziert, was ebenfalls aktuelle Ergebnisse in der Literatur zeigen [11].

Wie bereits in den vorangegangenen Analysen ersichtlich, lässt sich auch mit Hilfe von ICP-OES, TGA und Photometrie festhalten, dass die Alterung der Zellen vom Typ 30Q mit AP1 deutlich stärker ist als jene von 30Q mit AP2. Wie schon in Tabelle 4.5

Tabelle 4.7: Chemisch-physikalische Analysen der Zellen vom Typ Panasonic NCR18650 GA. Ergebnisse aus ICP-OES-Messungen, Siliziumbestimmung mittels Photometrie und thermogravimetrischen Analysen. Ergebnisse der Zelle im Neuzustand verglichen mit den mit AP1 und AP2 gealterten Zellen, jeweils für Anoden und Kathoden separat. Es wurden Messungen an zwei Stellen des Zellwickels (innerer und äußerer Wickelbereich) durchgeführt.

Panasonic NCR18650 GA	ICP-OES					Photometrie	Thermogravimetrie	
	Al	Co	Li	Ni	P	Si	Massenverlust	Rückstand
	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%	in N ₂ m-%	m-%
Anode								
Neuzustand	< 0,1	< 0,02	1,26	0,01	0,20	1,84	2,4	7,9
AP1 Innerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	2,43	0,02	0,70	1,79	5,0	10,3
Äußerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	2,46	0,02	0,80	1,78	5,5	10,1
AP2 Innerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	2,16	0,01	0,68	1,80	5,5	11,2
Äußerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	2,18	0,02	0,68	1,84	4,3	11,1
Kathode								
Neuzustand	1,17	5,54	5,79	49,62	0,05	–	4,5	95,0
AP1 Innerer Wickelbereich	0,98	5,42	4,85	47,86	0,19	–	7,0	93,0
Äußerer Wickelbereich	0,98	5,40	5,07	54,00	0,17	–	6,4	93,7
AP2 Innerer Wickelbereich	1,00	5,35	4,75	52,54	0,19	–	7,0	93,0
Äußerer Wickelbereich	1,00	5,31	5,24	53,36	0,20	–	6,2	93,9

gezeigt, zeigen für Zellen vom Typ 30Q die inneren Wickelbereiche deutlich stärkere Alterungserscheinungen als die äußeren. Bei beiden Alterungsprotokollen nimmt der Li-Gehalt in der Anode im Vergleich zum Neuzustand durch SEI-Bildung zu [161]. Dieses Lithium wird der Kathode irreversibel entzogen, was sich in einem geringeren Li-Gehalt der gealterten Zellen im Vergleich zum Neuzustand zeigt. Gleichzeitig steigt der Phosphorgehalt durch Elektrolyt- bzw. Leitsalzzersetzung an. Für Zellen vom Typ 30Q kann außerdem eine Nickelmigration auf Grund Auflösung von Übergangsmetallen beobachtet werden, was die Zyklenlebensdauer der Zelle zusätzlich verringert [271, 272]. Alle gealterten Anoden- und Kathodenproben zeigen einen erhöhten Massenverlust in der Stickstoffphase im Vergleich zu den ursprünglichen Messungen bei 100 % SOH. Dies weist auf höhere organische Massenanteile hin, die durch die Elektrolytzersetzung und die Bildung von Passivierungsschichten wie LiF, Li₂CO₃ oder Poly(VC) verursacht werden, was wiederum insgesamt in einem höheren Rückstand zu sehen ist [161]. Markevich

et al. und Wang et al. fanden heraus, dass diese Zersetzungsprodukte sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode auftreten [243, 255]. Der Silizium-Gehalt nimmt mit zunehmender Alterung ab (d. h. er ist geringer bei AP1 gegenüber AP2), da ein Teil des Si-Aktivmaterials und Si-haltige SEI-Komponenten, wie bereits beschrieben, durch Zersetzungsprodukte des Elektrolyten (z. B. HF) zu elektrolytlöslichen und gasförmigen Produkten wie SiF_4 und H_2SiF_6 abreagieren [150, 181, 182, 244, 245].

Tabelle 4.8: Chemisch-physikalische Analysen der Zellen vom Typ Samsung INR18650 30Q. Ergebnisse aus ICP-OES-Messungen, Siliziumbestimmung mittels Photometrie und thermogravimetrischen Analysen. Ergebnisse der Zelle im Neuzustand verglichen mit den mit AP1 und AP2 gealterten Zellen, jeweils für Anoden und Kathoden separat. Es wurden Messungen an zwei Stellen des Zellwickels (innerer und äußerer Wickelbereich) durchgeführt.

Samsung INR18650 30Q	ICP-OES					Photometrie	Thermogravimetrie	
	Al	Co	Li	Ni	P	Si	Massenverlust in N_2	Rückstand
	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%
Anode								
Neuzustand	< 0,1	< 0,02	1,32	0,01	0,33	3,48	3,4	12,2
AP1 Innerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	3,70	0,08	0,97	2,58	8,7	15,0
Äußerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	3,24	0,05	0,83	2,64	6,7	15,9
AP2 Innerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	2,82	0,05	0,77	2,97	4,8	15,1
Äußerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	2,79	0,06	0,85	2,98	5,7	14,0
Kathode								
Neuzustand	1,22	6,21	5,67	47,02	0,07	–	5,3	94,6
AP1 Innerer Wickelbereich	0,37	5,87	4,43	45,29	0,20	–	10,3	89,8
Äußerer Wickelbereich	0,36	5,93	4,39	46,18	0,21	–	10,6	89,3
AP2 Innerer Wickelbereich	0,41	5,83	4,95	45,29	0,22	–	8,9	91,1
Äußerer Wickelbereich	0,46	5,87	5,01	48,95	0,17	–	8,7	91,3

Alle für 30Q beschriebenen Alterungseffekte sind auch für Zellen vom Typ VTC6 zu beobachten, jedoch in geringerem Ausmaß. Ebenso zeigt VTC6 mit AP1 stärkere Alterungseffekte im Vergleich zu VTC6 mit AP2. Auch hier nimmt der Li-Gehalt der Kathode ab und anodenseitig zu. Darüber hinaus steigt der P-Gehalt durch Elektrolytzersetzung und die Massenverluste und Rückstände, welche bei der thermogravimetrischen Analyse bestimmt wurden, steigen im Vergleich zur neuen Zelle. Bei den Zellen vom Typ 30Q ist im Vergleich zu VTC6 ein höherer Massenverlust der neuen zu den gealterten

Kathoden zu erkennen, was auf den höheren FEC-Anteil im Elektrolyten und damit mehr Zersetzung zu (Poly-)VC zurückzuführen sein könnte, welches pyrolysiert und dann zum gemessenen Gewichtsverlust führt. Darüber hinaus nimmt auch der Si-Gehalt in VTC6-Zellen mit zunehmender Alterung (AP1 > AP2) bzw. in Richtung Wickelkern ab. Für AP2 ist dies nicht zu beobachten, was auf eine homogenere Alterung bei Zyklisierung im eingeschränkten Spannungsfenster schließen lässt (vgl. Abbildung 4.36). Zusammenfassend lässt sich jedoch auch für AP1 festhalten, dass die Unterschiede zwischen den Ergebnissen im Wickelkern und den äußeren Wickelbereichen deutlich geringer sind als bei 30Q. Dies steht sehr gut im Einklang mit den in Unterabschnitt 4.3.2 vorgestellten elektrochemischen Messungen der Zellen, den in Unterabschnitt 4.3.3 vorgestellten Ergebnissen der Dickenuntersuchungen und mit den optischen und REM-Analysen in Unterabschnitt 4.3.3.2 bzw. Unterabschnitt 4.3.4. Hier wurde bereits die homogene Alterung von VTC6 mit AP2 beschrieben.

Tabelle 4.9: Chemisch-physikalische Analysen der Zellen vom Typ Sony US18650 VTC6. Ergebnisse aus ICP-OES-Messungen, Siliziumbestimmung mittels Photometrie und thermogravimetrischen Analysen. Ergebnisse der Zelle im Neuzustand verglichen mit den mit AP1 und AP2 gealterten Zellen, jeweils für Anoden und Kathoden separat. Es wurden Messungen an zwei Stellen des Zellwickels (innerer und äußerer Wickelbereich) durchgeführt.

Sony US18650 VTC6	ICP-OES					Photometrie	Thermogravimetrie	
	Al	Co	Li	Ni	P	Si	Massenverlust in N ₂	Rückstand
	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%
Anode								
Neuzustand	< 0,1	< 0,02	1,27	0,03	0,22	3,37	3,5	10,7
AP1 Innerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	2,77	0,03	0,79	2,53	3,9	13,2
Äußerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	2,58	0,04	0,76	2,75	4,2	12,5
AP2 Innerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	2,72	0,03	0,73	2,83	4,2	12,8
Äußerer Wickelbereich	< 0,1	< 0,02	2,65	0,02	0,73	2,83	3,9	14,6
Kathode								
Neuzustand	1,11	4,33	5,71	47,51	0,08	–	5,1	95,7
AP1 Innerer Wickelbereich	0,55	4,25	4,78	46,84	0,24	–	10,2	89,7
Äußerer Wickelbereich	0,57	4,26	4,75	51,67	0,14	–	9,8	90,2
AP2 Innerer Wickelbereich	0,55	4,27	4,77	46,71	0,25	–	10,2	87,7
Äußerer Wickelbereich	0,54	4,30	4,77	47,60	0,15	–	9,9	90,1

Für Zellen vom Typ VTC6 wurden zusätzlich AFM-Messungen durchgeführt, um die Alterungseffekte topographisch sichtbar machen zu können. Diese sind in Abbildung 4.46 dargestellt. Abbildung 4.46 a) zeigt die Zelle im Neuzustand, Abbildung 4.46 b) nach 600 Zyklen mit AP1 und Abbildung 4.46 c) nach 1050 Zyklen, gealtert mit AP1.

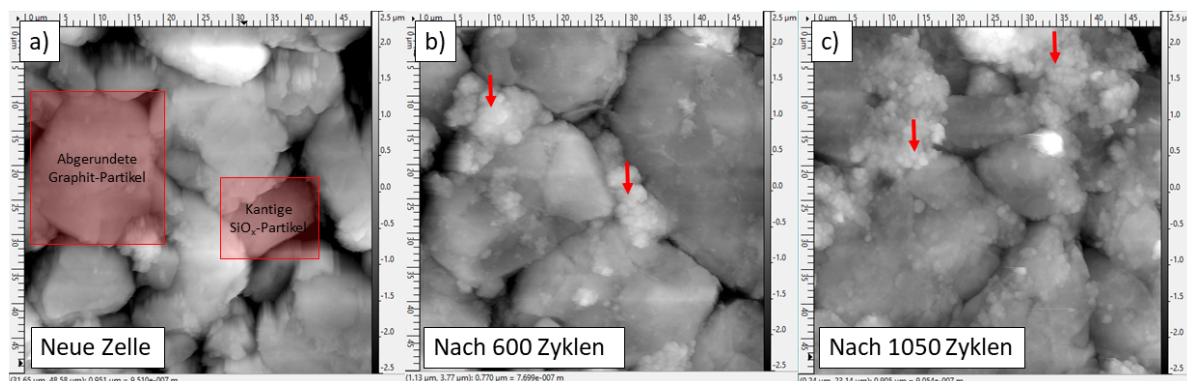


Abbildung 4.46: AFM-Messung an einer SiO_x -haltigen Rundzelle vom Typ Sony US18650 VTC6. Aufnahmen von der Zelle im Neuzustand und jeweils gealtert mit AP1 nach 600 und 1050 Vollzyklen. Rote Pfeile markieren auffälliges Schichtdickenwachstum.

Die Siliziumoxid-Partikel sind zwischen Abbildung 4.46 a) & c) um ca. $3 \mu\text{m}$ gewachsen. Darüber hinaus hat auf Grund des Schichtwachstums (vgl. Zunahme der Zersetzungsprodukte, z. B. in Abbildung 4.44 k)) die Oberflächenrauheit der Anode zugenommen. Die Graphitbezugsebene blieb im beobachteten Alterungszeitraum und Bereich gleich. Bereits vorher in diesem Kapitel in Abbildung 4.44 wurde gezeigt und beschrieben, dass besonders im Bereich von $\text{Si}(\text{O}_x)$ -Partikel die Elektrolytzersetzung und damit das Schichtwachstum groß ist. Die in Abbildung 4.46 mit roten Pfeilen markierten Stellen, zeigen Positionen, an welchen aus den Zwischenräumen der darunterliegenden SiO_x -Partikel, Zersetzungsprodukte aufwachsen und sich über die Graphitpartikel ausbreiten. Mit Hilfe des SKPM-Modus (engl. für Scanning Kelvin Probe Microscopy) können zweidimensionale Verteilungen der Kontaktpotentialdifferenz zwischen der Spitze und der Probe mit einer Auflösung im Nanometer-Bereich gemessen und so unterschiedliche Materialien unterschieden werden [273].

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Zusammenhang unterschiedlicher Alterungseinflüsse mit dem in den Zellen enthaltenen Silizium und der Lebensdauer der Zellen untersucht. Dazu wurden unterschiedlichste elektrochemische und chemisch-physikalische Untersuchungsmethoden an verschiedenen Zellformaten und Zelltypen durchgeführt.

Zunächst wurde in Abschnitt 4.1 der Einfluss des Siliziumgehalts auf Lade- und Entladekurven, ICL, Innenwiderstand, Dickenänderung und Alterungsverhalten untersucht. Die untersuchten Zellen wurden mit gleichen Aktivmaterialien, Elektrolyten, Separatoren, Flächenkapazitäten, Binderanteilen, Porositäten, etc., d. h. mit definierten, vergleichbaren Zellparametern, hergestellt. Einzig der SiO_x -Anteil in den Anoden wurde variiert. Zunächst wurden an Laborzellen im Halb- und Vollzellformat die o. g. Zellparameter weitgehend unabhängig voneinander, systematisch untersucht. Mit Hilfe ausführlicher DVA-Untersuchungen an Anoden und Kathoden konnte der Einfluss auf die jeweiligen Aktivmaterialien und deren Alterungsverhalten untersucht werden. Auch unterschiedliche Spannungsfenster und der Einfluss des zur Reaktion verfügbaren Lithiums wurden betrachtet. Es konnte gezeigt werden, dass ein erhöhter Siliziumgehalt Vorteile wie einen geringeren Innenwiderstand und eine erhöhte Ratenfähigkeit der Zellen mit sich bringt. Allerdings entstehen auch viele zusätzliche Herausforderungen durch erhöhtes Zelldickenwachstum, erhöhten Lithiumverbrauch und damit eine geringere Lebensdauer der Zellen. Dabei ist das verwendete Spannungsfenster bzw. das Zellbalancing essentiell für den Kapazitätserhalt: Hohe Kathodenspannungen führen z. B. zu stärkerem Innenwiderstandsanstieg während der Alterung, gleichzeitig führen diese aber auch zu einer gewissen Kompensation der Dickenänderung, welche durch große anodenseitig verwendete Spannungsfenster ausgelöst wird.

In Abschnitt 4.2 wurden aus den zuvor ausführlich charakterisierten Elektroden Laborpouchzellen hergestellt und unter unterschiedlichen äußeren Drücken bis zu einem SOH von 80 % gezykelt. Dabei wurden im Verlaufe der Langzeitzyklisierung regelmäßig DV-Analysen und Innenwiderstandsmessungen durchgeführt, um so den detaillierten Alterungsverlauf abbilden zu können. Es konnte ein Druckeinfluss auf die Alterung und dabei wiederum ein Einfluss des Siliziumgehalts festgestellt werden. Je höher der Si-Gehalt in den Graphit/SiO_x-Kompositanoden, desto geringer ist der Gesamtwiderstand der Zellen. Es zeigte sich außerdem, dass bis zu einem SiO_x-Gehalt von ca. 7,5 % höhere äußere Drücke vorteilhaft für die Alterung sind, darüber eher niedrige. Auf Grund des zunehmenden Siliziumgehalts nimmt auch die Dickenänderung (reversibel und irreversibel) zu, wodurch ein zusätzlicher Druck auf die Elektroden wirkt. Darüber hinaus schränkt ein erhöhter äußerer Druck das Zelldickenwachstum ein. Am Ende der Langzeituntersuchungen wurden die gealterten Zellen geöffnet und ausführliche Post-mortem-Analysen mit Hilfe unterschiedlichster chemisch-physikalischer Analysemethoden wie z. B. REM, EDX, ICP, TGA, GCMS, etc. durchgeführt. Dabei konnte eine zunehmende Deckschichtbildung auf den Anodenoberflächen mit steigendem Si-Gehalt detektiert werden. Ebenfalls konnte ein Siliziumverlust während der Alterung auf Grund der Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte bestätigt werden.

Durch die Ergebnisse der zuvor ausgeführten Alterungsanalysen an Labor- und Kleinpouchzellen und den dabei identifizierten Alterungsmechanismen konnte in Abschnitt 4.3 eine detaillierte Alterungsanalyse der verschiedenen kommerziellen, siliziumhaltigen Rundzellen durchgeführt werden. Auch hier wurden viele unterschiedliche Analysemethoden angewendet und der Einfluss unterschiedlicher Alterungsprotokolle konnte quantifiziert werden. So konnten direkte Zusammenhänge der Alterungseinflüsse gefunden werden, die zu einem Kapazitätsverlust und schließlich zum Zelltod führen. Größere verwendete Spannungsfenster führen zu einem schnelleren Kapazitätsverlust und Anstieg des Innenwiderstands. Außerdem altern Zellen, welche größere Dickenänderungen auf Grund des verwendeten Si-Materials aufweisen, kombiniert mit fehlendem Center-Pin, am schnellsten von den in dieser Arbeit untersuchten. Es wurde eine detaillierte DV-Analyse durchgeführt, die den Verlust von aktivem Lithium und damit die Kathodenalterung als Hauptalterungsmechanismus für die untersuchten Si-haltigen Zellen identifizierte. Mit Hilfe von vielen CT-Aufnahmen wurden Verformungen des Zellwickels im Verlauf der Zellalterung als weitere Ursachen vor allem für schnellen Kapazitätsschwund gefunden. Generell konnte für Rundzellen gezeigt werden, dass Druckverteilung und Wickelverformung eine wichtige Rolle bei der Zellalterung spielen. Die Elektrodenableitertabs verursachen

Inhomogenitäten in der Dickenänderung der Zellen, die durch zusätzliche Messungen mit einem optischen Lichtbandmikrometer identifiziert werden konnten. Darüber hinaus wurde mit Hilfe von Dilatometermessungen gezeigt, wie sich die Dickenänderung der Einzelelektroden für einen Einzelzyklus während des Ladens und Entladens auf die Dickenänderung der Gesamtzelle auswirkt. Auch hier konnten mit Hilfe ausführlicher Post-mortem-Analysen aller Zellen am Ende der Tests detaillierte Untersuchungen chemischer Alterungsprozesse der Elektroden, mit Fokus auf die Siliziumalterung, durchgeführt werden. Während der Zyklisierung von SiO_x verringert die Bildung von irreversiblen Lithiumsilikaten die spezifische Kapazität, wirkt aber auch als Puffer für die Volumenänderung für zyklisierbares Li_xSi , was wiederum die Zyklenfestigkeit verbessert und somit zur längeren Kapazitätserhaltung beiträgt. Dies führt zu einer geringeren Dickenänderung und Alterung der Anode, was mit den in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen bestätigt werden konnte.

5.2 Ausblick

Die erarbeiteten Erkenntnisse aus dieser Arbeit können genutzt werden, um das Alterungsverhalten von siliziumhaltigen Zellen, welche zunehmend auch in kommerziellen Anwendungen von Bedeutung sind, besser vorhersagen zu können. Dadurch kann schon im Zellentwicklungsprozess der Einfluss der eingesetzten Aktivmaterialien auf verschiedenste Zellparameter vorhergesehen oder zumindest besser abgeschätzt werden.

Besonderer Fokus wurde auf zylindrische Zellen gelegt, da diese sich nicht nur im Automobilbereich wieder verstärkter Beliebtheit und Verbreitung erfreuen. Auf Grund des inhomogenen Zellaufbaus (gewickelte Elektroden, Inhomogenitäten durch Ableitertabs im Zellwickel, unterschiedliche Druckverteilung, Platz im Zellwickel bzw. -Kern durch z. B. Center-Pin abgegrenzt, etc.) wirkt sich hier die Dickenänderung der Einzelelektroden ebenfalls sehr inhomogen auf das Alterungsverhalten der gesamten Zelle aus. Mit Hilfe der vorgestellten Untersuchungen können so Zusammenhänge zwischen den eingesetzten Aktivmaterialien (z. B. Si-, SiO_x -, Ni-Gehalt), deren Einfluss auf die Dickenänderung der Zellen, der Zellalterung (ebenfalls Druckeinfluss und Einfluss des verwendeten Spannungsfensters und Zellbalancing) und dem Zellaufbau hergestellt werden.

Literatur

- [1] X. Zhang, D. Kong, X. Li und L. Zhi. „Dimensionally Designed Carbon-Silicon Hybrids for Lithium Storage“. In: *Advanced Functional Materials* 29.2 (2019), S. 1806061. ISSN: 1616-301X. DOI: 10.1002/adfm.201806061.
- [2] J. Wu, Y. Cao, H. Zhao, J. Mao und Z. Guo. „The critical role of carbon in marrying silicon and graphite anodes for high-energy lithium-ion batteries“. In: *Carbon Energy* 1.1 (2019), S. 57–76. ISSN: 2637-9368. DOI: 10.1002/cey2.2.
- [3] S. You, H. Tan, L. Wei, W. Tan und C. Chao Li. „Design Strategies of Si/C Composite Anode for Lithium-Ion Batteries“. In: *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 27.48 (2021), S. 12237–12256. DOI: 10.1002/chem.202100842.
- [4] M. N. Obrovac und V. L. Chevrier. „Alloy negative electrodes for Li-ion batteries“. In: *Chemical reviews* 114.23 (2014), S. 11444–11502. DOI: 10.1021/cr500207g.
- [5] Y. Liu, Y. Zhu und Y. Cui. „Challenges and opportunities towards fast-charging battery materials“. In: *Nature Energy* 4.7 (2019), S. 540–550. DOI: 10.1038/s41560-019-0405-3.
- [6] G.-L. Zhu, C.-Z. Zhao, J.-Q. Huang, C. He, J. Zhang, S. Chen, L. Xu, H. Yuan und Q. Zhang. „Fast Charging Lithium Batteries: Recent Progress and Future Prospects“. In: *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 15.15 (2019), e1805389. DOI: 10.1002/smll.201805389.
- [7] M. Ashuri, Q. He und L. Shaw. „Silicon as potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter“. In: *Nanoscale* 74.8 (2016). DOI: 10.1039/c5nr05116a.
- [8] H. Dasari und E. Eisenbraun. „Predicting Capacity Fade in Silicon Anode-Based Li-Ion Batteries“. In: *Energies* 14.5 (2021), S. 1448. DOI: 10.3390/en14051448.

- [9] D. Jantke, R. Bernhard, E. Hanelt, T. Buhrmester, J. Pfeiffer und S. Haufe. „Silicon-Dominant Anodes Based on Microscale Silicon Particles under Partial Lithiation with High Capacity and Cycle Stability“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.16 (2019), A3881–A3885. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1311915jes.
- [10] S. Chae, S.-H. Choi, N. Kim, J. Sung und J. Cho. „Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries“. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 59.1 (2020), S. 110–135. DOI: 10.1002/anie.201902085.
- [11] S. Bazlen, P. Heugel, O. von Kessel, W. Commerell und J. Tübke. „Influence of charging protocols on the charging capability and aging of lithium-ion cells with silicon-containing anodes“. In: *Journal of Energy Storage* 49 (2022), S. 104044. ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2022.104044.
- [12] D. Anseán, G. Baure, M. González, I. Cameán, A. B. García und M. Dubarry. „Mechanistic investigation of silicon-graphite/LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ commercial cells for non-intrusive diagnosis and prognosis“. In: *Journal of Power Sources* 459 (2020), S. 227882. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227882.
- [13] Y. Wu, S. Zhu, Z. Wang, P. Zhou, F. Xie, J. Zhou, H.-S. Chen, W.-L. Song und D. Fang. „In-situ investigations of the inhomogeneous strain on the steel case of 18650 silicon/graphite lithium-ion cells“. In: *Electrochimica Acta* 367 (2021), S. 137516. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.137516.
- [14] I. Zilberman, J. Sturm und A. Jossen. „Reversible self-discharge and calendar aging of 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 425 (2019), S. 217–226. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.109.
- [15] X. Li, A. M. Colclasure, D. P. Finegan, D. Ren, Y. Shi, X. Feng, L. Cao, Y. Yang und K. Smith. „Degradation mechanisms of high capacity 18650 cells containing Si-graphite anode and nickel-rich NMC cathode“. In: *Electrochimica Acta* 297 (2019), S. 1109–1120. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.194.
- [16] R. Bednorz und T. Gewalt. „Investigation of the Effects of Charging Processes on Lithium-Ion Cells with SiC Anodes at Low Temperatures“. In: *Batteries* 6.2 (2020), S. 34. DOI: 10.3390/batteries6020034.

- [17] V. L. Chevrier und J. R. Dahn. „First Principles Model of Amorphous Silicon Lithiation“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156.6 (2009), A454. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.3111037.
- [18] S. S. Sebastian, B. Dong, T. Zerrin, P. A. Pena, A. S. Akhavi, Y. Li, C. S. Ozkan und M. Ozkan. „Adaptive fast charging methodology for commercial Li-ion batteries based on the internal resistance spectrum“. In: *Energy Storage* (2020). ISSN: 2578-4862. DOI: 10.1002/est2.141.
- [19] W. Yourey, Y. Fu, N. Li, V. Battaglia und W. Tong. „Determining Accelerated Charging Procedure from Half Cell Characterization“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.8 (2019), A1432–A1438. ISSN: 0013-4651.
- [20] Y. Jiang, G. Offer, J. Jiang, M. Marinescu und H. Wang. „Voltage Hysteresis Model for Silicon Electrodes for Lithium Ion Batteries, Including Multi-Step Phase Transformations, Crystallization and Amorphization“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.13 (2020), S. 130533. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/abbbba.
- [21] A. J. Louli. „Probing the reversible and irreversible volume expansion observed in Li-Ion pouch cells“. Masterthesis. Halifax: Dalhousie University, 2017.
- [22] K. P. C. Yao, J. S. Okasinski, K. Kalaga, J. D. Almer und D. P. Abraham. „Operando Quantification of (De)Lithiation Behavior of Silicon–Graphite Blended Electrodes for Lithium–Ion Batteries“. In: *Advanced Energy Materials* 9.8 (2019), S. 1803380. ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.201803380.
- [23] W. Tao, P. Wang, Y. You, K. Park, C.-Y. Wang, Y.-K. Li, F.-F. Cao und S. Xin. „Strategies for improving the storage performance of silicon-based anodes in lithium-ion batteries“. In: *Nano Research* 12.8 (2019), S. 1739–1749. ISSN: 1998-0124. DOI: 10.1007/s12274-019-2361-4.
- [24] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu und J. Y. Huang. „Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation“. In: *ACS nano* 6.2 (2012), S. 1522–1531. DOI: 10.1021/nn204476h.
- [25] F. Dou, L. Shi, G. Chen und D. Zhang. „Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries“. In: *Electrochemical Energy Reviews* 2.1 (2019), S. 149–198. ISSN: 2520-8489. DOI: 10.1007/s41918-018-00028-w.

- [26] M. N. Obrovac. „Si-alloy negative electrodes for Li-ion batteries“. In: *Current Opinion in Electrochemistry* 9 (2018), S. 8–17. ISSN: 24519103. DOI: 10.1016/j.coelec.2018.02.002.
- [27] K. Pan, F. Zou, M. Canova, Y. Zhu und J.-H. Kim. „Systematic electrochemical characterizations of Si and SiO anodes for high-capacity Li-Ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 413 (2019), S. 20–28. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.010.
- [28] M. S. Ziegler und J. E. Trancik. „Re-examining rates of lithium-ion battery technology improvement and cost decline“. In: *Energy & Environmental Science* 14.4 (2021), S. 1635–1651. ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/D0EE02681F.
- [29] M. J. Lain, J. Brandon und E. Kendrick. „Design Strategies for High Power vs. High Energy Lithium Ion Cells“. In: *Batteries* 5.4 (2019), S. 64. DOI: 10.3390/batteries5040064.
- [30] Y. Chen, Y. Kang, Y. Zhao, L. Wang, J. Liu, Y. Li, Z. Liang, X. He, X. Li, N. Tavajohi und B. Li. „A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards“. In: *Journal of Energy Chemistry* 59 (2021), S. 83–99. ISSN: 20954956. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.10.017.
- [31] J. U. Choi, N. Voronina, Y.-.-K. Sun und S.-.-T. Myung. „Recent Progress and Perspective of Advanced High-Energy Co-Less Ni-Rich Cathodes for Li-Ion Batteries: Yesterday, Today, and Tomorrow“. In: *Advanced Energy Materials* 10.42 (2020), S. 2002027. ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.202002027.
- [32] C. M. Julien und A. Mauger. „NCA, NCM811, and the Route to Ni-Richer Lithium-Ion Batteries“. In: *Energies* 13.23 (2020), S. 6363. DOI: 10.3390/en13236363.
- [33] P. Heugel, W. Märkle, T. Deich, O. von Kessel und J. Tübke. „Thickness change and jelly roll deformation and its impact on the aging and lifetime of commercial 18650 cylindrical Li-ion cells with silicon containing anodes and nickel-rich cathodes“. In: *Journal of Energy Storage* 53 (2022), S. 105101. ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2022.105101.
- [34] T. Li, X.-Z. Yuan, L. Zhang, D. Song, K. Shi und C. Bock. „Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries“. In: *Electrochemical Energy Reviews* 3.1 (2020), S. 43–80. ISSN: 2520-8489. DOI: 10.1007/s41918-019-00053-3.

- [35] A. O. Kondrakov, H. Geßwein, K. Galdina, L. de Biasi, V. Meded, E. O. Filatova, G. Schumacher, W. Wenzel, P. Hartmann, T. Brezesinski und J. Janek. „Charge-Transfer-Induced Lattice Collapse in Ni-Rich NCM Cathode Materials during Delithiation“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.44 (2017), S. 24381–24388. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06598.
- [36] L. de Biasi, B. Schwarz, T. Brezesinski, P. Hartmann, J. Janek und H. Ehrenberg. „Chemical, Structural, and Electronic Aspects of Formation and Degradation Behavior on Different Length Scales of Ni-Rich NCM and Li-Rich HE-NCM Cathode Materials in Li-Ion Batteries“. In: *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 31.26 (2019), e1900985. DOI: 10.1002/adma.201900985.
- [37] R. Burrell, A. Zulke, P. Keil und H. Hoster. „Communication—Identifying and Managing Reversible Capacity Losses that Falsify Cycle Ageing Tests of Lithium-Ion Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.13 (2020), S. 130544. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/abbce1.
- [38] M. Schindler, J. Sturm, S. Ludwig, J. Schmitt und A. Jossen. „Evolution of initial cell-to-cell variations during a three-year production cycle“. In: *eTransportation* 8 (2021), S. 100102. ISSN: 25901168. DOI: 10.1016/j.etrans.2020.100102.
- [39] K. Rumpf, M. Naumann und A. Jossen. „Experimental investigation of parametric cell-to-cell variation and correlation based on 1100 commercial lithium-ion cells“. In: *Journal of Energy Storage* 14 (2017), S. 224–243. ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2017.09.010.
- [40] L. K. Willenberg, P. Dechent, G. Fuchs, D. U. Sauer und E. Figgemeier. „High-Precision Monitoring of Volume Change of Commercial Lithium-Ion Batteries by Using Strain Gauges“. In: *Sustainability* 12.2 (2020), S. 557. DOI: 10.3390/su12020557.
- [41] D. Vidal, C. Leys, B. Mathieu und N. Guillet. „Si-C/G based anode swelling and porosity evolution in 18650 casing and in pouch cell“. In: *Journal of Power Sources* 514 (2021). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230552.
- [42] J. Hemmerling, J. Guhathakurta, F. Dettinger, A. Fill und K. P. Birke. „Non-Uniform Circumferential Expansion of Cylindrical Li-Ion Cells—The Potato Effect“. In: *Batteries* 7.3 (2021), S. 61. DOI: 10.3390/batteries7030061.

- [43] F. Benavente-Araoz, M. Varini, A. Lundblad, S. Cabrera und G. Lindbergh. „Effect of Partial Cycling of NCA/Graphite Cylindrical Cells in Different SOC Intervals“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.4 (2020), S. 040529. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/ab78fd.
- [44] J. Sturm, A. Frank, A. Rheinfeld, S. V. Erhard und A. Jossen. „Impact of Electrode and Cell Design on Fast Charging Capabilities of Cylindrical Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.13 (2020), S. 130505. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/abb40c.
- [45] F. C. Krause, J. P. Ruiz, S. C. Jones, E. J. Brandon, E. C. Darcy, C. J. Iannello und R. V. Bugga. „Performance of Commercial Li-Ion Cells for Future NASA Missions and Aerospace Applications“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 168.4 (2021), S. 040504. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/abf05f.
- [46] A. Pfrang, A. Kersys, A. Kriston, D. U. Sauer, C. Rahe, S. Käbitz und E. Figgemeier. „Long-term cycling induced jelly roll deformation in commercial 18650 cells“. In: *Journal of Power Sources* 392 (2018), S. 168–175. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.065.
- [47] J. Holloway, F. Maddar, M. Lain, M. Loveridge, M. Copley, E. Kendrick und D. Greenwood. „Determining the Limits and Effects of High-Rate Cycling on Lithium Iron Phosphate Cylindrical Cells“. In: *Batteries* 6.4 (2020), S. 57. DOI: 10.3390/batteries6040057.
- [48] L. Willenberg, P. Dechent, G. Fuchs, M. Teuber, M. Eckert, M. Graff, N. Kürten, D. U. Sauer und E. Figgemeier. „The Development of Jelly Roll Deformation in 18650 Lithium-Ion Batteries at Low State of Charge“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.12 (2020), S. 120502. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/aba96d.
- [49] D. Juarez-Robles, J. A. Jeevarajan und P. P. Mukherjee. „Degradation-Safety Analytics in Lithium-Ion Cells: Part I. Aging under Charge/Discharge Cycling“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.16 (2020), S. 160510. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/abc8c0.
- [50] D. Juarez-Robles, S. Azam, J. A. Jeevarajan und P. P. Mukherjee. „Degradation-Safety Analytics in Lithium-Ion Cells and Modules: Part III. Aging and Safety of Pouch Format Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 168.11 (2021), S. 110501. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/ac30af.

- [51] D. Juarez-Robles, S. Azam, J. A. Jeevarajan und P. P. Mukherjee. „Degradation-Safety Analytics in Lithium-Ion Cells and Modules Part II. Overcharge and External Short Circuit Scenarios“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 168.5 (2021), S. 050535. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/ac001f.
- [52] R. Korthauer. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-642-30652-5. DOI: 10.1007/978-3-642-30653-2.
- [53] A. Jossen und W. Weydanz. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. 1. Auflage. Neusäß: Ubooks-Verlag, 2006. ISBN: 3937536019.
- [54] S. Bauer. *AkkuWelt*. 1st ed. Würzburg: Vogel Buchverlag, 2017. ISBN: 9783834334091.
- [55] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen und D. Bresser. „The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites“. In: *Sustainable Energy & Fuels* 4.11 (2020), S. 5387–5416. DOI: 10.1039/D0SE00175A.
- [56] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee und G. Yushin. „Li-ion battery materials: present and future“. In: *Materials Today* 18.5 (2015), S. 252–264. ISSN: 13697021. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [57] H. Chang, Y.-R. Wu, X. Han und T.-F. Yi. „Recent developments in advanced anode materials for lithium-ion batteries“. In: *Energy Materials* (2021). DOI: 10.20517/energymater.2021.02.
- [58] N. Nitta und G. Yushin. „High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles“. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 31.3 (2014), S. 317–336. ISSN: 09340866. DOI: 10.1002/ppsc.201300231.
- [59] M. Yoshio, Hrsg. *Lithium-ion batteries: Science and technologies*. New York, NY: Springer, 2009. ISBN: 0387344446.
- [60] John Desmond Bernal. „The structure of graphite“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 106.740 (1924), S. 749–773. ISSN: 0950-1207. DOI: 10.1098/rspa.1924.0101.

- [61] T. Tran und K. Kinoshita. „Lithium intercalation/deintercalation behavior of basal and edge planes of highly oriented pyrolytic graphite and graphite powder“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 386.1-2 (1995), S. 221–224. ISSN: 15726657. DOI: 10.1016/0022-0728(95)03907-X.
- [62] W. Rüdorff und U. Hofmann. „Über Graphitsalze“. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 238.1 (1938), S. 1–50. ISSN: 08631786. DOI: 10.1002/zaac.19382380102.
- [63] U. Hofmann und W. Rüdorff. „The formation of salts from graphite by strong acids“. In: *Trans. Faraday Soc.* 34.0 (1938), S. 1017–1021. ISSN: 0014-7672. DOI: 10.1039/TF9383401017.
- [64] X. Y. Song, K. Kinoshita und T. D. Tran. „Microstructural Characterization of Lithiated Graphite“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 143.6 (1996), S. L120–L123. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1836896.
- [65] Dahn. „Phase diagram of Li_xC_6 “. In: *Physical review. B, Condensed matter* 44.17 (1991), S. 9170–9177. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/physrevb.44.9170.
- [66] D. Billaud und F. Henry. „Structural studies of the stage III lithium–graphite intercalation compound“. In: *Solid State Communications* 124.8 (2002), S. 299–304. ISSN: 00381098. DOI: 10.1016/S0038-1098(02)00469-6.
- [67] M. Drüe, M. Seyring und M. Rettenmayr. „Phase formation and microstructure in lithium-carbon intercalation compounds during lithium uptake and release“. In: *Journal of Power Sources* 353 (2017), S. 58–66. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.152.
- [68] M. Heß und P. Novák. „Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 106 (2013), S. 149–158. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.056.
- [69] M. D. Levi und D. Aurbach. „The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421.1-2 (1997), S. 79–88. ISSN: 15726657. DOI: 10.1016/S0022-0728(96)04832-2.

- [70] L. Zheng, J. Zhu, D. D.-C. Lu, G. Wang und T. He. „Incremental capacity analysis and differential voltage analysis based state of charge and capacity estimation for lithium-ion batteries“. In: *Energy* 150 (2018), S. 759–769. ISSN: 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2018.03.023.
- [71] I. Bloom, A. N. Jansen, D. P. Abraham, J. Knuth, S. A. Jones, V. S. Battaglia und G. L. Henriksen. „Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 139.1-2 (2005), S. 295–303. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.07.021.
- [72] S. Krishnan, G. Brenet, E. Machado-Charry, D. Caliste, L. Genovese, T. Deutsch und P. Pochet. „Revisiting the domain model for lithium intercalated graphite“. In: *Applied Physics Letters* 103.25 (2013), S. 251904. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.4850877.
- [73] D. Allart, M. Montaru und H. Gualous. „Model of Lithium Intercalation into Graphite by Potentiometric Analysis with Equilibrium and Entropy Change Curves of Graphite Electrode“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.2 (2018), A380–A387. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1251802jes.
- [74] X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum und Y.-J. Cheng. „Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review“. In: *Nano Energy* 31 (2017), S. 113–143. ISSN: 22112855. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.11.013.
- [75] M. N. Obrovac und L. Christensen. „Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 7.5 (2004), A93. ISSN: 10990062. DOI: 10.1149/1.1652421.
- [76] K. Richter, T. Waldmann, M. Kasper, C. Pfeifer, M. Memm, P. Axmann und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Surface Film Formation and Dissolution in Si/C Anodes of Li-Ion Batteries: A Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy Depth Profiling Study“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 123.31 (2019), S. 18795–18803. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03873.
- [77] W.-J. Zhang. „Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 196.3 (2011), S. 877–885. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.114.
- [78] K. Urban. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Ein Ritt auf der Rasierklinge*. Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer, 2015. ISBN: 9783662462362.

- [79] M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix und Y. Cui. „25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries“. In: *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 25.36 (2013), S. 4966–4985. DOI: 10.1002/adma.201301795.
- [80] E. Pollak, G. Salitra, V. Baranchugov und D. Aurbach. „In Situ Conductivity, Impedance Spectroscopy, and Ex Situ Raman Spectra of Amorphous Silicon during the Insertion/Extraction of Lithium“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111.30 (2007), S. 11437–11444. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp0729563.
- [81] H. Wu und Y. Cui. „Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries“. In: *Nano Today* 7.5 (2012), S. 414–429. ISSN: 17480132. DOI: 10.1016/j.nantod.2012.08.004.
- [82] T. Yoon, C. C. Nguyen, D. M. Seo und B. L. Lucht. „Capacity Fading Mechanisms of Silicon Nanoparticle Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.12 (2015), A2325–A2330. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0731512jes.
- [83] S. Zhang, K. Zhao, T. Zhu und J. Li. „Electrochemomechanical degradation of high-capacity battery electrode materials“. In: *Progress in Materials Science* 89 (2017), S. 479–521. ISSN: 00796425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.014.
- [84] M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix und Y. Cui. „In situ TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres“. In: *Nano letters* 13.2 (2013), S. 758–764. DOI: 10.1021/nl3044508.
- [85] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard und L. Roué. „A low-cost and high performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries“. In: *Energy & Environmental Science* 6.7 (2013), S. 2145. ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/c3ee41318g.
- [86] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins und Y. Cui. „High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires“. In: *Nature nanotechnology* 3.1 (2008), S. 31–35. DOI: 10.1038/nnano.2007.411.
- [87] S. W. Lee, M. T. McDowell, L. A. Berla, W. D. Nix und Y. Cui. „Fracture of crystalline silicon nanopillars during electrochemical lithium insertion“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 109.11 (2012), S. 4080–4085. DOI: 10.1073/pnas.1201088109.

- [88] M.-H. Park, M. G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui und J. Cho. „Silicon nanotube battery anodes“. In: *Nano letters* 9.11 (2009), S. 3844–3847. DOI: 10.1021/nl902058c.
- [89] Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix und Y. Cui. „Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life“. In: *Nano letters* 11.7 (2011), S. 2949–2954. DOI: 10.1021/nl201470j.
- [90] R. Ayouchi, R. Schwarz, L. V. Melo, R. Ramalho, E. Alves, C. P. Marques, L. Santos, R. Almeida und O. Conde. „Morphological and optical properties of silicon thin films by PLD“. In: *Applied Surface Science* 255.10 (2009), S. 5299–5302. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.10.056.
- [91] T. Tan, P.-K. Lee, N. Zettsu, K. Teshima und D. Y. Yu. „Highly stable lithium-ion battery anode with polyimide coating anchored onto micron-size silicon monoxide via self-assembled monolayer“. In: *Journal of Power Sources* 453 (2020), S. 227874. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227874.
- [92] B. Li, Z. Xiao, J. Zai, M. Chen, H. Wang, X. Liu, G. Li und X. Qian. „A candidate strategy to achieve high initial Coulombic efficiency and long cycle life of Si anode materials: exterior carbon coating on porous Si microparticles“. In: *Materials Today Energy* 5 (2017), S. 299–304. ISSN: 24686069. DOI: 10.1016/j.mtener.2017.07.006.
- [93] S. Casino, P. Niehoff, M. Börner und M. Winter. „Protective coatings on silicon particles and their effect on energy density and specific energy in lithium ion battery cells: A model study“. In: *Journal of Energy Storage* 29 (2020), S. 101376. ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2020.101376.
- [94] T. Chen, J. Wu, Q. Zhang und X. Su. „Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 363 (2017), S. 126–144. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.073.
- [95] Z. Liu, Q. Yu, Y. Zhao, R. He, M. Xu, S. Feng, S. Li, L. Zhou und L. Mai. „Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries“. In: *Chemical Society reviews* 48.1 (2019), S. 285–309. DOI: 10.1039/c8cs00441b.
- [96] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Kodzuka, H. Yamamura, T. Saito, H. Iba und K. Hono. „Evidence for nano-Si clusters in amorphous SiO anode materials for rechargeable Li-ion batteries“. In: *Scripta Materialia* 69.1 (2013), S. 92–95. ISSN: 13596462. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2013.02.040.

- [97] H. R. Philipp. „Optical and bonding model for non-crystalline SiO_x and SiO_xN_y materials“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 8-10 (1972), S. 627–632. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/0022-3093(72)90202-5.
- [98] R. J. Temkin. „An analysis of the radial distribution function of SiO_x“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 17.2 (1975), S. 215–230. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/0022-3093(75)90052-6.
- [99] K. Schulmeister und W. Mader. „TEM investigation on the structure of amorphous silicon monoxide“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 320.1-3 (2003), S. 143–150. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/S0022-3093(03)00029-2.
- [100] M. Yamada, A. Inaba, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Iwasaki und T. Ohzuku. „Reaction Mechanism of “SiO”-Carbon Composite-Negative Electrode for High-Capacity Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.10 (2012), A1630–A1635. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.018210jes.
- [101] H. Yamamura, K. Nobuhara, S. Nakanishi, H. Iba und S. Okada. „Investigation of the irreversible reaction mechanism and the reactive trigger on SiO anode material for lithium-ion battery“. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 119.11 (2011), S. 855–860.
- [102] S.-S. Suh, W. Y. Yoon, D.-H. Kim, S.-U. Kwon, J.-H. Kim, Y.-U. Kim, C.-U. Jeong, Y.-Y. Chan, S.-H. Kang und J.-K. Lee. „Electrochemical behavior of SiO_x anodes with variation of oxygen ratio for Li-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 148 (2014), S. 111–117. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.08.104.
- [103] M. Miyachi, H. Yamamoto, H. Kawai und T. Ohta. „Analysis of SiO Anodes for Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152.10 (2005), A2089–A2091. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.2013210.
- [104] M. K. Kim, B. Y. Jang, J. S. Lee, J. S. Kim und S. Nahm. „Microstructures and electrochemical performances of nano-sized SiO_x ($1.18 \leq x \leq 1.83$) as an anode material for a lithium(Li)-ion battery“. In: *Journal of Power Sources* 244 (2013), S. 115–121. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.041.
- [105] Y. Cao, J. C. Bennett, R. A. Dunlap und M. N. Obrovac. „A Simple Synthesis Route for High-Capacity SiO_x Anode Materials with Tunable Oxygen Content for Lithium-Ion Batteries“. In: *Chemistry of Materials* 30.21 (2018), S. 7418–7422. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02977.

- [106] M. A. Al-Maghrabi, J. S. Thorne, R. J. Sanderson, J. N. Byers, J. R. Dahn und R. A. Dunlap. „A Combinatorial Study of the Sn-Si-C System for Li-Ion Battery Applications“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.6 (2012), A711–A719. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.075206jes.
- [107] S. C. Jung, H.-J. Kim, J.-H. Kim und Y.-K. Han. „Atomic-Level Understanding toward a High-Capacity and High-Power Silicon Oxide (SiO) Material“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 120.2 (2016), S. 886–892. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10589.
- [108] Q. Chen, L. Tan, S. Wang, B. Liu, Q. Peng, H. Luo, P. Jiang, H. Tang und R. Sun. „A facile synthesis of phosphorus doped Si/SiO₂/C with high coulombic efficiency and good stability as an anode material for lithium ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 385 (2021), S. 138385. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138385.
- [109] J.-Y. Li, Q. Xu, G. Li, Y.-X. Yin, L.-J. Wan und Y.-G. Guo. „Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries“. In: *Materials Chemistry Frontiers* 1.9 (2017), S. 1691–1708. DOI: 10.1039/C6QM00302H.
- [110] M. L. Terranova, S. Orlanducci, E. Tamburri, V. Guglielmotti und M. Rossi. „Si/C hybrid nanostructures for Li-ion anodes: An overview“. In: *Journal of Power Sources* 246 (2014), S. 167–177. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.07.065.
- [111] M. Klett, J. A. Gilbert, K. Z. Pupek, S. E. Trask und D. P. Abraham. „Layered Oxide, Graphite and Silicon-Graphite Electrodes for Lithium-Ion Cells: Effect of Electrolyte Composition and Cycling Windows“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.1 (2017), A6095–A6102. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0131701jes.
- [112] M. Sterner und I. Stadler, Hrsg. *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. 2. korrigierte und ergänzte Auflage. Berlin: Springer Vieweg, 2017. ISBN: 9783662488928.
- [113] C. Daniel und J. O. Besenhard, Hrsg. *Handbook of Battery Materials*. 2., Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. ISBN: 9783527637201.
- [114] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghbi und H. Groult. „Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries“. In: *Inorganics* 2.1 (2014), S. 132–154. DOI: 10.3390/inorganics2010132.

- [115] M. K. Gulbinska, Hrsg. *Lithium-ion Battery Materials and Engineering: Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective*. Softcover reprint of the original 1st ed. 2014. Green Energy and Technology. Guildford, Surrey: Springer London und Springer, 2016. ISBN: 9781447171843.
- [116] J.-K. Park. *Principles and applications of lithium secondary batteries*. Weinheim: Wiley-VCH-Verl., 2012. ISBN: 9783527331512.
- [117] M. S. Islam und C. A. J. Fisher. „Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties“. In: *Chemical Society reviews* 43.1 (2014), S. 185–204. DOI: 10.1039/c3cs60199d.
- [118] K. Mizushima, P. Jones, P. Wieseman und J. Goodenough. „Li_xCoO₂ (0 < x ≤ 1): A new cathode material for batteries of high energy density“. In: *Solid State Ionics* 3-4 (1981), S. 171–174. ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/0167-2738(81)90077-1.
- [119] Y. Nishi. „The Dawn of Lithium-Ion Batteries“. In: *Interface magazine* 25.3 (2016), S. 71–74. ISSN: 1064-8208. DOI: 10.1149/2.F06163if.
- [120] M. S. Whittingham. „Lithium batteries and cathode materials“. In: *Chemical reviews* 104.10 (2004), S. 4271–4301. DOI: 10.1021/cr020731c.
- [121] J. R. Dahn, U. von Sacken, M. W. Juzkow und H. Al-Janaby. „Rechargeable LiNiO₂ / Carbon Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 138.8 (1991), S. 2207–2211. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.2085950.
- [122] Y.-K. Sun. „Overcoming Jahn-Teller Distortion for Spinel Mn Phase“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 3.1 (1999), S. 7. ISSN: 10990062. DOI: 10.1149/1.1390942.
- [123] S. Komaba, N. Kumagai und Y. Kataoka. „Influence of manganese(II), cobalt(II), and nickel(II) additives in electrolyte on performance of graphite anode for lithium-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 47.8 (2002), S. 1229–1239. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00847-7.
- [124] F. Reuter, A. Baasner, J. Pampel, M. Piwko, S. Dörfler, H. Althues und S. Kaskel. „Importance of Capacity Balancing on The Electrochemical Performance of Li[Ni 0.8 Co 0.1 Mn 0.1]O₂ (NCM811)/Silicon Full Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.14 (2019), A3265–A3271. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0431914jes.

- [125] C. S. Yoon, K.-J. Park, U.-H. Kim, K. H. Kang, H.-H. Ryu und Y.-K. Sun. „High-Energy Ni-Rich Li[Ni_xCo_yMn_{1-x-y}]O₂ Cathodes via Compositional Partitioning for Next-Generation Electric Vehicles“. In: *Chemistry of Materials* 29.24 (2017), S. 10436–10445. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b04047.
- [126] L. Luo, Y. Xu, H. Zhang, X. Han, H. Dong, X. Xu, C. Chen, Y. Zhang und J. Lin. „Comprehensive Understanding of High Polar Polyacrylonitrile as an Effective Binder for Li-Ion Battery Nano-Si Anodes“. In: *ACS applied materials & interfaces* 8.12 (2016), S. 8154–8161. DOI: 10.1021/acsami.6b03046.
- [127] G. Li, Z. Li, P. Zhang, H. Zhang und Y. Wu. „Research on a gel polymer electrolyte for Li-ion batteries“. In: *Pure and Applied Chemistry* 80.11 (2008), S. 2553–2563. ISSN: 0033-4545. DOI: 10.1351/pac200880112553.
- [128] Y. Ma, J. Ma und G. Cui. „Small things make big deal: Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries“. In: *Energy Storage Materials* (2018). ISSN: 24058297. DOI: 10.1016/j.ensm.2018.11.013.
- [129] L. Zhang, Z. Liu, G. Cui und L. Chen. „Biomass-derived materials for electrochemical energy storages“. In: *Progress in Polymer Science* 43 (2015), S. 136–164. ISSN: 00796700. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2014.09.003.
- [130] J.-T. Li, Z.-Y. Wu, Y.-Q. Lu, Y. Zhou, Q.-S. Huang, L. Huang und S.-G. Sun. „Water Soluble Binder, an Electrochemical Performance Booster for Electrode Materials with High Energy Density“. In: *Advanced Energy Materials* 7.24 (2017), S. 1701185. ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.201701185.
- [131] T. C. Nirmale, B. B. Kale und A. J. Varma. „A review on cellulose and lignin based binders and electrodes: Small steps towards a sustainable lithium ion battery“. In: *International journal of biological macromolecules* 103 (2017), S. 1032–1043. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.05.155.
- [132] D. Bresser, D. Buchholz, A. Moretti, A. Varzi und S. Passerini. „Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage – the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers“. In: *Energy & Environmental Science* 11.11 (2018), S. 3096–3127. ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/C8EE00640G.
- [133] Y. Xiong, H. Xing, Y. Fan, Y. Wei, J. Shang, Y. Chen und J. Yan. „SiO_x-based graphite composite anode and efficient binders: practical applications

- in lithium-ion batteries“. In: *RSC Advances* 11.14 (2021), S. 7801–7807. DOI: 10.1039/D0RA10283K.
- [134] K. A. Hays, R. E. Ruther, A. J. Kukay, P. Cao, T. Saito, D. L. Wood und J. Li. „What makes lithium substituted polyacrylic acid a better binder than polyacrylic acid for silicon-graphite composite anodes?“ In: *Journal of Power Sources* 384 (2018), S. 136–144. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.085.
- [135] Z. Karkar, D. Guyomard, L. Roué und B. Lestriez. „A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes“. In: *Electrochimica Acta* 258 (2017), S. 453–466. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.082.
- [136] B. N. Wilkes, Z. L. Brown, L. J. Krause, M. Triemert und M. N. Obrovac. „The Electrochemical Behavior of Polyimide Binders in Li and Na Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.3 (2016), A364–A372. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0061603jes.
- [137] A. Tranchot, H. Idrissi, P. X. Thivel und L. Roué. „Impact of the Slurry pH on the Expansion/Contraction Behavior of Silicon/Carbon/Carboxymethylcellulose Electrodes for Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.6 (2016), A1020–A1026. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1071606jes.
- [138] J. L. Schaefer, Y. Lu, S. S. Moganty, P. Agarwal, N. Jayaprakash und L. A. Archer. „Electrolytes for high-energy lithium batteries“. In: *Applied Nanoscience* 2.2 (2012), S. 91–109. ISSN: 2190-5509. DOI: 10.1007/s13204-011-0044-x.
- [139] A. M. Haregewoin, A. S. Wotango und B.-J. Hwang. „Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives“. In: *Energy Environ. Sci.* 9.6 (2016), S. 1955–1988. ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/C6EE00123H.
- [140] Yunxian Qian, Shiguang Hu, Xianshuai Zou, Zhaohui Deng, Yuqun Xu, Zongze Cao, Yuanyuan Kang, Yuanfu Deng, Qiao Shi, Kang Xu und Yonghong Deng. „How electrolyte additives work in Li-ion batteries“. In: *Energy Storage Materials* 20 (2019), S. 208–215. ISSN: 24058297. DOI: 10.1016/j.ensm.2018.11.015.
- [141] T. Jaumann, J. Balach, U. Langklotz, V. Sauchuk, M. Fritsch, A. Michaelis, V. Telteviskij, D. Mikhailova, S. Oswald, M. Klose, G. Stephani, R. Hauser, J. Eckert und L. Giebeler. „Lifetime vs. rate capability: Understanding the role of FEC and VC in high-energy Li-ion batteries with nano-silicon anodes“. In: *Energy Storage Materials* 6 (2017), S. 26–35. ISSN: 24058297. DOI: 10.1016/j.ensm.2016.08.002.

- [142] A. Bordes, K. Eom und T. F. Fuller. „The effect of fluoroethylene carbonate additive content on the formation of the solid-electrolyte interphase and capacity fade of Li-ion full-cell employing nano Si-graphene composite anodes“. In: *Journal of Power Sources* 257 (2014), S. 163–169. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.144.
- [143] C. C. Nguyen und B. L. Lucht. „Comparative Study of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 161.12 (2014), A1933–A1938. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0731412jes.
- [144] A. Tornheim, C. Peebles, J. A. Gilbert, R. Sahore, J. C. Garcia, J. Bareño, H. Iddir, C. Liao und D. P. Abraham. „Evaluating electrolyte additives for lithium-ion cells: A new Figure of Merit approach“. In: *Journal of Power Sources* 365 (2017), S. 201–209. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.093.
- [145] G. Berckmans, L. de Sutter, A. Kersys, A. Kriston, M. Marinaro, M. Kasper, P. Axmann, J. Smekens, M. Wohlfahrt-Mehrens, A. Pfrang, J. Jaguemont, J. van Mierlo und N. Omar. „Electrical Characterization and Micro X-ray Computed Tomography Analysis of Next-Generation Silicon Alloy Lithium-Ion Cells“. In: *World Electric Vehicle Journal* 9.3 (2018), S. 43. DOI: 10.3390/wevj9030043.
- [146] C. J. Orendorff. „The Role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety“. In: *Interface magazine* 21.2 (2012), S. 61–65. ISSN: 1064-8208. DOI: 10.1149/2.F07122if.
- [147] A. Li, A. C. Y. Yuen, W. Wang, I. M. de Cachinho Cordeiro, C. Wang, T. B. Y. Chen, J. Zhang, Q. N. Chan und G. H. Yeoh. „A Review on Lithium-Ion Battery Separators towards Enhanced Safety Performances and Modelling Approaches“. In: *Molecules (Basel, Switzerland)* 26.2 (2021). DOI: 10.3390/molecules26020478.
- [148] R. Shomura, R. Tamate und S. Matsuda. „Lithium-Ion-Conducting Ceramics-Coated Separator for Stable Operation of Lithium Metal-Based Rechargeable Batteries“. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 15.1 (2022). ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma15010322.
- [149] M. M. U. Din und R. Murugan. „Metal Coated Polypropylene Separator with Enhanced Surface Wettability for High Capacity Lithium Metal Batteries“. In: *Scientific reports* 9.1 (2019), S. 16795. DOI: 10.1038/s41598-019-53257-4.

- [150] J. S. Edge, S. O’Kane, R. Prosser, N. D. Kirkaldy, A. N. Patel, A. Hales, A. Ghosh, W. Ai, J. Chen, J. Yang, S. Li, M.-C. Pang, L. Bravo Diaz, A. Tomaszewska, M. W. Marzook, K. N. Radhakrishnan, H. Wang, Y. Patel, B. Wu und G. J. Offer. „Lithium ion battery degradation: what you need to know“. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 23.14 (2021), S. 8200–8221. DOI: 10.1039/d1cp00359c.
- [151] Y. Merla, B. Wu, V. Yufit, N. P. Brandon, R. F. Martinez-Botas und G. J. Offer. „Novel application of differential thermal voltammetry as an in-depth state-of-health diagnosis method for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 307 (2016), S. 308–319. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.122.
- [152] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler und A. Hammouche. „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 147.1-2 (2005), S. 269–281. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [153] X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li und M. Ouyang. „A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle“. In: *eTransportation* 1 (2019), S. 100005. ISSN: 25901168. DOI: 10.1016/j.etrans.2019.100005.
- [154] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, L. M. Rodriguez-Martinez und I. Villarreal. „Calendar ageing analysis of a LiFePO₄/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions“. In: *Journal of Power Sources* 272 (2014), S. 45–57. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.051.
- [155] C. Lin, A. Tang, H. Mu, W. Wang und C. Wang. „Aging Mechanisms of Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles“. In: *Journal of Chemistry* 2015 (2015), S. 1–11. ISSN: 2090-9063. DOI: 10.1155/2015/104673.
- [156] G. Liu und W. Lu. „A Model of Concurrent Lithium Dendrite Growth, SEI Growth, SEI Penetration and Regrowth“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.9 (2017), A1826–A1833. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0381709jes.
- [157] P. Bai, J. Li, F. R. Brushett und M. Z. Bazant. „Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes“. In: *Energy & Environmental Science* 9.10 (2016), S. 3221–3229. ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/C6EE01674J.
- [158] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure und D. L. Wood. „The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase

- (SEI) and its relationship to formation cycling“. In: *Carbon* 105 (2016), S. 52–76. ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.
- [159] T. Jaumann, J. Balach, M. Klose, S. Oswald, U. Langklotz, A. Michaelis, J. Eckert und L. Giebeler. „SEI-component formation on sub 5 nm sized silicon nanoparticles in Li-ion batteries: the role of electrode preparation, FEC addition and binders“. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 17.38 (2015), S. 24956–24967. DOI: 10.1039/c5cp03672k.
- [160] A. L. Michan, G. Divitini, A. J. Pell, M. Leskes, C. Ducati und C. P. Grey. „Solid Electrolyte Interphase Growth and Capacity Loss in Silicon Electrodes“. In: *Journal of the American Chemical Society* 138.25 (2016), S. 7918–7931. DOI: 10.1021/jacs.6b02882.
- [161] S. K. Heiskanen, J. Kim und B. L. Lucht. „Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries“. In: *Joule* 3.10 (2019), S. 2322–2333. ISSN: 25424351. DOI: 10.1016/j.joule.2019.08.018.
- [162] T. Liu, L. Lin, X. Bi, L. Tian, K. Yang, J. Liu, M. Li, Z. Chen, J. Lu, K. Amine, K. Xu und F. Pan. „In situ quantification of interphasial chemistry in Li-ion battery“. In: *Nature nanotechnology* 14.1 (2019), S. 50–56. DOI: 10.1038/s41565-018-0284-y.
- [163] X. Zhao und V.-P. Lehto. „Challenges and prospects of nanosized silicon anodes in lithium-ion batteries“. In: *Nanotechnology* 32.4 (2021), S. 042002. DOI: 10.1088/1361-6528/abb850.
- [164] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot und C. Delacourt. „Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156.3 (2009), A145. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.3043429.
- [165] C. Zhan, T. Wu, J. Lu und K. Amine. „Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes – a critical review“. In: *Energy & Environmental Science* 11.2 (2018), S. 243–257. ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/C7EE03122J.
- [166] X. Zhao, Y. Yin, Y. Hu und S.-Y. Choe. „Electrochemical-thermal modeling of lithium plating/stripping of Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂/Carbon lithium-ion batteries at subzero ambient temperatures“. In: *Journal of Power Sources* 418 (2019), S. 61–73. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.001.

- [167] M. Dubarry und D. Beck. „Big data training data for artificial intelligence-based Li-ion diagnosis and prognosis“. In: *Journal of Power Sources* 479 (2020), S. 228806. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228806.
- [168] X.-G. Yang, S. Ge, T. Liu, Y. Leng und C.-Y. Wang. „A look into the voltage plateau signal for detection and quantification of lithium plating in lithium-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 395 (2018), S. 251–261. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.05.073.
- [169] I. D. Campbell, M. Marzook, M. Marinescu und G. J. Offer. „How Observable Is Lithium Plating? Differential Voltage Analysis to Identify and Quantify Lithium Plating Following Fast Charging of Cold Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.4 (2019), A725–A739. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0821904jes.
- [170] R. Xu, Y. Yang, F. Yin, P. Liu, P. Cloetens, Y. Liu, F. Lin und K. Zhao. „Heterogeneous damage in Li-ion batteries: Experimental analysis and theoretical modeling“. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 129 (2019), S. 160–183. ISSN: 00225096. DOI: 10.1016/j.jmps.2019.05.003.
- [171] J. P. Maranchi, A. F. Hepp, A. G. Evans, N. T. Nuhfer und P. N. Kumta. „Interfacial Properties of the a-Si/Cu:Active–Inactive Thin-Film Anode System for Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 153.6 (2006), A1246. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.2184753.
- [172] W.-J. Zhang. „A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 196.1 (2011), S. 13–24. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.020.
- [173] U. Kasavajjula, C. Wang und A. J. Appleby. „Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells“. In: *Journal of Power Sources* 163.2 (2007), S. 1003–1039. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.084.
- [174] J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung und S. M. Oh. „Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 7.10 (2004), A306. ISSN: 10990062. DOI: 10.1149/1.1792242.
- [175] R. D. Deshpande und D. M. Bernardi. „Modeling Solid-Electrolyte Interphase (SEI) Fracture: Coupled Mechanical/Chemical Degradation of the Lithium Ion Battery“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.2 (2017), A461–A474. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0841702jes.

- [176] N. P. Wagner, K. Asheim, F. Vullum-Bruer und A. M. Svensson. „Performance and failure analysis of full cell lithium ion battery with $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and silicon electrodes“. In: *Journal of Power Sources* 437 (2019), S. 226884. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226884.
- [177] D. S. M. Laboni und M. N. Obrovac. „ $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ Formation in Silicon Thin Film Negative Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.2 (2016), A255–A261. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0551602jes.
- [178] H. Gao, L. Xiao, I. Plümel, G.-L. Xu, Y. Ren, X. Zuo, Y. Liu, C. Schulz, H. Wiggers, K. Amine und Z. Chen. „Parasitic Reactions in Nanosized Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries“. In: *Nano letters* 17.3 (2017), S. 1512–1519. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04551.
- [179] T. Schott, R. Robert, P. A. Ulmann, P. Lanz, S. Zürcher, M. E. Spahr, P. Novák und S. Trabesinger. „Cycling Behavior of Silicon-Containing Graphite Electrodes, Part A: Effect of the Lithiation Protocol“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.34 (2017), S. 18423–18429. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05919.
- [180] I. Choi, M. J. Lee, S. M. Oh und J. J. Kim. „Fading mechanisms of carbon-coated and disproportionated Si/SiOx negative electrode (Si/SiOx/C) in Li-ion secondary batteries: Dynamics and component analysis by TEM“. In: *Electrochimica Acta* 85 (2012), S. 369–376. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.08.098.
- [181] J. D. McBrayer, M.-T. F. Rodrigues, M. C. Schulze, D. P. Abraham, C. A. Appleby, I. Bloom, G. M. Carroll, A. M. Colclasure, C. Fang, K. L. Harrison, G. Liu, S. D. Minter, N. R. Neale, G. M. Veith, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, A. K. Burrell und B. Cunningham. „Calendar aging of silicon-containing batteries“. In: *Nature Energy* 6.9 (2021), S. 866–872. DOI: 10.1038/s41560-021-00883-w.
- [182] J. Bareño, I. A. Shkrob, J. A. Gilbert, M. Klett und D. P. Abraham. „Capacity Fade and Its Mitigation in Li-Ion Cells with Silicon-Graphite Electrodes“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.38 (2017), S. 20640–20649. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06118.
- [183] A. Manthiram. „A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry“. In: *Nature communications* 11.1 (2020), S. 1550. DOI: 10.1038/s41467-020-15355-0.
- [184] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner und H. A. Gasteiger. „Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Cathode

- Materials for Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.7 (2017), A1361–A1377. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0021707jes.
- [185] M. D. Radin, S. Hy, M. Sina, C. Fang, H. Liu, J. Vinckeviciute, M. Zhang, M. S. Whittingham, Y. S. Meng und A. van der Ven. „Narrowing the Gap between Theoretical and Practical Capacities in Li–Ion Layered Oxide Cathode Materials“. In: *Advanced Energy Materials* 7.20 (2017), S. 1602888. ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.201602888.
- [186] E. Billy, M. Joulié, R. Laucournet, A. Boulineau, E. de Vito und D. Meyer. „Dissolution Mechanisms of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Positive Electrode Material from Lithium-Ion Batteries in Acid Solution“. In: *ACS applied materials & interfaces* 10.19 (2018), S. 16424–16435. DOI: 10.1021/acsami.8b01352.
- [187] E. Zhao, L. Fang, M. Chen, D. Chen, Q. Huang, Z. Hu, Q.-b. Yan, M. Wu und X. Xiao. „New insight into Li/Ni disorder in layered cathode materials for lithium ion batteries: a joint study of neutron diffraction, electrochemical kinetic analysis and first-principles calculations“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 5.4 (2017), S. 1679–1686. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/C6TA08448F.
- [188] D. Li, H. Li, D. Danilov, L. Gao, J. Zhou, R.-A. Eichel, Y. Yang und P. H. Notten. „Temperature-dependent cycling performance and ageing mechanisms of C6/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ batteries“. In: *Journal of Power Sources* 396 (2018), S. 444–452. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.035.
- [189] R. Jung, R. Morasch, P. Karayaylali, K. Phillips, F. Maglia, C. Stinner, Y. Shao-Horn und H. A. Gasteiger. „Effect of Ambient Storage on the Degradation of Ni-Rich Positive Electrode Materials (NMC811) for Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.2 (2018), A132–A141. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0401802jes.
- [190] E. M. Erickson, F. Schipper, T. R. Penki, J.-Y. Shin, C. Erk, F.-F. Chesneau, B. Markovsky und D. Aurbach. „Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.1 (2017), A6341–A6348. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0461701jes.
- [191] F. Lin, I. M. Markus, D. Nordlund, T.-C. Weng, M. D. Asta, H. L. Xin und M. M. Doeff. „Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries“. In: *Nature communications* 5 (2014), S. 3529. DOI: 10.1038/ncomms4529.

- [192] J. A. Gilbert, I. A. Shkrob und D. P. Abraham. „Transition Metal Dissolution, Ion Migration, Electrocatalytic Reduction and Capacity Loss in Lithium-Ion Full Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.2 (2017), A389–A399. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1111702jes.
- [193] X.-G. Yang, Y. Leng, G. Zhang, S. Ge und C.-Y. Wang. „Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging“. In: *Journal of Power Sources* 360 (2017), S. 28–40. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.110.
- [194] Panasonic Corporation. *SDS Panasonic NCR18650 BL*. https://www.imrbatteries.com/content/panasonic_ncr18650b-2.pdf (accessed April 30, 2022).
- [195] Panasonic Corporation. *Sicherheitsdatenblatt Panasonic NCR18650GA*. https://voltaplex.com/media/whitepapers/specification-sheet/Sanyo_GA_Specification_Sheet2.pdf (accessed April 30, 2022).
- [196] Samsung SDI Co., Ltd. *SDS Samsung INR18650-30Q*. https://enerpower.de/wp/wp-content/uploads/2016/03/Technical_Information_INR18650-30Q.pdf (accessed April 30, 2022).
- [197] Sony Energy Devices Corporation. *SDS Sony US18650VTC6*. https://www.kronium.cz/uploads/SONY_US18650VTC6.pdf (accessed April 30, 2022).
- [198] S. Gantenbein, M. Schönleber, M. Weiss und E. Ivers-Tiffée. „Capacity Fade in Lithium-Ion Batteries and Cyclic Aging over Various State-of-Charge Ranges“. In: *Sustainability* 11.23 (2019), S. 6697. DOI: 10.3390/su11236697.
- [199] A. Barai, K. Uddin, M. Dubarry, L. Somerville, A. McGordon, P. Jennings und I. Bloom. „A comparison of methodologies for the non-invasive characterisation of commercial Li-ion cells“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 72 (2019), S. 1–31. ISSN: 03601285. DOI: 10.1016/j.pecs.2019.01.001.
- [200] D. Ansean, V. M. Garcia, M. Gonzalez, J. C. Viera, C. Blanco und J. L. Antuna. „DC internal resistance during charge: Analysis and study on LiFePO₄ batteries“. In: *World Electric Vehicle Symposium and Exposition (EVS 27), 2013*. Piscataway, NJ: IEEE, 2013, S. 1–11. ISBN: 978-1-4799-3832-2. DOI: 10.1109/EVS.2013.6914746.

- [201] W. Waag, S. Käbitz und D. U. Sauer. „Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application“. In: *Applied Energy* 102 (2013), S. 885–897. ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.09.030.
- [202] D. J. Noelle, M. Wang, A. V. Le, Y. Shi und Y. Qiao. „Internal resistance and polarization dynamics of lithium-ion batteries upon internal shorting“. In: *Applied Energy* 212 (2018), S. 796–808. ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.12.086.
- [203] P. Keil und A. Jossen. „Calendar Aging of NCA Lithium-Ion Batteries Investigated by Differential Voltage Analysis and Coulomb Tracking“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.1 (2017), A6066–A6074. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0091701jes.
- [204] C. Pastor-Fernández, K. Uddin, G. H. Chouchelamane, W. D. Widanage und J. Marco. „A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems“. In: *Journal of Power Sources* 360 (2017), S. 301–318. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.042.
- [205] P. Shafiei Sabet, G. Stahl und D. U. Sauer. „Non-invasive investigation of predominant processes in the impedance spectra of high energy lithium-ion batteries with nickel–cobalt–aluminum cathodes“. In: *Journal of Power Sources* 472 (2020), S. 228189. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228189.
- [206] P. Keil, S. F. Schuster, J. Wilhelm, J. Travi, A. Hauser, R. C. Karl und A. Jossen. „Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.9 (2016), A1872–A1880. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0411609jes.
- [207] T. Ohzuku, I. Yasunobu und K. Sawai. „Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993). ISSN: 0013-4651.
- [208] P. Pietsch und V. Wood. „X-Ray Tomography for Lithium Ion Battery Research: A Practical Guide“. In: *Annual Review of Materials Research* 47.1 (2017), S. 451–479. ISSN: 1531-7331. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070616-123957.

- [209] X. Lu, A. Bertei, D. P. Finegan, C. Tan, S. R. Daemi, J. S. Weaving, K. B. O'Regan, T. M. M. Heenan, G. Hinds, E. Kendrick, D. J. L. Brett und P. R. Shearing. „3D microstructure design of lithium-ion battery electrodes assisted by X-ray nano-computed tomography and modelling“. In: *Nature communications* 11.1 (2020), S. 2079. DOI: 10.1038/s41467-020-15811-x.
- [210] T. Waldmann, A. Iturrindibeita, M. Kasper, N. Ghanbari, F. Aguesse und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Review - Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 10.163 (2016), A2149–A2164. ISSN: 0013-4651.
- [211] L. Somerville, J. Bareño, P. Jennings, A. McGordon, C. Lyness und I. Bloom. „The Effect of Pre-Analysis Washing on the Surface Film of Graphite Electrodes“. In: *Electrochimica Acta* 206 (2016), S. 70–76. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.133.
- [212] D. Pritzl, T. Teufl, A. T. S. Freiberg, B. Strehle, J. Sicklinger, H. Sommer, P. Hartmann und H. A. Gasteiger. „Editors' Choice—Washing of Nickel-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Towards a Mechanistic Understanding“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.16 (2019), A4056–A4066. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1351915jes.
- [213] L. Wang, Da Deng, L. C. Lev und S. Ng. „In-situ investigation of solid-electrolyte interphase formation on the anode of Li-ion batteries with Atomic Force Microscopy“. In: *Journal of Power Sources* 265 (2014), S. 140–148. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.113.
- [214] Y. Xiang, Y. Jiang, S. Liu, J. Wu, Z. Liu, L. Zhu, L. Xiong, Z. He und X. Wu. „Improved Electrochemical Performance of $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_0.5\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries Synthesized by Ionic-Liquid-Assisted Hydrothermal Method“. In: *Frontiers in chemistry* 8 (2020), S. 729. ISSN: 2296-2646. DOI: 10.3389/fchem.2020.00729.
- [215] T. Waldmann, N. Ghanbari, M. Kasper und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Correlations between Electrochemical Data and Results from Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.8 (2015), A1500–A1505. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0411508jes.

- [216] M. Fleischhammer, T. Waldmann, G. Bisle, B.-I. Hogg und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 274 (2015), S. 432–439. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.135.
- [217] T. Waldmann, S. Gorse, T. Samtleben, G. Schneider, V. Knoblauch und M. Wohlfahrt-Mehrens. „A Mechanical Aging Mechanism in Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 161.10 (2014), A1742–A1747. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1001410jes.
- [218] H. Shin, J. Park, A. M. Sastry und W. Lu. „Effects of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on Anode and Cathode Interfaces at Elevated Temperatures“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.9 (2015), A1683–A1692. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0071509jes.
- [219] Q. Wang und Z. Yang. „Quantification of Si in Silicone Oils by ICP-OES“. In: *Silicon* 10.1 (2018), S. 1–10. ISSN: 1876-990X. DOI: 10.1007/s12633-014-9182-6.
- [220] M. Kerlau und R. Kostecki. „Interfacial Impedance Study of Li-Ion Composite Cathodes during Aging at Elevated Temperatures“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 153.9 (2006), A1644. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.2213568.
- [221] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, M. Cojocaru, E. Levi und H.-J. Kim. „An analysis of rechargeable lithium-ion batteries after prolonged cycling“. In: *Electrochimica Acta* 47.12 (2002), S. 1899–1911. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00013-0.
- [222] H. Pegel, O. von Kessel, P. Heugel, T. Deich, J. Tübke, K. P. Birke und D. U. Sauer. „Volume and thickness change of NMC811 | SiO_x-graphite large-format lithium-ion cells: from pouch cell to active material level“. In: *Journal of Power Sources* 537 (2022), S. 231443. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231443.
- [223] P. Heugel, J. Petit, F. Klein und J. Tübke. „Investigation of the Influence of Silicon Oxide Content on Electrolyte Degradation, Gas Evolution, and Thickness Change in Silicon Oxide/Graphite Composite Anodes for Li-Ion Cells Using Operando Techniques“. In: *Batteries* 9.9 (2023), S. 449. DOI: 10.3390/batteries9090449.
- [224] W. Ai, N. Kirkaldy, Y. Jiang, G. Offer, H. Wang und B. Wu. „A composite electrode model for lithium-ion batteries with silicon/graphite negative electrodes“. In: *Journal of Power Sources* 527 (2022), S. 231142. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231142.

- [225] S. S. Zhang. „Is Li/Graphite Half-Cell Suitable for Evaluating Lithiation Rate Capability of Graphite Electrode?“ In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.10 (2020), S. 100510. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/ab945e.
- [226] J. Sturm, A. Rheinfeld, I. Zilberman, F. B. Spingler, S. Kosch, F. Frie und A. Jossen. „Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging“. In: *Journal of Power Sources* 412 (2019), S. 204–223. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.043.
- [227] R. Morasch, B. Suthar, J. Keilhofer und H. A. Gasteiger. „Understanding Graphite Impedance: Determining Solid Electrolyte Interphase, Charge Transfer, and Pore Resistance“. In: *ECS Meeting Abstracts* 414. Volume MA2020-01 (2020). DOI: 10.1149/MA2020-012414mtgabs.
- [228] Z. Karkar, D. Mazouzi, C. R. Hernandez, D. Guyomard, L. Roué und B. Lestriez. „Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive“. In: *Electrochimica Acta* 215 (2016), S. 276–288. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.08.118.
- [229] A. Tranchot, H. Idrissi, P.-X. Thivel und L. Roué. „Influence of the Si particle size on the mechanical stability of Si-based electrodes evaluated by in-operando dilatometry and acoustic emission“. In: *Journal of Power Sources* 330 (2016), S. 253–260. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.017.
- [230] F. B. Spingler, S. Kücher, R. Phillips, E. Moyassari und A. Jossen. „Electrochemically Stable In Situ Dilatometry of NMC, NCA and Graphite Electrodes for Lithium-Ion Cells Compared to XRD Measurements“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 168.4 (2021), S. 040515. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/abf262.
- [231] I. Landa-Medrano, A. Eguia-Barrio, S. Sananes-Israel, S. Lijó-Pando, I. Boyano, F. Alcaide, I. Urdampilleta und I. de Meaza. „In Situ Analysis of NMC|graphiteLi – Ion Batteries by Means of Complementary Electrochemical Methods“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.9 (2020), S. 090528. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/ab8b99.
- [232] G. Berckmans, L. de Sutter, M. Marinaro, J. Smekens, J. Jaguemont, M. Wohlfahrt-Mehrens, J. van Mierlo und N. Omar. „Analysis of the effect of applying external mechanical pressure on next generation silicon alloy lithium-ion cells“. In: *Electrochimica Acta* 306 (2019), S. 387–395. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.138.

- [233] L. de Sutter, G. Berckmans, M. Marinaro, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Berecibar und J. van Mierlo. „Mechanical behavior of Silicon-Graphite pouch cells under external compressive load: Implications and opportunities for battery pack design“. In: *Journal of Power Sources* 451 (2020), S. 227774. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227774.
- [234] T. Deich, M. Storch, K. Steiner und A. Bund. „Effects of module stiffness and initial compression on lithium-ion cell aging“. In: *Journal of Power Sources* 506 (2021), S. 230163. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230163.
- [235] M. Ecker, J. B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent und D. U. Sauer. „Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data“. In: *Journal of Power Sources* 215 (2012), S. 248–257. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.012.
- [236] M. Arrinda, M. Oyarbide, H. Macicior, E. Muxika, H. Popp, M. Jahn, B. Ganey und I. Cendoya. „Application Dependent End-of-Life Threshold Definition Methodology for Batteries in Electric Vehicles“. In: *Batteries* 7.1 (2021), S. 12. DOI: 10.3390/batteries7010012.
- [237] A. Farmann, W. Waag, A. Marongiu und D. U. Sauer. „Critical review of on-board capacity estimation techniques for lithium-ion batteries in electric and hybrid electric vehicles“. In: *Journal of Power Sources* 281 (2015), S. 114–130. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.129.
- [238] A. S. Mussa, M. Klett, G. Lindbergh und R. W. Lindström. „Effects of external pressure on the performance and ageing of single-layer lithium-ion pouch cells“. In: *Journal of Power Sources* 385 (2018), S. 18–26. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.020.
- [239] P. Teichert, G. G. Eshetu, H. Jahnke und E. Figgemeier. „Degradation and Aging Routes of Ni-Rich Cathode Based Li-Ion Batteries“. In: *Batteries* 6.1 (2020), S. 8. DOI: 10.3390/batteries6010008.
- [240] H.-R. Kim, S.-G. Woo, J.-H. Kim, W. Cho und Y.-J. Kim. „Capacity fading behavior of Ni-rich layered cathode materials in Li-ion full cells“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 782 (2016), S. 168–173. ISSN: 15726657. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.10.032.

- [241] J. Chen, H. Zhao, J. He und J. Wang. „Si/MgO composite anodes for Li-ion batteries“. In: *Rare Metals* 30.2 (2011), S. 166–169. ISSN: 1001-0521. DOI: 10.1007/s12598-011-0218-4.
- [242] J. P. Pender, G. Jha, D. H. Youn, J. M. Ziegler, I. Andoni, E. J. Choi, A. Heller, B. S. Dunn, P. S. Weiss, R. M. Penner und C. B. Mullins. „Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries“. In: *ACS nano* 14.2 (2020), S. 1243–1295. DOI: 10.1021/acsnano.9b04365.
- [243] E. Markevich, G. Salitra und D. Aurbach. „Fluoroethylene Carbonate as an Important Component for the Formation of an Effective Solid Electrolyte Interphase on Anodes and Cathodes for Advanced Li-Ion Batteries“. In: *ACS Energy Letters* 2.6 (2017), S. 1337–1345. ISSN: 2380-8195. DOI: 10.1021/acsenergylett.7b00163.
- [244] Y. Ha, C. Stetson, S. P. Harvey, G. Teeter, B. J. Tremolet de Villers, C.-S. Jiang, M. Schnabel, P. Stradins, A. Burrell und S.-D. Han. „Effect of Water Concentration in LiPF₆-Based Electrolytes on the Formation, Evolution, and Properties of the Solid Electrolyte Interphase on Si Anodes“. In: *ACS applied materials & interfaces* 12.44 (2020), S. 49563–49573. DOI: 10.1021/acsaami.0c12884.
- [245] C. L. Seitzinger, R. L. Sacci, J. E. Coyle, C. A. Apblett, K. A. Hays, R. R. Armstrong, A. M. Rogers, B. L. Armstrong, T. H. Bennet, N. R. Neale und G. M. Veith. „Intrinsic Chemical Reactivity of Silicon Electrode Materials: Gas Evolution“. In: *Chemistry of Materials* 32.7 (2020), S. 3199–3210. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c00308.
- [246] T. Hou, G. Yang, N. N. Rajput, J. Self, S.-W. Park, J. Nanda und K. A. Persson. „The influence of FEC on the solvation structure and reduction reaction of LiPF₆/EC electrolytes and its implication for solid electrolyte interphase formation“. In: *Nano Energy* 64 (2019), S. 103881. ISSN: 22112855. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.103881.
- [247] V. Müller, R.-G. Scurtu, K. Richter, T. Waldmann, M. Memm, M. A. Danzer und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Effects of Mechanical Compression on the Aging and the Expansion Behavior of Si/C-Composite|NMC811 in Different Lithium-Ion Battery Cell Formats“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.15 (2019), A3796–A3805. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1121915jes.

- [248] V. Müller, R.-G. Scurtu, M. Memm, M. A. Danzer und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Study of the influence of mechanical pressure on the performance and aging of Lithium-ion battery cells“. In: *Journal of Power Sources* 440 (2019), S. 227148. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227148.
- [249] J. H. Yom, S. W. Hwang, S. M. Cho und W. Y. Yoon. „Improvement of irreversible behavior of SiO anodes for lithium ion batteries by a solid state reaction at high temperature“. In: *Journal of Power Sources* 311 (2016), S. 159–166. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.025.
- [250] Maryam Aghajamali, Hezhen Xie, Morteza Javadi, W. Peter Kalisvaart, Jillian M. Buriak und Jonathan G. C. Veinot. „Size and Surface Effects of Silicon Nanocrystals in Graphene Aerogel Composite Anodes for Lithium Ion Batteries“. In: *Chem. Mater* 30 (2018), S. 7782–7792. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b03198.
- [251] S. Liu, L. Xiong und C. He. „Long cycle life lithium ion battery with lithium nickel cobalt manganese oxide (NCM) cathode“. In: *Journal of Power Sources* 261 (2014), S. 285–291. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.083.
- [252] N. Paul, J. Wandt, S. Seidlmayer, S. Schebesta, M. J. Mühlbauer, O. Dolotko, H. A. Gasteiger und R. Gilles. „Aging behavior of lithium iron phosphate based 18650-type cells studied by in situ neutron diffraction“. In: *Journal of Power Sources* 345 (2017), S. 85–96. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.134.
- [253] T. Waldmann, B.-I. Hogg und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review“. In: *Journal of Power Sources* 384 (2018), S. 107–124. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.063.
- [254] E. Peled und S. Menkin. „Review—SEI: Past, Present and Future“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.7 (2017), A1703–A1719. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1441707jes.
- [255] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi und Y. Qi. „Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries“. In: *npj Computational Materials* 4.1 (2018), S. 359. DOI: 10.1038/s41524-018-0064-0.
- [256] G. Zhu, Y. Wang, S. Yang, Q. Qu und H. Zheng. „Correlation between the physical parameters and the electrochemical performance of a silicon anode in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Materiomics* 5.2 (2019), S. 164–175. ISSN: 23528478. DOI: 10.1016/j.jmat.2019.03.005.

- [257] C.-S. Kim, K. M. Jeong, K. Kim und C.-W. Yi. „Effects of Capacity Ratios between Anode and Cathode on Electrochemical Properties for Lithium Polymer Batteries“. In: *Electrochimica Acta* 155 (2015), S. 431–436. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.005.
- [258] W. Yourey, Y. Fu, N. Li, V. Battaglia und W. Tong. „Design Considerations for Fast Charging Lithium Ion Cells for NMC/MCMB Electrode Pairs“. In: *Batteries* 7.1 (2021), S. 4. DOI: 10.3390/batteries7010004.
- [259] M. Wetjen, D. Pritzl, R. Jung, S. Solchenbach, R. Ghadimi und H. A. Gasteiger. „Differentiating the Degradation Phenomena in Silicon-Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.12 (2017), A2840–A2852. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1921712jes.
- [260] J. Sieg, M. Storch, J. Fath, A. Nuhic, J. Bandlow, B. Spier und D. U. Sauer. „Local degradation and differential voltage analysis of aged lithium-ion pouch cells“. In: *Journal of Energy Storage* 30 (2020), S. 101582. ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2020.101582.
- [261] J.-H. Kim, C.-M. Park, H. Kim, Y.-J. Kim und H.-J. Sohn. „Electrochemical behavior of SiO anode for Li secondary batteries“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 661.1 (2011), S. 245–249. ISSN: 15726657. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.08.010.
- [262] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe und Z. Ogumi. „Kinetics of Electrochemical Insertion and Extraction of Lithium Ion at SiO“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157.1 (2010), A26. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.3247598.
- [263] Y. Nagao, H. Sakaguchi, H. Honda, T. Fukunaga und T. Esaka. „Structural Analysis of Pure and Electrochemically Lithiated SiO Using Neutron Elastic Scattering“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151.10 (2004), A1572. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1787173.
- [264] A. S. Mussa, G. Lindbergh, M. Klett, P. Gudmundson, P. Svens und R. W. Lindström. „Inhomogeneous active layer contact loss in a cycled prismatic lithium-ion cell caused by the jelly-roll curvature“. In: *Journal of Energy Storage* 20 (2018), S. 213–217. ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2018.09.012.
- [265] F. Ebert, M. Spielbauer, M. Bruckmoser und M. Lienkamp. „Simulation of spatial strain inhomogeneities in lithium-ion-cells due to electrode dilation dependent on

- internal and external cell structures“. In: *Journal of Energy Storage* 49 (2022), S. 104143. ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2022.104143.
- [266] T. Deich, S. L. Hahn, S. Both, K. P. Birke und A. Bund. „Validation of an actively-controlled pneumatic press to simulate automotive module stiffness for mechanically representative lithium-ion cell aging“. In: *Journal of Energy Storage* 28 (2020), S. 101192. ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2020.101192.
- [267] P. Daubinger, M. Schelter, R. Petersohn, F. Nagler, S. Hartmann, M. Herrmann und G. A. Giffin. „Impact of Bracing on Large Format Prismatic Lithium–Ion Battery Cells during Aging“. In: *Advanced Energy Materials* (2021), S. 2102448. ISSN: 1614-6832. DOI: 10.1002/aenm.202102448.
- [268] D. Sauerteig, S. Ivanov, H. Reinshagen und A. Bund. „Reversible and irreversible dilation of lithium-ion battery electrodes investigated by in-situ dilatometry“. In: *Journal of Power Sources* 342 (2017), S. 939–946. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.121.
- [269] D. Y. W. Yu, M. Zhao und H. E. Hoster. „Suppressing Vertical Displacement of Lithiated Silicon Particles in High Volumetric Capacity Battery Electrodes“. In: *ChemElectroChem* 2.8 (2015), S. 1090–1095. ISSN: 21960216. DOI: 10.1002/ce1c.201500133.
- [270] M. Uitz, M. Sternad, S. Breuer, C. Täubert und T. Traußnig. „Aging of Tesla’s 18650 Lithium-Ion Cells: Correlating Solid-Electrolyte-Interphase Evolution with Fading in Capacity and Power“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.14 (2017), A3503–A3510. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0171714jes.
- [271] R. Jung, F. Linsenmann, R. Thomas, J. Wandt, S. Solchenbach, F. Maglia, C. Stinner, M. Tromp und H. A. Gasteiger. „Nickel, Manganese, and Cobalt Dissolution from Ni-Rich NMC and Their Effects on NMC622-Graphite Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.2 (2019), A378–A389. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1151902jes.
- [272] W. Li. „Review—An Unpredictable Hazard in Lithium-ion Batteries from Transition Metal Ions: Dissolution from Cathodes, Deposition on Anodes and Elimination Strategies“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.9 (2020), S. 090514. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/ab847f.

- [273] S. Y. Luchkin, H.-Y. Amanieu, D. Rosato und A. L. Kholkin. „Li distribution in graphite anodes: A Kelvin Probe Force Microscopy approach“. In: *Journal of Power Sources* 268 (2014), S. 887–894. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.143.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batteriezelle. Dargestellt sind schematisch die Vorgänge während des Ladens und Entladens. . . .	6
2.2	Staging-Mechanismus für die elektrochemische De-/Interkalation von Lithium-Ionen (violette Kugeln) in Graphit. Der Potenzialverlauf bezieht sich auf einen Entlade-/Ladezyklus in Halbzellenkonfiguration, d. h. Graphit gegen metallisches Lithium als Gegenelektrode. Mit Genehmigung entnommen aus [55].	8
2.3	a) & b): Elektrodenpotential aufgetragen über der gravimetrischen Kapazität während a) Lithiierung und b) Delithiierung der Graphit-Zellen (graue Linie) und der Silizium-Graphit-Zellen (rote Linie). Achtung: logarithmische Skalierung der Elektrodenpotentiale. c) & d): Operando-XRD-Spektren (im d-Abstandsbereich von 3,2–3,8 Å) während der elektrochemischen Zyklen für Gr- bzw. Si-Gr-Zellen dargestellt. Bei der Lithiierung und Delithiierung aufgezeichnete Spektren in schwarz bzw. blau. Die Bezeichnungen G1–G6 und Si1–Si3 neben den XRD-Spektren entsprechen den Spannungen, aus a) und b). Mit Genehmigung entnommen aus [22]. .	13
2.4	Kristallstruktur der drei Lithium-Insertionsverbindungen, in denen die Li ⁺ -Ionen durch die 2-D- (Schichtstruktur), 3-D- (Spinellstruktur) und 1-D- (Olivinstruktur) Gerüste beweglich sind. Mit Genehmigung entnommen aus [114].	14
2.5	Schematische Darstellung der Komponenten einer Lithium-Ionen-Batteriezelle sowie Folgen der in Abschnitt 2.7 behandelten Degradationsmechanismen, wobei die primären Mechanismen grün und die sekundären Mechanismen dunkelrot gekennzeichnet sind. Mit Genehmigung entnommen aus [150]. .	21
2.6	Alterungsmechanismen von Si-haltigen Zellen auf Grund von Si- und SEI-Reaktivität. Mit Genehmigung entnommen aus [181].	24

3.1	Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Zelltypen. a) EL-Cell vom Typ ECC-Ref. (1) Arbeitselektrode (2) Separator (3) Gegenelektrode (4) Referenzelektrode (5) Gehäuse (6) Feder (7) Stempel. b) Kleinpouchzelle. (1) Anode inkl. Ableiter (2) Kathode inkl. Ableiter (3) Pouch-Folie (4) angeschweißte Ableitertabs. c) Rundzelle im Format 18650. (1) Zellgehäuse mit innenliegendem Elektrodenwickel (2) Top-cap (Pluspol) (3) Minuspol (Gehäuse).	30
3.2	Schematische Darstellung der Prozessschritte zur Herstellung der verwendeten Pouchzellen.	31
3.3	Spannung und Entlade-DV-Kurve geplottet über Kapazität einer Samsung INR18650 30Q-Zelle im Neuzustand. Die wichtigsten Peaks und Kapazitätsbereiche für die Alterungsuntersuchungen in den weiteren Kapiteln dieser Arbeit sind separat markiert und beschriftet.	37
3.4	a)–c) Darstellung, Schnittbilder und Positionen, an denen die CT-Scans ausgewertet wurden. a) Obere b) mittlere c) untere Schnittposition mit entsprechend nummerierten Messpunkten. An jeder Position wurden acht Dicken (Durchmesser der Zelle) gemessen. d) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur in-operando-Dickenmessung der untersuchten Rundzellen mit einem optischen Lichtbandmikrometer (LBM). (1) LED-Lichtquelle (2) CCD-Kamera (3) Messobjekt (hier: untersuchte zylindrische Rundzelle im Format 18650) (4) Zellhalter (5) Zellkontaktierung (Kontaktstifte) (6) Grundplatte und Montageschiene. e) Schematische Darstellung des verwendeten Dilatometers. (1) Arbeitselektrode (2) Abstandhalter und Membran (3) Messsensor (4) Gegenelektrode (hier: Lithium-Metall) (5) T-Fritte und (6) Zellgehäuse.	39
4.1	Halbzell-Delithiierungskurven für Zellen mit unterschiedlichem SiO_x -Anteil in der Anode. Jeweils gleiche Flächenbeladungen, Porositäten und verwendetes Spannungsfenster. Anoden gezykelt gegen Li/Li^+	48
4.2	Einfluss unterschiedlicher SiO_x -Anteile in der Anode auf die Lade- und Entladekurven (sowie deren Ableitungen) der Vollzellen, sowie deren jeweiligen Halbzellen, im Neuzustand nach Formierung. Die erste Zeile a)–d) zeigt dabei die Kurven für die Vollzellen, welche aus den jeweiligen Kurven der Anoden (e)–h)) und Kathoden (i)–l)) zusammengesetzt werden können. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [223].	49

4.3	First Cycle Efficiency (FCE) für die verwendeten (SiO_x -haltigen) Anoden und NMC622-Kathode. Ermittelt aus Halbzellmessungen gegen Li/Li^+ (a)) und aus Vollzellmessungen (b)). Zusätzlich in b) Anoden-Delithiierungs-Endspannung, gemessen mit Referenzelektrode. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [223].	50
4.4	Ratenfähigkeit (Rate capability) sowie Innenwiderstände der in Tabelle 3.1 vorgestellten Elektroden. Ratenfähigkeit bei a) Lithiierung und b) Delithiierung für je 3 Zyklen bei den angegebenen (De-)Lithiierungs-C-Raten. c) 0,5 s-Widerstand beim Lithieren und d) Delithieren der untersuchten Elektroden. Innenwiderstand aufgetragen über den SOC der jeweiligen Elektrode.	51
4.5	Dilatometermessungen der in Tabelle 3.1 beschriebenen Elektroden. Halbzellmessungen jeweils gegen Li/Li^+ . a) & b) Dickenänderung der untersuchten Anoden mit unterschiedlichen SiO_x -Gehalten für a) Lithiierung und b) Delithiierung. c) & d) Dickenänderung der verwendeten NMC622-Kathode für c) Delithiierung und d) Lithiierung. Aufgetragen ist jeweils die differentielle Spannung (durchgezogene Kurven) auf der linken y-Achse und die Dickenänderung in % (gestrichelte Kurven), bezogen auf den Ausgangszustand, auf der rechten y-Achse, über dem SOC der jeweiligen Elektrode. Die zugehörigen Lade- und Entladekurven sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [223].	53
4.6	DV-Kurven und Peakanalysen der untersuchten Anoden mit unterschiedlichen SiO_x -Anteilen. Erste und dritte Zeile (a)–c) & g)–h)): Differentielle Spannung alle 20 Zyklen aus C/20-Entladung (Delithiierung) aufgetragen über der entladenen Kapazität der jeweiligen Halbzellen gegen Li/Li^+ . Zweite und vierte Zeile (d)–f) & i)–j)): Alterungszustand, d. h. Graphit- und Siliziumkapazitätsmarker (Kapazitätsanteil bezogen auf den Neuzustand nach Formierung) und SOH aufgetragen über der Zyklenzahl.	55

4.7	Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen neuer bzw. formierter Anoden und Kathoden. Die linken beiden Spalten (a)–f)) zeigen Aufnahmen der Zellen, welche nur Graphit als Anoden-Aktivmaterial enthalten. Die Zelle, welche in den rechten beiden Spalten dargestellt ist (g)–l)), enthält neben Graphit einen 10 %igen Anteil an SiO_x in der Anode. Die oberste Zeile zeigt die neuen, unformierten Elektroden, die mittlere Zeile die Ergebnisse der formierten Anoden und die unterste Zeile die REM-Bilder der dazugehörigen formierten Kathoden. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [223].	56
4.8	Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der untersuchten formierten Anoden mit unterschiedlichen SiO_x -Gehalten. SiO_x -Gehalt von links nach rechts zunehmend, a)–e) Oberflächenaufnahmen der untersuchten Anoden. f)–j) Querschnitte einzelner Partikel in der Elektrode. k)–o) Querschnitte durch die komplette Anode über einen größeren Bereich.	57
4.9	DV-Kurven und Peakanalysen der in unterschiedlichen Spannungsfenstern gezykelten und gealterten Anoden mit 10 % SiO_x -Anteil. Erste und dritte Zeile (a)–c) & g)–h)): Differentielle Spannung alle 20 Zyklen aus C/20-Entladung (Delithiierung) aufgetragen über der entladenen Kapazität der jeweiligen Halbzellen gegen Li/Li^+ . Zweite und vierte Zeile (d)–f) & i)–j): Alterungszustand, d. h. Graphit- und Siliziumkapazitätsmarker (Kapazitätsanteil bezogen auf den Neuzustand nach Formierung) und SOH aufgetragen über der Zyklenzahl.	59
4.10	DV-Kurven und Peakanalyse der in unterschiedlichen Spannungsfenstern gezykelten und gealterten NMC622-Kathoden. a): Differentielle Spannung alle 20 Zyklen aus C/20-Ladung (Lithiierung) aufgetragen über der entladenen Kapazität der jeweiligen Halbzellen gegen Li/Li^+ , beispielhaft gezeigt für den Spannungsbereich 2,5–4,3 V. b): Alterungszustand, d. h. SOH, bezogen auf den Neuzustand nach Formierung, aufgetragen über der Zyklenanzahl für die jeweiligen untersuchten Spannungsbereiche. . . .	60
4.11	Innenwiderstandsanstieg nach 100 Zyklen (bezogen auf den formierten Neuzustand) der untersuchten Halbzellen, gezykelt gegen Li/Li^+ , aufgetragen über dem SOC der jeweiligen Halbzelle. a) Anoden mit unterschiedlichen SiO_x -Anteilen. b) Anoden mit 10 % SiO_x -Gehalt, gezykelt in verschiedenen Spannungsfenstern. c) NMC622-Kathoden, gezykelt in verschiedenen Spannungsfenstern.	61

4.12	Alterungseinfluss von erhöhter Leitsalzkonzentration und kleinerem a/c-Verhältnis (durch erhöhte Kathoden-Beladung) auf Vollzellen (am Beispiel von Anoden mit 10 % SiO _x) gegenüber den Standardzellen dieser Arbeit. Jeweils Kapazitätsmarker und SOH (jeweils bestimmt aus C/20-Entladung) aufgetragen über der Zyklenzahl. a) Referenz mit 1 M Leitsalzkonzentration und NMC622-Kathode. b) Leitsalzkonzentration auf 2 M erhöht. c) Kathodenbeladung (und damit a/c-Verhältnis) auf 5 mAh cm ⁻² erhöht.	62
4.13	Alterungsverlauf der unter unterschiedlichen äußeren Drücken gezykelten Pouchzellen mit verschiedenen SiO _x -Gehalten in der Anode. SOH aufgetragen über der Zyklenzahl. Ausgefüllte Rechtecke für Zellen, welche bei 0,1 MPa untersucht wurden und leere Kreise für Zellen, welche mit 0,5 MPa untersucht wurden.	65
4.14	Innenwiderstände der untersuchten Pouchzellen mit unterschiedlichen SiO _x -Gehalten in der Anode, im formierten Neuzustand. a) Zellen, welche bei 0,1 MPa äußerem Druck untersucht wurden (Rechtecke). b) Zellen, welche bei 0,5 MPa äußerem Druck untersucht wurden (Kreise).	66
4.15	Innenwiderstandsanstieg im Verhältnis zum formierten Neuzustand (Abbildung 4.14) der untersuchten Pouchzellen mit unterschiedlichem SiO _x -Gehalt, gezykelt bei unterschiedlichen äußeren Drücken. Innenwiderstand beim Entladen ausgewertet nach 0,5 s im Verhältnis zum formierten Neuzustand aufgetragen über dem SOC. Erste beiden Zeilen (a)–e)): Zellen, welche bei 0,1 MPa äußerem Druck untersucht wurden. Dritte und vierte Zeile (f)–j)): Zellen, welche bei 0,5 MPa äußerem Druck untersucht wurden. Von links nach rechts jeweils aufsteigender SiO _x -Gehalt.	67
4.16	Alterungsuntersuchungen der verwendeten Pouchzellen mit verschiedenen SiO _x -Gehalten in der Anode und NMC622-Kathoden, welche mit 0,1 MPa gezykelt wurden. a)–e) Differentielle Spannung aufgetragen über der entladenen Kapazität aus C/20-Entladung alle 50 Zyklen. Die Farbskala zeigt den SOH im dargestellten Zyklus. f) Aus den Diagrammen in a)–e) resultierende Kapazitätsmarker aufgetragen über der Zyklenzahl für Silizium-, Graphit- und Kathodenkapazität zur Bestimmung der jeweiligen Aktivmaterialalterung.	69

4.17	Alterungsuntersuchungen der verwendeten Pouchzellen mit verschiedenen SiO_x -Gehalten in der Anode und NMC622-Kathoden, welche mit 0,5 MPa gezykelt wurden. a)–e) Differentielle Spannung aufgetragen über der entladenen Kapazität aus C/20-Entladung alle 50 Zyklen. Die Farbskala zeigt den SOH im dargestellten Zyklus. f) Aus den Diagrammen in a)–e) resultierende Kapazitätsmarker aufgetragen über der Zyklenzahl für Silizium-, Graphit- und Kathodenkapazität zur Bestimmung der jeweiligen Aktivmaterialalterung.	70
4.18	Dickenänderungen der Elektroden der untersuchten Pouchzellen nach dem Formieren bzw. nach dem Zyklisieren bis ca. 80 % SOH (vgl. Abbildung 4.13) mit äußerem Druck von 0,1 MPa bzw. 0,5 MPa. Die Farbskala für die jeweiligen Elektroden richtet sich nach dem SiO_x -Anteil in der zugehörigen Anode. Aufgetragen ist die Dickenänderung im Vergleich zum Neuzustand der Elektroden (Tabelle 3.1). Pro Balken wurden Messungen von mindestens sechs Kathoden bzw. acht Anoden, d. h. min. zwei Zellen, verwendet.	72
4.19	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der unter äußerem Druck von 0,1 MPa (linke beiden Spalten) bzw. 0,5 MPa (rechte beide Spalten) verspannten und gezykelten Anoden (obere beiden Zeilen) und Kathoden (unterste Zeile) der Pouchzellen, welche als Anoden-Aktivmaterial nur Graphit enthalten. Die Zellen wurden jeweils bei einem SOH von ca. 80 % geöffnet (siehe Abbildung 4.13). a)–d) Oberflächenaufnahmen der Anode. e)–l) REM-Querschnitte der Elektroden bzw. einzelner Partikel daraus. f) & h) EDX-Flächenanalysen der Querschnitte der Anoden.	73
4.20	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der unter äußerem Druck von 0,1 MPa (linke beiden Spalten) bzw. 0,5 MPa (rechte beide Spalten) verspannten und gezykelten Anoden (obere beiden Zeilen) und Kathoden (unterste Zeile) der Pouchzellen, welche als Anoden-Aktivmaterialien Graphit und 2,5 % SiO_x enthalten. Die Zellen wurden jeweils bei einem SOH von ca. 80 % geöffnet (siehe Abbildung 4.13). a) & c) Oberflächenaufnahmen der Anode. b) & d) bzw. e)–l) REM-Querschnitte der Elektroden bzw. einzelner Partikel daraus. f) & h) EDX-Flächenanalysen der Querschnitte der Anoden.	74

4.21	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der unter äußerem Druck von 0,1 MPa (linke beiden Spalten) bzw. 0,5 MPa (rechte beide Spalten) verspannten und gezykelten Anoden (obere beiden Zeilen) und Kathoden (unterste Zeile) der Pouchzellen, welche als Anoden-Aktivmaterialien Graphit und 5 % SiO _x enthalten. Die Zellen wurden jeweils bei einem SOH von ca. 80 % geöffnet (siehe Abbildung 4.13). a) & c) Oberflächenaufnahmen der Anode. b) & d) und e) & g) REM-Querschnitte der Anoden bzw. einzelner Partikel daraus. i)–l) REM-Querschnitte der Kathoden bzw. einzelner Partikel daraus. f) & h) EDX-Flächenanalysen der Oberflächenausschnitte von a) bzw. c).	75
4.22	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der unter äußerem Druck von 0,1 MPa (linke beiden Spalten) bzw. 0,5 MPa (rechte beide Spalten) verspannten und gezykelten Anoden (obere beiden Zeilen) und Kathoden (unterste Zeile) der Pouchzellen, welche als Anoden-Aktivmaterialien Graphit und 7,5 % SiO _x enthalten. Die Zellen wurden jeweils bei einem SOH von ca. 80 % geöffnet (siehe Abbildung 4.13). a)–c) Oberflächenaufnahmen der Anoden. b)–h) REM-Querschnitte der Anoden bzw. einzelner Partikel daraus. i)–l) REM-Querschnitte der Kathoden bzw. einzelner Partikel daraus. f) & h) EDX-Flächenanalysen der Querschnitte der Anoden. j) & l) EDX-Flächenanalysen der Querschnitte der Kathoden.	77
4.23	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der unter äußerem Druck von 0,1 MPa (linke beiden Spalten) bzw. 0,5 MPa (rechte beide Spalten) verspannten und gezykelten Anoden (obere beiden Zeilen) und Kathoden (unterste Zeile) der Pouchzellen, welche als Anoden-Aktivmaterialien Graphit und 10 % SiO _x enthalten. Die Zellen wurden jeweils bei einem SOH von ca. 80 % geöffnet (siehe Abbildung 4.13). a)–d) Oberflächenaufnahmen der Anoden. e)–l) REM-Querschnitte der Elektroden bzw. einzelner Partikel daraus.	78

4.24	State of health (SOH) und entladene Energie aufgetragen über der Zyklenzahl für die vier untersuchten Rundzell-Typen mit den jeweils drei unterschiedlichen Alterungsprotokollen, d. h. untersuchten Spannungsbereichen. Die untersuchten Zellen sind jeweils in unterschiedlichen Farben und Symbolen dargestellt. Volle Symbole für AP1, leere Symbole für AP2 und halbe Symbole für die Untersuchungen mit dem Alterungsprotokoll LBM. Entladene Energie dargestellt mit erhöhter Transparenz auf der rechten y-Achse.	85
4.25	Innenwiderstand berechnet aus Strompuls nach 10 s, analog zu Gleichung 3.1 (sog. 10 s-Widerstand), aufgetragen über der Zyklenzahl für die vier untersuchten Rundzell-Typen mit den jeweils drei unterschiedlichen Alterungsprotokollen, d. h. untersuchten Spannungsbereichen. Die untersuchten Zellen jeweils in unterschiedlichen Farben und Symbolen. Volle Symbole für AP1, leere Symbole für AP2 und halbe Symbole für die Untersuchungen mit dem Alterungsprotokoll LBM.	86
4.26	DV-Analyse für die beiden Zelltypen BL und GA, gezykelt mit AP1 und AP2. a)–d) Aufgezeichnete DV-Kurve über der entladenen Kapazität für den jeweiligen Zyklus (mit C/20 im vollen Spannungsbereich). e) & f) Relevante Peak-Kapazitäten aus den über den jeweiligen Zyklus aufgetragenen Peaks der DV-Analyse (Kapazitätsmarker nach [11, 14]). a) DV-Analyse von BL mit AP1. b) DV-Analyse von GA mit AP1. c) DV-Analyse von BL mit AP2. d) DV-Analyse von GA mit AP2. e) Kapazitätsmarker für BL und GA mit AP1. f) Kapazitätsmarker für BL und GA mit AP2.	88
4.27	DV-Analyse für die beiden Zelltypen 30Q und VTC6, gezykelt mit AP1 und AP2. a)–d) Aufgezeichnete DV-Kurve über der entladenen Kapazität für den jeweiligen Zyklus (mit C/20 im vollen Spannungsbereich). e) & f) Relevante Peak-Kapazitäten aus den über den jeweiligen Zyklus aufgetragenen Peaks der DV-Analyse (Kapazitätsmarker nach [11, 14]). a) DV-Analyse von 30Q mit AP1. b) DV-Analyse von VTC6 mit AP1. c) DV-Analyse von 30Q mit AP2. d) DV-Analyse von VTC6 mit AP2. e) Kapazitätsmarker für 30Q und VTC6 mit AP1. f) Kapazitätsmarker für 30Q und VTC6 mit AP2. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33].	89

4.28	CT-Messungen von Panasonic NCR18650 BL gezykelt mit AP1 an allen drei ausgewählten Auswerte-Positionen. a)–f) Position „Oben“, h)–m) Position „Mitte“, n)–s) Position „Unten“. Je 150 Zyklen zwischen jeder Messung. Die Hauptkräfte (und deren Richtung) der Wickelverformung sind mit roten Pfeilen markiert.	92
4.29	CT-Messungen von Panasonic NCR18650 GA gezykelt mit AP1 an allen drei ausgewählten Auswerte-Positionen. a)–f) Position „Oben“, h)–m) Position „Mitte“, n)–s) Position „Unten“. Je 150 Zyklen zwischen jeder Messung. Die Hauptkräfte (und deren Richtung) der Wickelverformung sind mit roten Pfeilen markiert.	93
4.30	CT-Messungen von Samsung INR18650 30Q gezykelt mit AP1 an allen drei ausgewählten Auswerte-Positionen. a)–f) Position „Oben“, h)–m) Position „Mitte“, n)–s) Position „Unten“. Je 150 Zyklen zwischen jeder Messung. Die Hauptkräfte (und deren Richtung) der Wickelverformung sind mit roten Pfeilen markiert. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33].	93
4.31	CT-Messungen von Sony US18650 VTC6 gezykelt mit AP1 an allen drei ausgewählten Auswerte-Positionen. a)–f) Position „Oben“, h)–m) Position „Mitte“, n)–s) Position „Unten“. Je 150 Zyklen zwischen jeder Messung. Die Hauptkräfte (und deren Richtung) der Wickelverformung sind mit roten Pfeilen markiert. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33].	94
4.32	Freiraum im Wickelkern der untersuchten Zellen während der zyklischen Alterung. Volle Symbole für Zellen, welche mit AP1 gezykelt wurden (obere Reihe) und leere Symbole für Zellen, gezykelt mit AP2 (untere Reihe). Zellen jeweils durch unterschiedliche Symbole und Messposition jeweils durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet. Erste Spalte: BL, zweite Spalte: GA, dritte Spalte: 30Q und letzte Spalte: VTC6.	95
4.33	CT-Messungen von Panasonic NCR18650 BL und Panasonic NCR18650 GA gezykelt mit AP2 an allen drei ausgewählten Auswerte-Positionen. a)–d) und m)–p) Position „Oben“, e)–h) und q)–t) Position „Mitte“, i)–l) und u)–x) Position „Unten“. Je 600 Zyklen zwischen jeder Messung. Die Hauptkräfte (und deren Richtung) der Wickelverformung sind mit roten Pfeilen markiert.	96

- 4.34 CT-Messungen von Samsung INR18650 30Q und Sony US18650 VTC6 gezykelt mit AP2 an allen drei ausgewählten Auswerte-Positionen. a)–d) und m)–p) Position „Oben“, e)–h) und q)–t) Position „Mitte“, i)–l) und u)–x) Position „Unten“. Je 600 Zyklen zwischen jeder Messung. Die Hauptkräfte (und deren Richtung) der Wickelverformung sind mit roten Pfeilen markiert. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33]. 96
- 4.35 Aus CT-Bildern in Abbildung 4.28, Abbildung 4.29 und Abbildung 4.33 gemessene Dicken. a)–c) Dicken von BL mit AP1, ausgewertet alle 150 Zyklen. d)–f) Dicken von BL mit AP2 alle 600 Zyklen. g)–i) Dicken von GA mit AP1 alle 150 Zyklen. j)–l) Dicken von GA mit AP2 alle 600 Zyklen. Volle Symbole für AP1 und leere Symbole für AP2. Zyklenzahl durch unterschiedliche Farben und Zellen durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Fehlerbalken zeigen den Messauflösungsfehler des CT an. 97
- 4.36 Aus CT-Bildern in Abbildung 4.30, Abbildung 4.31 und Abbildung 4.34 gemessene Dicken. a)–c) Dicken von 30Q mit AP1 alle 150 Zyklen. d)–f) Dicken von 30Q mit AP2 alle 600 Zyklen. g)–i) Dicken von VTC6 mit AP1 alle 150 Zyklen. j)–l) Dicken von VTC6 mit AP2 alle 600 Zyklen. Volle Symbole für AP1 und leere Symbole für AP2. Zyklenzahl durch unterschiedliche Farben und Zellen durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Fehlerbalken zeigen den Messauflösungsfehler des CT an. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33]. 98
- 4.37 Aufnahmen der Oberflächen der abgerollten Elektroden der gealterten, geöffneten und zerlegten Zellen. a),c),e): Panasonic NCR18650 BL. b),d),f): Panasonic NCR18650 GA. g),i),k): Samsung INR18650 30Q. h),j),l): Sony US18650 VTC6. Das oberste Bild zeigt jeweils Zellen gealtert mit AP1, das mittlere zeigt die Zellen welche mit AP2 gealtert wurden und das unterste jeweils Zellen, gealtert mit LBM. Bilder für die Zellen 30Q und VTC6 mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33]. 101

- 4.38 Dickenmessungen mit optischem Mikrometer (an zylindrischer Rundzelle) und Dilatometer (einzelne Anode und Kathode) der Zelle vom Typ Panasonic NCR18650 BL. a) Dickenänderung für 600 Vollzyklen für BL mit dem Alterungsprotokoll LBM. b) & c) Detailansicht von Zyklus 52 für b) Laden und c) Entladen der Vollzelle. d) & e) Ein Zyklus der Anode von BL im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in d) Lithiierung und e) Delithiierung ebendieser. f) & g) Ein Zyklus der Kathode von BL im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in f) Delithiierung und g) Lithiierung ebendieser. In b)–g) ist die Dickenänderung auf der linken y-Achse aufgetragen und der Spannungsverlauf und dessen Ableitung auf der rechten y-Achse jeweils über dem SOC der Zelle bzw. der entsprechenden Elektrode. 103
- 4.39 Dickenmessungen mit optischem Mikrometer (an zylindrischer Rundzelle) und Dilatometer (einzelne Anode und Kathode) der Zelle vom Typ Panasonic NCR18650 GA. a) Dickenänderung für 600 Vollzyklen für GA mit dem Alterungsprotokoll LBM. b) & c) Detailansicht von Zyklus 52 für b) Laden und c) Entladen der Vollzelle. d) & e) Ein Zyklus der Anode von GA im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in d) Lithiierung und e) Delithiierung ebendieser. f) & g) Ein Zyklus der Kathode von GA im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in f) Delithiierung und g) Lithiierung ebendieser. In b)–g) ist die Dickenänderung auf der linken y-Achse aufgetragen und der Spannungsverlauf und dessen Ableitung auf der rechten y-Achse jeweils über dem SOC der Zelle bzw. der entsprechenden Elektrode. 105
- 4.40 Dickenmessungen mit optischem Mikrometer (an zylindrischer Rundzelle) und Dilatometer (einzelne Anode und Kathode) der Zelle vom Typ Samsung INR18650 30Q. a) Dickenänderung für 600 Vollzyklen für 30Q mit dem Alterungsprotokoll LBM. b) & c) Detailansicht von Zyklus 52 für b) Laden und c) Entladen der Vollzelle. d) & e) Ein Zyklus der Anode von 30Q im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in d) Lithiierung und e) Delithiierung ebendieser. f) & g) Ein Zyklus der Kathode von 30Q im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in f) Delithiierung und g) Lithiierung ebendieser. In b)–g) ist die Dickenänderung auf der linken y-Achse aufgetragen und der Spannungsverlauf und dessen Ableitung auf der rechten y-Achse jeweils über dem SOC der Zelle bzw. der entsprechenden Elektrode. 106

4.41	Dickenmessungen mit optischem Mikrometer (an zylindrischer Rundzelle) und Dilatometer (einzelne Anode und Kathode) der Zelle vom Typ Sony US18650 VTC6. a) Dickenänderung für 600 Vollzyklen für VTC6 mit dem Alterungsprotokoll LBM. b) & c) Detailansicht von Zyklus 52 für b) Laden und c) Entladen der Vollzelle. d) & e) Ein Zyklus der Anode von VTC6 im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in d) Lithiierung und e) Delithiierung ebendieser. f) & g) Ein Zyklus der Kathode von VTC6 im Dilatometer, jeweils aufgeteilt in f) Delithiierung und g) Lithiierung ebendieser. In b)–g) ist die Dickenänderung auf der linken y-Achse aufgetragen und der Spannungsverlauf und dessen Ableitung auf der rechten y-Achse jeweils über dem SOC der Zelle bzw. der entsprechenden Elektrode.	108
4.42	REM/EDX-Aufnahmen der Anoden der untersuchten Zellen, jeweils im Neuzustand. a)–e) Panasonic NCR18650 BL. f)–j) Panasonic NCR18650 GA. k)–o) Samsung INR18650 30Q. p)–t) Sony US18650 VTC6. a),f),k),p) REM-Querschnitt. b),g),l),q) REM-Oberflächenaufnahme. c),h),m),f) EDX-Elementmapping des Querschnitts. d),i),n),s) Vergrößerter Ausschnitt der Aktivmaterialpartikel (REM-Querschnitt). o),t) EDX-Punktanalysen einzelner Aktivmaterialpartikel.	110
4.43	REM/EDX-Aufnahmen der Anoden von Panasonic NCR18650 BL und Panasonic NCR18650 GA, jeweils im gealterten Zustand. a)–e) zeigt die gealterten Anoden von BL mit AP1 und f)–j) mit AP2. k)–o) zeigt die gealterten Anoden von GA mit AP1 und p)–t) mit AP2. a),f),k),p) REM-Querschnitt. b),g),l),q) REM-Oberflächenaufnahme. c),h),m),f) EDX-Elementmapping des Querschnitts. d),i),n),s) Vergrößerter Ausschnitt der Aktivmaterialpartikel (REM-Querschnitt). e),j),o),t) EDX-Punktanalysen einzelner Aktivmaterialpartikel.	112
4.44	REM/EDX-Aufnahmen der Anoden von Samsung INR18650 30Q und Sony US18650 VTC6, jeweils im gealterten Zustand. a)–e) zeigt die gealterten Anoden von 30Q mit AP1 und f)–j) mit AP2. k)–o) zeigt die gealterten Anoden von VTC6 mit AP1 und p)–t) mit AP2. a),f),k),p) REM-Querschnitt. b),g),l),q) REM-Oberflächenaufnahme. c),h),m),f) EDX-Elementmapping des Querschnitts. d),i),n),s) Vergrößerter Ausschnitt der Aktivmaterialpartikel (REM-Querschnitt). e),j),o),t) EDX-Punktanalysen einzelner Aktivmaterialpartikel. Abbildung mit kleinen Anpassungen und Genehmigung übernommen aus [33].	113

4.45	a) & b) Wickelpositionen, an denen die Probennahme erfolgte, am Beispiel Samsung INR18650 30Q. c) & d) Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen, gezeigt für 30Q, für Anoden (c) und Kathoden (d). Es wurden die in Tabelle A.2 und Tabelle A.3 beschriebenen Prüfpläne verwendet. Die vorgegebenen Temperaturkurven sind in roter Farbe als durchgezogene Linie dargestellt.	115
4.46	AFM-Messung an einer SiO _x -haltigen Rundzelle vom Typ Sony US18650 VTC6. Aufnahmen von der Zelle im Neuzustand und jeweils gealtert mit AP1 nach 600 und 1050 Vollzyklen. Rote Pfeile markieren auffälliges Schichtdickenwachstum.	122

Tabellenverzeichnis

3.1	Zusammensetzung und Parameter der verwendeten Elektroden. Mittelwert aus mindestens jeweils drei ein- und doppelseitig beschichteten Elektroden. Pro Elektrode jeweils mindestens sechs Messpunkte.	29
3.2	Für die Untersuchungen in Abschnitt 4.3 verwendete Rundzellen. Angaben jeweils aus den Datenblättern der Hersteller entnommen [194–197].	33
4.1	Chemisch-physikalische Analysen der Pouchzellen mit verschiedenen SiO_x -Gehalten, sowohl im Neuzustand, im formierten Zustand und nach Ende der Zyklisierung bei ca. 80 % SOH, gezykelt unter 0,1 MPa bzw. 0,5 MPa. Ergebnisse aus ICP-OES-Messungen, Silizium-Bestimmung mittels Photometrie und thermogravimetrischen Analysen, jeweils für Anoden und Kathoden.	79
4.2	FEC-Anteile im Elektrolyten nach der Alterung der untersuchten Pouchzellen mit verschiedenen SiO_x -Gehalten in der Anode bei unterschiedlichen äußeren Drücken, bestimmt mittels GC-MS. Pro Tabelleneintrag jeweils Mittelwert aus zwei Zellen.	81
4.3	Elektroden- und Elektrolytzusammensetzung sowie Gehäusedicken der untersuchten kommerziellen Rundzellen. Verschiedene untersuchte Parameter, getrennt nach Anode, Kathode und Elektrolyt. Gravimetrische Kapazitäten berechnet mit Aktivmaterialkapazitäten aus [91, 125, 228, 229].	83
4.4	Balancing zwischen Anode und Kathode der untersuchten Zellen. Berechnet mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Verfahren. Zum einen aus der Flächenbeladung mit absoluten physikalischen Messgrößen und zum anderen aus elektrochemischen Messungen.	84

4.5	Chemisch-physikalische Analysen aller Zelltypen, im Neuzustand und gezykelt für 600 Zyklen mit LBM an drei Bereichen im Zellwickel (markiert in Abbildung 4.45 a) & b) am Beispiel 30Q). Ergebnisse aus ICP-OES-Messungen, Siliziumbestimmung mittels Photometrie und thermogravimetrischen Analysen, jeweils für Anoden und Kathoden.	116
4.6	Chemisch-physikalische Analysen der Zellen vom Typ Panasonic NCR18650 BL. Ergebnisse aus ICP-OES-Messungen, Siliziumbestimmung mittels Photometrie und thermogravimetrischen Analysen. Ergebnisse der Zelle im Neuzustand verglichen mit den mit AP1 und AP2 gealterten Zellen, jeweils für Anoden und Kathoden separat. Es wurden Messungen an zwei Stellen des Zellwickels (innerer und äußerer Wickelbereich) durchgeführt.	118
4.7	Chemisch-physikalische Analysen der Zellen vom Typ Panasonic NCR18650 GA. Ergebnisse aus ICP-OES-Messungen, Siliziumbestimmung mittels Photometrie und thermogravimetrischen Analysen. Ergebnisse der Zelle im Neuzustand verglichen mit den mit AP1 und AP2 gealterten Zellen, jeweils für Anoden und Kathoden separat. Es wurden Messungen an zwei Stellen des Zellwickels (innerer und äußerer Wickelbereich) durchgeführt.	119
4.8	Chemisch-physikalische Analysen der Zellen vom Typ Samsung INR18650 30Q. Ergebnisse aus ICP-OES-Messungen, Siliziumbestimmung mittels Photometrie und thermogravimetrischen Analysen. Ergebnisse der Zelle im Neuzustand verglichen mit den mit AP1 und AP2 gealterten Zellen, jeweils für Anoden und Kathoden separat. Es wurden Messungen an zwei Stellen des Zellwickels (innerer und äußerer Wickelbereich) durchgeführt.	120
4.9	Chemisch-physikalische Analysen der Zellen vom Typ Sony US18650 VTC6. Ergebnisse aus ICP-OES-Messungen, Siliziumbestimmung mittels Photometrie und thermogravimetrischen Analysen. Ergebnisse der Zelle im Neuzustand verglichen mit den mit AP1 und AP2 gealterten Zellen, jeweils für Anoden und Kathoden separat. Es wurden Messungen an zwei Stellen des Zellwickels (innerer und äußerer Wickelbereich) durchgeführt.	121
A.1	Mischprotokoll zur Herstellung der verwendeten Anodenslurries mit dem Thinky-Speedmixer.	I
A.2	Verwendeter Prüfplan für die thermogravimetrische Analyse von Anodenproben.	II
A.3	Verwendeter Prüfplan für die thermogravimetrische Analyse von Kathodenproben.	II

A.4	Verwendeter Plan zur Elektrolytbefüllung, Evakuierung und (End-)Siegelung der hergestellten Pouchzellen.	III
A.5	Formierungsprotokoll für Vollzellen (Anode vs. Kathode) sowohl in Pouchzellen als auch Labor-Testzellen.	IV
A.6	Formierungsprotokoll für Anoden-Halbzellen (Anode vs. Li/Li ⁺) in Labor-Testzellen.	IV
A.7	Formierungsprotokoll für Kathoden-Halbzellen (Kathode vs. Li/Li ⁺) in Labor-Testzellen.	V
A.8	Aktivierungsprotokoll für Pouchzellen nach der Endsiegelung nach der Formierung und dem Entfernen der Gastasche (d. h. vor der Zyklisierung).	V
A.9	Zyklisierungsprotokoll für selbst hergestellte Pouchzellen.	VI
A.10	C/20-Zyklus für DV-Auswertungen von Pouch- und Rundzellen. Jeweils verwendet zwischen den Zyklisierungsprotokollen.	VI
A.11	Zyklisierungsprotokoll für Laborzellen im Vollzell-Setup	VII
A.12	Zyklisierungsprotokoll für Laborzellen im Halbzell-Setup (Anode)	VIII
A.13	Zyklisierungsprotokoll für Laborzellen im Halbzell-Setup (Kathode)	IX
A.14	Zyklisierungsprotokoll für kommerzielle Rundzellen (komplettes Spannungsfenster, AP1).	IX
A.15	Zyklisierungsprotokoll für kommerzielle Rundzellen (eingeschränktes Spannungsfenster, AP2)	X
A.16	RPT-Test zur Innenwiderstandsbestimmung für Anoden in Halbzell-Konfiguration (Anode vs. Li/Li ⁺) in Labor-Testzellen.	XI
A.17	RPT-Test zur Innenwiderstandsbestimmung für Kathoden in Halbzell-Konfiguration (Kathode vs. Li/Li ⁺) in Labor-Testzellen.	XII
A.18	RPT-Test zur Innenwiderstandsbestimmung für Labor-Testzellen in Vollzellen-Konfiguration.	XIII
A.19	RPT-Test zur Innenwiderstandsbestimmung für selbst hergestellte Pouchzellen.	XIV
A.20	RPT-Test zur Innenwiderstandsbestimmung für kommerzielle Rundzellen.	XV
A.21	Zyklisierungsprotokoll für Anoden in Halbzell-Konfiguration (Kathode vs. Li/Li ⁺) im Dilatometer.	XVI
A.22	Zyklisierungsprotokoll für Kathoden in Halbzell-Konfiguration (Kathode vs. Li/Li ⁺) im Dilatometer.	XVI

Abkürzungsverzeichnis

AFM	<i>engl. atomic force microscopy</i>
AP	Änderungsprotokoll
CB	<i>engl. carbon black</i>
CC	<i>engl. constant current</i>
CCD	<i>engl. charge-coupled device</i>
CE	Coulombeffizienz
CEI	<i>engl. cathode electrolyte interface</i>
CMC	Carboxymethylcellulose
CMOS	<i>engl. complementary metal-oxide-semiconductor</i>
CT	Computertomographie
CV	<i>engl. constant voltage</i>
DEC	Diethylcarbonat
DOD	<i>engl. depth of discharge</i>
DMC	Dimethylcarbonat
DMSO	<i>engl. Daejoo Metal Silicon Oxide</i>
DV	<i>engl. differential voltage</i>
DVA	<i>engl. differential voltage analysis</i>
EC	Ethylencarbonat
ECC(-REF)	<i>engl. electrochemical cell (-reference-electrode)</i>
EDX	<i>engl. energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
FCE	<i>engl. first cycle efficiency</i>
FEC	Fluorethylencarbonat
GC	Gaschromatographie
GR	Graphit
ICA	<i>engl. incremental capacity analysis</i>

ICL	<i>engl. initial capacity loss</i>
ICP	<i>engl. inductive coupled plasma</i>
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LAM	<i>engl. loss of active material</i>
LBM	Lichtbandmikrometer
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid
LCV	<i>engl. lower cut-off voltage</i>
LE	<i>engl. loss of electrolyte</i>
LED	<i>engl. light emitting diode</i>
LLI	<i>engl. loss of lithium inventory</i>
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
LM	Lösemittel
LMO	Lithium-Mangan-Oxid
LNO	Lithium-Nickel-Oxid
MS	Massenspektrometrie
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
OES	<i>engl. optical emission spectroscopy</i>
PAA	<i>engl. poly acrylic acid</i>
PC	<i>engl. personal computer</i>
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyimid
PP	Polypropylen
ppm	<i>engl. parts per million</i>
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RPT	Referenz-Power-Test
SBR	<i>engl. styrene butadiene rubber</i>
SEI	<i>engl. solid electrolyte interphase</i>
SKPM	<i>engl. scanning kelvin probe microscopy</i>
SiO_x	Siliziumoxid
SOC	<i>engl. state of charge</i>
SOH	<i>engl. state of health</i>

TGA

engl. thermogravimetric analysis

UCV

engl. upper cut-off voltage

(X)CTS

engl. cell test and formation system

Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Oberfläche
C	h^{-1}	C-Rate
d	m	Dicke
d_d	m	Durchmesser
d_{Gitter}	Å	Gitterabstand
D	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
I	A	Strom
m	kg	Masse
n	s^{-1}	Drehzahl
n	Mol	Stoffmenge
p	Pa	Druck
P	W	Leistung
Q_A	Ah m^{-2}	Flächenkapazität
Q_{Aktuell}	Ah	entnommene Kapazität
$Q_{\text{Balancing}}$	Ah	Balancing-Kapazität (DVA)
Q_{Entladen}	Ah	Entladekapazität
Q_{Graphit}	Ah	Graphit-Kapazität (DVA)
Q_{Kathode}	Ah	Kathoden-Kapazität (DVA)
Q_{Laden}	Ah	Ladekapazität
Q_m	Ah kg^{-1}	gravimetrische Kapazität
Q_N	Ah	Nennkapazität
Q_{Silizium}	Ah	Silizium-Kapazität (DVA)
Q_{Zelle}	Ah	Gesamtkapazität
$Q_{\text{Zelle, Aktuell}}$	Ah	verfügbare Kapazität
$Q_{\text{Zelle, Neu}}$	Ah	Kapazität im Neuzustand

R_{CT}	Ω	Ladungstransferwiderstand
R_i	Ω	Innenwiderstand
R_{Ohm}	Ω	Ohmscher Widerstand
R_P	Ω	Polarisationswiderstand
t	h	Zeit
T	K	Temperatur
U	V	Spannung
U_{Anode}	V	Anoden-Spannung
$U_{Kathode}$	V	Kathoden-Spannung
U_{Nenn}	V	Nennspannung
U_{Zelle}	V	Vollzellspannung
v	$m\ s^{-1}$	Geschwindigkeit
V	m^3	Volumen
$x_{wet}^{L\ddot{u}semittel}$	$kg_{L\ddot{u}semittel}\ kg_{Total}^{-1}$	L\ddot{u}semittelanteil
ΔV	V	Spannungsabfall
κ	$S\ m^{-1}$	Leitf\ddot{a}higkeit
ρ	$kg\ m^{-3}$	Dichte
ρ_A	$kg\ m^{-2}$	Fl\ddot{a}chengewicht
Φ	-	Porosit\ddot{a}t

A Anhang

A.1 Mischprotokolle

In Tabelle A.1 ist das verwendete Mischprotokoll zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Anodenslurries gezeigt. Es wurde wie in Abschnitt 3.1 ein Thinky-Speedmixer verwendet; die im Mischprotokoll gezeigten Angaben beziehen sich auf die Einstellung am verwendeten Gerät.

Tabelle A.1: Mischprotokoll zur Herstellung der verwendeten Anodenslurries mit dem Thinky-Speedmixer.

Schritt	Befehl	Zeit	Geschwindigkeit	Beschreibung
1	Mischen	1 min	500 rpm	Mehrstufiges Mischen der Feststoffe: Aufbrechen von Agglomeraten und Aggregaten
	Mischen	1 min	1000 rpm	
2	Mischen	2 min	500 rpm	Feinverteilung des Leitrußes im/um Aktivmaterial Herstellen einer Suspension frei von Agglomeraten
	Mischen	2 min	1000 rpm	
	Mischen	2 min	1500 rpm	
	Mischen	1 min	2000 rpm	
3	Mischen	2,5 min	2000 rpm	Gleichmäßiges Einrühren und Verteilen von zusätzlichem Lösemittel zur Einstellung des LM-Gehalts
4	Mischen	2 min	250 rpm	Langsames Einrühren des SBR und anschließendes Entgasen
	Mischen	3 min	500 rpm	
	Entgasen	2 min	250 rpm	
5	Mischen	1 min	500 rpm	Aufrühren und Entgasen vor jeder neuen Beschichtung
	Entgasen	1 min	400 rpm	

A.2 Messprotokolle Thermogravimetrie

In diesem Kapitel sind die Messprotokolle, d.h. die verwendeten Prozeduren für die thermogravimetrische Analyse der untersuchten Anoden und Kathoden gezeigt. Diese wurden sowohl für neue als auch gealterte Elektroden verwendet. In Tabelle A.2 ist der Prüfplan für Anodenbeschichtungen gezeigt, in Tabelle A.3 der Prüfplan für Kathodenbeschichtungen.

Tabelle A.2: Verwendeter Prüfplan für die thermogravimetrische Analyse von Anoden-Proben.

Atmosphäre	Heizrate $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Temperatur(-Bereich) $^{\circ}\text{C}$	Zeitdauer <i>min</i>	Kommentar
N ₂	10	Raumtemp. bis 110	–	
N ₂	isotherm	110	10	Bestimmung Anteil CMC
N ₂	10	110 bis 265	–	Auftrennung der einzelnen Zersetzungsstufen
N ₂	isotherm	265	15	
N ₂	10	265 bis 335	–	Bestimmung Anteil SBR
N ₂	isotherm	335	15	Auftrennung der einzelnen Zersetzungsstufen
synthetische Luft	10	335 bis 500	–	Bestimmung Anteil Pyrolyseruß und Leitfähigkeitsadditive
synthetische Luft	20	500 bis 1000	–	Bestimmung Aktivmaterialanteil
synthetische Luft	isotherm	1000	15	Definierter Endzustand für Bestimmung des Anteils der Rückstände

Tabelle A.3: Verwendeter Prüfplan für die thermogravimetrische Analyse von Kathoden-Proben.

Atmosphäre	Heizrate $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Temperatur(-Bereich) $^{\circ}\text{C}$	Zeitdauer <i>min</i>	Kommentar
N ₂	20	Raumtemp. bis 350	–	
N ₂	isotherm	350	15	
N ₂	10	350 bis 480	–	Bestimmung Anteil PVDF und Leitfähigkeitsadditive
N ₂	isotherm	265	15	Auftrennung der einzelnen Zersetzungsstufen
N ₂	10	480 bis 600	–	
N ₂	isotherm	600	10	
synthetische Luft	10	600 bis 625	–	Bestimmung Anteil Pyrolyseruß und Leitfähigkeitsadditive
synthetische Luft	isotherm	625	5	Definierter Endzustand für Bestimmung des Anteils der Rückstände

A.3 Protokoll Elektrolytbefüllung

In Tabelle A.4 ist die in dieser Arbeit verwendete Versuchsvorschrift zur Elektrolytbefüllung der Pouchzellen bzw. dem Wetting deren Elektroden gezeigt. Dieser Plan wurde sowohl für die Erstsiegelung vor Formierung der Zellen, als auch für die Endsiegelung nach Entfernen der Gastasche nach der Formierung verwendet.

Tabelle A.4: Verwendeter Plan zur Elektrolytbefüllung, Evakuierung und (End-)Siegelung der hergestellten Pouchzellen.

Schritt	Beschreibung	Parameter
1	Elektrolytzugabe	1,5 mL
2	initiales Vakuum	-350 mbar
3	Haltezeit	1 s
4	Vakuum (1. Level)	-600 mbar
5	Haltezeit	1 s
6	Vakuum (2. Level)	-50 mbar
7	Haltezeit	1 s
8	Vakuum (3. Level)	-800 mbar
9	Haltezeit	1 s
10	Vakuum (4. Level)	-50 mbar
11	Haltezeit	1 s
12	Vakuum (5. Level)	-950 mbar
13	Haltezeit	30 s
14	Siegelung	
	Siegelzeit	6 s
	Siegeltemperatur	195 °C

A.4 Formierungsprotokolle

In diesem Unterabschnitt sind die unterschiedlichen Formierungsprotokolle, welche für die Formierung der verschiedenen Zellformate bzw. Zellkonfigurationen (Halbzellen, Vollzellen) verwendet wurden, gezeigt. Zusätzlich ist in Tabelle A.8 das Aktivierungsprotokoll für Pouchzellen nach der Endsiegelung (d. h. nach der Formierung und dem Entfernen der Gastasche) gezeigt.

Tabelle A.5: Formierungsprotokoll für Vollzellen (Anode vs. Kathode) sowohl in Pouchzellen als auch Labor-Testzellen.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
Pause		$t > 8 \text{ h}$	Beginn-Pause zur Aufnahme des Elektrolyt
Laden	$I = 0,05 \text{ C}$	$U > 4,2 \text{ V}$	CC-Laden auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,05 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$	Entladen auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Laden	$I = 0,1 \text{ C}$	$U > 4,2 \text{ V}$	CC-Laden auf 100 % SOC
Laden	$U = 4,2 \text{ V}$	$I < 0,05 \text{ C}$	CV-Laden auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,1 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$	Entladen auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Laden	$I = 0,2 \text{ C}$	$U > 4,2 \text{ V}$	CC-Laden auf 100 % SOC
Laden	$U = 4,2 \text{ V}$	$I < 0,05 \text{ C}$	CV-Laden auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,2 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$	Entladen auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	End-Pause

Tabelle A.6: Formierungsprotokoll für Anoden-Halbzellen (Anode vs. Li/Li⁺) in Labor-Testzellen.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
Pause		$t > 8 \text{ h}$	Beginn-Pause zur Aufnahme des Elektrolyt
Entladen	$I = 0,05 \text{ C}$	$U < 5 \text{ mV}$	CC-Lithieren der Anode auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Laden	$I = 0,05 \text{ C}$	$U > 1,5 \text{ V}$	Delithieren der Anode auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,1 \text{ C}$	$U < 5 \text{ mV}$	CC-Lithieren der Anode auf 100 % SOC
Entladen	$U = 5 \text{ mV}$	$I > -0,05 \text{ C}$	CV-Lithieren der Anode auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Laden	$I = 0,1 \text{ C}$	$U > 1,5 \text{ V}$	Delithieren der Anode auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,2 \text{ C}$	$U < 5 \text{ mV}$	CC-Lithieren der Anode auf 100 % SOC
Entladen	$U = 5 \text{ mV}$	$I > -0,05 \text{ C}$	CV-Lithieren der Anode auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Laden	$I = 0,2 \text{ C}$	$U > 1,5 \text{ V}$	Delithieren der Anode auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	End-Pause

Tabelle A.7: Formierungsprotokoll für Kathoden-Halbzellen (Kathode vs. Li/Li⁺) in Labor-Testzellen.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
Pause		$t > 8 \text{ h}$	Beginn-Pause zur Aufnahme des Elektrolyt
Laden	$I = 0,05 \text{ C}$	$U > 4,3 \text{ V}$	CC-Delithieren der Kathode auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,05 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$	Lithieren der Kathode auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Laden	$I = 0,1 \text{ C}$	$U > 4,3 \text{ V}$	CC-Delithieren der Kathode auf 0 % SOC
Laden	$U = 4,3 \text{ V}$	$I < 0,05 \text{ C}$	CV-Delithieren der Kathode auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,1 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$	Lithieren der Kathode auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Laden	$I = 0,2 \text{ C}$	$U > 4,3 \text{ V}$	CC-Delithieren der Kathode auf 0 % SOC
Laden	$U = 4,3 \text{ V}$	$I < 0,05 \text{ C}$	CV-Delithieren der Kathode auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,2 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$	Lithieren der Kathode auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	End-Pause

Tabelle A.8: Aktivierungsprotokoll für Pouchzellen nach der Endsiegelung nach der Formierung und dem Entfernen der Gastasche (d. h. vor der Zyklisierung).

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
Pause		$t > 1 \text{ h}$	Abkühlen nach Entgasen und Versiegelung
Laden	$I = 0,1 \text{ C}$	$U > 4,2 \text{ V}$	CC-Laden auf 100 % SOC
Laden	$U = 4,2 \text{ V}$	$I < 0,05 \text{ C}$	CV-Laden auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,1 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$	Entladen auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Laden	$I = 0,5 \text{ C}$	$U > 4,2 \text{ V}$	CC-Laden auf 100 % SOC
Laden	$U = 4,2 \text{ V}$	$I < 0,05 \text{ C}$	CV-Laden auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,5 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$	Entladen auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Laden	$I = 0,1 \text{ C}$	$U > 4,2 \text{ V}$	CC-Laden auf 100 % SOC
Laden	$U = 4,2 \text{ V}$	$I < 0,05 \text{ C}$	CV-Laden auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,1 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$	Entladen auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	End-Pause

A.5 Zyklisierungsprotokolle

In diesem Abschnitt sind die in dieser Arbeit verwendeten Zyklisierungsprotokolle, aufgeteilt nach Zellformat bzw. Zellkonfiguration (Halbzellen, Vollzellen), dargestellt. Zusätzlich ist in Tabelle A.10 das Protokoll, nach welchem die Spannungskurven für die DVA-Auswertung aufgenommen wurden, gezeigt.

Tabelle A.9: Zyklisierungsprotokoll für selbst hergestellte Pouchzellen.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Beginn-Pause
Entladen	$I = 0,05 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$ $t > 25 \text{ h}$	Start-SOC-Einstellung: 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Cycle-Start			
Laden	$I = 0,3 \text{ C}$	$U > 4,2 \text{ V}$ $t > 4 \text{ h}$	CC-Laden auf 100 % SOC
Laden	$U = 4,2 \text{ V}$	$I < 0,05 \text{ C} \ \& \ t > 2 \text{ s}$ $t > 2 \text{ h}$	CV-Laden auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,3 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$ $t > 4 \text{ h}$	Entladen auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Cycle-End	Count = 25		
Pause		$t > 15 \text{ min}$	End-Pause

Tabelle A.10: C/20-Zyklus für DV-Auswertungen von Pouch- und Rundzellen. Jeweils verwendet zwischen den Zyklisierungsprotokollen.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Beginn-Pause
Entladen	$I = 0,05 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$ $t > 25 \text{ h}$	Start-SOC-Einstellung: 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Cycle-Start			
Laden	$I = 0,05 \text{ C}$	$U > 4,2 \text{ V}$ $t > 25 \text{ h}$	Laden auf 100 % SOC
Entladen	$I = 0,05 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$ $t > 25 \text{ h}$	Entladen auf 0 % SOC
Cycle-End	Count = 1		
Pause		$t > 15 \text{ min}$	End-Pause

Tabelle A.11: Zyklisierungsprotokoll für Laborzellen im Vollzell-Setup

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Beginn-Pause
Entladen	$I = 0,05 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$ $t > 5 \text{ h}$	Start-SOC-Einstellung: 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Cycle-Start			Alterungs-Zyklus inkl. DVA
Laden	$I = 0,05 \text{ C}$	$U > 4,2 \text{ V}$ $t > 25 \text{ h}$	
Entladen	$I = 0,05 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$ $t > 25 \text{ h}$	
Cycle-Start			
Laden	$I = 0,3 \text{ C}$	$U > 4,2 \text{ V}$ $t > 25 \text{ h}$	CC-Laden auf 100 % SOC
Laden	$U = 4,2 \text{ V}$	$I < 0,05 \text{ C} \ \& \ t > 2 \text{ s}$ $t > 4 \text{ h}$	CV-Laden auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,3 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$ $t > 4 \text{ h}$	Entladen auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Cycle-End	Count = 20		
Cycle-End	Count = 5		
Pause		$t > 15 \text{ min}$	End-Pause

Tabelle A.12: Zyklisierungsprotokoll für Laborzellen im Halbzell-Setup (Anode)

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Beginn-Pause
Laden	$I = 0,05 \text{ C}$	$U > 1,5 \text{ V}$ $t > 25 \text{ h}$	Start-SOC-Einstellung: 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Cycle-Start			Alterungs-Zyklus inkl. DVA
Entladen	$I = 0,05 \text{ C}$	$U < 5 \text{ mV}$ $t > 25 \text{ h}$	
Laden	$I = 0,05 \text{ C}$	$U > 1,5 \text{ V}$ $t > 25 \text{ h}$	
Cycle-Start			
Entladen	$I = 0,3 \text{ C}$	$U < 5 \text{ mV}$ $t > 4 \text{ h}$	CC-Lithieren auf 100 % SOC
Entladen	$U = 5 \text{ mV}$	$I > -0,05 \text{ C} \ \& \ t > 2 \text{ s}$ $t > 2 \text{ h}$	CV-Lithieren auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Laden	$I = 0,3 \text{ C}$	$U > 1,5 \text{ V}$ $t > 4 \text{ h}$	Delithieren auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Cycle-End	Count = 20		
Cycle-End	Count = 5		
Pause		$t > 15 \text{ min}$	End-Pause

Tabelle A.13: Zyklisierungsprotokoll für Laborzellen im Halbzell-Setup (Kathode)

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Beginn-Pause
Entladen	$I = 0,05 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$ $t > 5 \text{ h}$	Start-SOC-Einstellung: 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Cycle-Start			Alterungs-Zyklus inkl. DVA
Laden	$I = 0,05 \text{ C}$	$U > 4,3 \text{ V}$ $t > 25 \text{ h}$	
Entladen	$I = 0,05 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$ $t > 25 \text{ h}$	
Cycle-Start			
Laden	$I = 0,3 \text{ C}$	$U > 4,3 \text{ V}$ $t > 25 \text{ h}$	CC-Delithieren auf 100 % SOC
Laden	$U = 4,3 \text{ V}$	$I < 0,05 \text{ C} \ \& \ t > 2 \text{ s}$ $t > 4 \text{ h}$	CV-Delithieren auf 100 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Entladen	$I = 0,3 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$ $t > 4 \text{ h}$	Lithieren auf 0 % SOC
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Pause
Cycle-End	Count = 20		
Cycle-End	Count = 5		
Pause		$t > 15 \text{ min}$	End-Pause

Tabelle A.14: Zyklisierungsprotokoll für kommerzielle Rundzellen (komplettes Spannungsfenster, AP1).

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Beginn-Pause
Cycle-Start			
Laden	$I = 0,5 \text{ C}$	$U > 4,2 \text{ V}$ $t > 5 \text{ h}$	Laden auf 100 % SOC
Laden	$U = 4,2 \text{ V}$	$I < 0,05 \text{ C}$ $t > 2 \text{ h}$	
Entladen	$I = 1 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$ $t > 1,5 \text{ h}$	Entladen auf 0 % SOC
Cycle-End	Count = 50		
Pause		$t > 15 \text{ min}$	End-Pause

Tabelle A.15: Zyklisierungsprotokoll für kommerzielle Rundzellen (eingeschränktes Spannungsfenster, AP2)

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
Pause		$t > 15 \text{ min}$	Beginn-Pause
Cycle-Start			
Laden	$I = 0,5 \text{ C}$	$U > 4,1 \text{ V}$ $t > 5 \text{ h}$	Laden auf ~90 % SOC
Laden	$U = 4,1 \text{ V}$	$I < 0,05 \text{ C}$ $t > 2 \text{ h}$	
Entladen	$I = 1 \text{ C}$	$U < 3,1 \text{ V}$ $t > 1,5 \text{ h}$	Entladen auf ~10 % SOC
Cycle-End	Count = 50		
Pause		$t > 15 \text{ min}$	End-Pause

A.6 Innenwiderstandsbestimmung

In diesem Unterabschnitt sind die Prüfprotokolle zur Innenwiderstandsbestimmung mit Hilfe von RPT-Tests gezeigt. Je nach Zellformat und Zellkonfiguration unterscheiden sich die Protokolle in den verwendeten Strömen und in der Anzahl an Stützstellen, an welchen die Pulse durchgeführt werden.

Tabelle A.16: RPT-Test zur Innenwiderstandsbestimmung für Anoden in Halbzell-Konfiguration (Anode vs. Li/Li⁺) in Labor-Testzellen.

Label	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
LAB_1	Cycle-Start			Zyklus zur Kapazitätsbestimmung
	Entladen	I = 0,3 C U = 5 mV	I > -0,05 C	CCCV-Lithieren auf 100 % SOC
	Pause		t > 15 min	Pause
	Laden	I = 0,3 C U = 1,5 V	I < 0,05 C	Delithieren auf 0 % SOC
	Cycle-End	Count = 1		
	Pause		t = 15 min	Pause
Berechnung	Ah10SOC_dch = -(As_C[LAB_1])*0,1			Berechnung 10 % SOC-Schritt für Lithierung
Berechnung	Ah10SOC_ch = (As_C[LAB_1])*0,1			Berechnung 10 % SOC-Schritt für Delithierung
	Cycle-Start			
	Entladen	I = 0,3 C	Ah < Ah10SOC_dch U < 5 mV	SOC-Einstellung
	Pause		t > 20 min	Pause
	Entladen	I = 0,7 C	t > 10 s U < 5 mV	Lithierungs-Puls für 10 s
	Cycle-End	Count = 9	t > 20 min	Pause
	Entladen	I = 0,3 C U = 5 mV	I > -0,05 C	CCCV-Lithierung auf 100 % SOC
	Pause		t > 30 min	Pause zwischen Lithierungs- und Delithierungspulsen
	Cycle-Start			
	Laden	I = 0,3 C	Ah > Ah10SOC_ch U > 1,5 V	SOC-Einstellung
	Pause		t > 20 min	Pause
	Laden	I = 0,7 C	t > 10 s U > 1,5 V	Delithierungs-Puls für 10 s
	Cycle-End	Count = 9	t > 20 min	Pause
	Laden	I = 0,3 C	U > 1,5 V	Delithierung auf 0 % SOC

Tabelle A.17: RPT-Test zur Innenwiderstandsbestimmung für Kathoden in Halbzell-Konfiguration (Kathode vs. Li/Li⁺) in Labor-Testzellen.

Label	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
LAB_1	Cycle-Start			Zyklus zur Kapazitätsbestimmung
	Laden	I = 0,3 C U = 4,3 V	I < 0,05 C	Delithieren auf 0 % SOC
	Pause		t < 15 min	Pause
	Entladen	I = 0,3 C U = 2,5 V	I < 0,05 C	CCCV-Lithieren auf 100 % SOC
	Cycle-End	Count = 1		
	Pause		t > 15 min	Pause
Berechnung		Ah10SOC_dch = -(As_C[LAB_1])*0,1		Berechnung 10 % SOC-Schritt für Lithierung
Berechnung		Ah10SOC_ch = (As_C[LAB_1])*0,1		Berechnung 10 % SOC-Schritt für Delithierung
	Cycle-Start			
	Laden	I = 0,3 C	Ah > Ah10SOC_ch U > 4,3 V	SOC-Einstellung
	Pause		t > 20 min	Pause
	Laden	I = 0,7 C	t > 10 s U > 4,3 V	Delithierungs-Puls für 10 s
	Pause		t > 20 min	Pause
	Cycle-End	Count = 9		
	Laden	I = 0,3 C U = 4,3 V	I < 0,05 C	Delithierung auf 0 % SOC
	Pause		t > 30 min	Pause zwischen Delithierungs- und Lithierungspulsen
	Cycle-Start			
	Entladen	I = 0,3 C	Ah < Ah10SOC_dch U < 2,5 V	SOC-Einstellung
	Pause		t > 20 min	Pause
	Entladen	I = 0,7 C	t > 10 s U < 2,5 V	Lithierungs-Puls für 10 s
	Pause		t > 20 min	Pause
	Cycle-End	Count = 9		
	Entladen	I = 0,3 C	U < 2,5 V	Lithieren auf 100 % SOC

Tabelle A.18: RPT-Test zur Innenwiderstandsbestimmung für Labor-Testzellen in Vollzellen-Konfiguration.

Label	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
LAB_1	Cycle-Start			Zyklus zur Kapazitätsbestimmung
	Laden	I = 0,3 C U = 4,2 V	I < 0,05 C	Laden auf 100% SOC
	Pause		t < 15 min	Pause
	Entladen	I = 0,3 C U = 2,5 V	I > -0,05 C	Entladen auf 0% SOC
	Cycle-End	Count=1		
	Pause		t > 15 min	Pause
Berechnung	Ah10SOC_dch=-(As_C[LAB_1])*0,1			Berechnung 10% SOC-Schritt für das Laden
Berechnung	Ah10SOC_ch=(As_C[LAB_1])*0,1			Berechnung 10% SOC-Schritt für das Entladen
	Cycle-Start			
	Laden	I = 0,3 C	Ah > Ah10SOC_ch U > 4,2 V	SOC-Einstellung
	Pause		t > 20 min	Pause
	Laden	I = 0,7 C	t > 10 s U > 4,2 V	Lade-Puls für 10 s
	Pause		t > 20 min	Pause
	Cycle-End	Count = 9		
	Laden	I = 0,3 C U = 4,2 V	I < 0,05 C	Laden auf 100% SOC
	Pause		t > 30 min	Pause zwischen Lade- und Entladepulsen
	Cycle-Start			
	Entladen	I = 0,3 C	Ah < Ah10SOC_dch U < 2,5 V	SOC-Einstellung
	Pause		t > 20 min	Pause
	Entladen	I = 0,7 C	t > 10 s U < 2,5 V	Entlade-Puls für 10 s
	Pause		t > 20 min	Pause
	Cycle-End	Count = 9		
	Entladen	I = 0,3 C	U < 2,5 V	Entladen auf 0% SOC

Tabelle A.19: RPT-Test zur Innenwiderstandsbestimmung für selbst hergestellte Pouchzellen.

Label	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
IST_KAPA	Cycle-Start			Zyklus zur Kapazitätsbestimmung
	Laden	$I = 0,3\text{ C}$	$U > 4,2\text{ V}$	CC-Laden auf 100% SOC
	Laden	$U = 4,2\text{ V}$	$I < 0,05\text{ C}$	CV-Laden auf 100% SOC
	Pause		$t > 15\text{ min}$	Pause
	Entladen	$I = 0,3\text{ C}$	$U < 2,5\text{ V}$	Entladen auf 0% SOC
	Cycle-End	Count = 1		
	Pause		$t > 15\text{ min}$	Pause
	Berechnung	$IST_KAPA_10 = \text{intneg}([IST_KAPA]; I) * 10 / 100$		Berechnung 10% SOC der IST-Kapa [Ah]
	Berechnung	$IST_KAPA_m10 = -1 * \text{intneg}([IST_KAPA]; I) * 10 / 100$		Berechnung 10% SOC der IST-Kapa [Ah] (negativ)
	Laden	$I = 0,3\text{ C}$	$U > 4,2\text{ V}$	CC-Laden auf 100% SOC
	Laden	$U = 4,2\text{ V}$	$I < 0,05\text{ C}$	CV-Laden auf 100% SOC
	Set	Ah-Set = 0 Ah		Ah-Zähler nullen
	Entladen	$I = 1,5\text{ C}$	$t > 30\text{ s}$	1,5 C-Entladepuls für 30 s bei 100% SOC
		$U = 2,5\text{ V}$	$U < 2,5\text{ V}$	
		$I_{pos} = 0\text{ C}$		
	Pause		$t > 1\text{ min}$	Pause
	Laden	$I = 0,3\text{ C}$	Ah-Set > IST_KAPA_10	SOC-Anpassung auf 90%
		$U = 4,2\text{ V}$	$t > 120\text{ min}$	-> Laden falls unter 90% SOC
		$I_{min} = 0\text{ C}$	$U > 4,2\text{ V}$	
Entladen	$I = 0,3\text{ C}$	Ah-Set < IST_KAPA_10	SOC-Anpassung auf 90%	
	$U = 2,5\text{ V}$	$t > 120\text{ min}$	-> Entladen falls über 90% SOC	
	$I_{pos} = 0\text{ C}$	$U < 2,5\text{ V}$		
Set	Ah-Set = 0 Ah			
Pause		$t > 1\text{ h}$	Pause	
Cycle-Start				Entladepulse
Entladen	$I = 1,5\text{ C}$	$t > 30\text{ s}$	$U < 2,5\text{ V}$	1,5 C-Entladepulse für 30 s alle 10% SOC
	$U = 2,5\text{ V}$	$U < 2,5\text{ V}$		
	$I_{pos} = 0\text{ C}$			
Pause		$t > 1\text{ min}$		Pause
Laden	$I = 0,3\text{ C}$	Ah-Set > IST_KAPA_10		SOC-Anpassung auf nächsten SOC
	$U = 4,2\text{ V}$	$t > 120\text{ min}$	$U > 4,2\text{ V}$	-> Laden falls unter entsprechendem SOC
	$I_{min} = 0\text{ C}$	$U > 4,2\text{ V}$		
Entladen	$I = 0,3\text{ C}$	Ah-Set < IST_KAPA_10		SOC-Anpassung auf nächsten SOC
	$U = 2,5\text{ V}$	$t > 120\text{ min}$	$U < 2,5\text{ V}$	-> Entladen falls über entsprechendem SOC
	$I_{pos} = 0\text{ C}$	$U < 2,5\text{ V}$		
Set	Ah-Set = 0 Ah			Ah-Zähler nullen
Pause		$t > 1\text{ h}$		Pause zwischen Pulsen
Cycle-End	Count = 9			
Entladen	$I = 0,05\text{ C}$		$U < 2,5\text{ V}$	Entladen auf 0% SOC
	$I_{pos} = 0\text{ C}$		$t > 10\text{ h}$	
Pause			$t > 1\text{ min}$	Pause
Set	Ah-Set = 0 Ah			Ah-Zähler nullen
Cycle-Start				
Laden	$I = 1\text{ C}$	$t > 30\text{ s}$	$U < 4,2\text{ V}$	1 C-Ladepuls für 30 s alle 10% SOC
	$U = 4,2\text{ V}$	$U < 4,2\text{ V}$		
	$I_{min} = 0\text{ C}$			
Pause		$t > 5\text{ min}$		Pause
Discharge	$I = 0,3\text{ C}$	Ah-Set < IST_KAPA_m10		SOC-Anpassung auf nächsten SOC
	$U = 2,5\text{ V}$	$t > 120\text{ min}$	$U < 2,5\text{ V}$	-> Entladen falls über entsprechendem SOC
	$I_{pos} = 0\text{ C}$	$U < 2,5\text{ V}$		
Laden	$I = 0,3\text{ C}$	Ah-Set > IST_KAPA_m10		SOC-Anpassung auf nächsten SOC
	$U = 4,2\text{ V}$	$t > 120\text{ min}$	$U > 4,2\text{ V}$	-> Laden falls unter entsprechendem SOC
	$I_{min} = 0\text{ C}$	$U > 4,2\text{ V}$		
Set	Ah-Set = 0 Ah			Ah-Zähler nullen
Pause		$t > 1\text{ h}$		Pause
Cycle-End	Count = 10			

Tabelle A.20: RPT-Test zur Innenwiderstandsbestimmung für kommerzielle Rundzellen.

Label	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
	Cycle-Start			Zyklus zur Kapazitätsbestimmung
	Entladen	$I = 1\text{ C}$ $I_{\text{pos}} = 0\text{ C}$	$U < 2,5\text{ V}$ $t > 80\text{ min}$	Entladen auf 0% SOC
	Pause		$t > 5\text{ min}$	Pause
	Laden	$I = 0,3\text{ C}$ $U = 4,2\text{ V}$ $I_{\text{min}} = 0\text{ C}$	$U > 4,2\text{ V}$ $t > 400\text{ min}$	Laden auf 100% SOC
	Pause		$t > 5\text{ min}$	Pause
	Cycle-End	Count = 2		
IST_KAPA	Entladen	$I = 1\text{ C}$ $I_{\text{pos}} = 0\text{ C}$	$U < 2,5\text{ V}$ $t > 80\text{ min}$	Entladen auf 0% SOC
	Berechnung	$IST_KAPA_15 = \text{intneg}([IST_KAPA]; I) * 15 / 100$		Berechnung 15% SOC der IST-Kapa [Ah]
	Berechnung	$IST_KAPA_m15 = -1 * \text{intneg}([IST_KAPA]; I) * 15 / 100$		Berechnung 15% SOC der IST-Kapa [Ah] (negativ)
	Berechnung	$IST_KAPA_20 = \text{intneg}([IST_KAPA]; I) / 5$		Berechnung 20% SOC der IST-Kapa [Ah]
	Berechnung	$IST_KAPA_m20 = -1 * \text{intneg}([IST_KAPA]; I) / 5$		Berechnung 20% SOC der IST-Kapa [Ah] (negativ)
	Pause		$t > 5\text{ min}$	Pause
	Laden	$I = 0,3\text{ C}$ $U = 4,2\text{ V}$ $I_{\text{min}} = 0\text{ C}$	$U > 4,2\text{ V}$ $t > 400\text{ min}$	Laden auf 100% SOC
	Set	Ah-Set = 0 Ah		Ah-Zähler nullen
	Pause		$t > 1\text{ h}$	Pause
	Entladen	$I = 3\text{ C}$ $U = 2,5\text{ V}$ $I_{\text{pos}} = 0\text{ C}$	$t > 30\text{ s}$ $U < 2,5\text{ V}$	3 C-Entladepuls für 30 s bei 100% SOC
	Pause		$t > 1\text{ min}$	Pause
	Laden	$I = 0,3\text{ C}$ $U = 4,2\text{ V}$ $I_{\text{min}} = 0\text{ C}$	Ah-Set > IST_KAPA_20 $t > 80\text{ min}$ $U > 4,2\text{ V}$	SOC-Anpassung auf 80 % -> Laden falls unter 80% SOC
	Entladen	$I = 1\text{ C}$ $U = 2,5\text{ V}$ $I_{\text{pos}} = 0\text{ C}$	Ah-Set < IST_KAPA_20 $t > 30\text{ min}$ $U < 2,5\text{ V}$	SOC-Anpassung auf 80 % -> Entladen falls über 80% SOC
	Set	Ah-Set = 0 Ah		
	Pause		$t > 1\text{ h}$	Pause
	Cycle-Start			Entladepulse bei 80%, 65%, 50%, 35% SOC
	Entladen	$I = 3\text{ C}$ $U = 2,5\text{ V}$ $I_{\text{pos}} = 0\text{ C}$	$t > 30\text{ s}$ $U < 2,5\text{ V}$	3 C-Entladepulse für 30 s beim jeweiligen SOC
	Pause		$t > 1\text{ min}$	Pause
	Laden	$I = 0,3\text{ C}$ $U = 4,2\text{ V}$ $I_{\text{min}} = 0\text{ C}$	Ah-Set > IST_KAPA_15 $t > 60\text{ min}$ $U > 4,2\text{ V}$	SOC-Anpassung auf nächsten SOC -> Laden falls unter entsprechendem SOC
	Entladen	$I = 1\text{ C}$ $U = 2,5\text{ V}$ $I_{\text{pos}} = 0\text{ C}$	Ah-Set < IST_KAPA_15 $t > 20\text{ min}$ $U < 2,5\text{ V}$	SOC-Anpassung auf nächsten SOC -> Entladen falls über entsprechendem SOC
	Set	Ah-Set = 0 Ah		Ah-Zähler nullen
	Pause		$t > 1\text{ h}$	Pause zwischen Pulsen
	Cycle-End	Count = 4		
	Entladen	$I = 3\text{ C}$ $U = 2,5\text{ V}$ $I_{\text{pos}} = 0\text{ C}$	$t > 30\text{ s}$ $U < 2,5\text{ V}$	3 C-Entladepuls für 30 s bei 20% SOC
	Pause		$t > 1\text{ min}$	Pause
	Entladen	$I = 1\text{ C}$ $I_{\text{pos}} = 0\text{ C}$	$U < 2,5\text{ V}$ $t > 30\text{ min}$	Entladen auf 0% SOC
	Pause		$t > 5\text{ min}$	Pause
	Laden	$I = 0,3\text{ C}$ $U = 4,2\text{ V}$ $I_{\text{min}} = 0\text{ C}$	Ah-Set > 0 $t > 80\text{ min}$ $U > 4,2\text{ V}$	SOC-Anpassung auf 20 %
	Set	Ah-Set = 0 Ah		Ah-Zähler nullen
	Cycle-Start			Ladepulse bei 20%, 35%, 50%, 65%, 80% SOC
	Laden	$I = 1,5\text{ C}$ $U = 4,2\text{ V}$ $I_{\text{min}} = 0\text{ C}$	$t > 30\text{ s}$ $U > 4,2\text{ V}$	1 C-Ladepuls für 30 s beim jeweiligen SOC
	Pause		$t > 15\text{ min}$	Pause
	Entladen	$I = 1\text{ C}$ $U = 2,5\text{ V}$ $I_{\text{pos}} = 0\text{ C}$	Ah-Set < IST_KAPA_m15 $t > 20\text{ min}$ $U < 2,5\text{ V}$	SOC-Anpassung auf nächsten SOC -> Entladen falls über entsprechendem SOC
	Laden	$I = 0,3\text{ C}$ $U = 4,2\text{ V}$ $I_{\text{min}} = 0\text{ C}$	Ah-Set > IST_KAPA_m15 $t > 60\text{ min}$ $U > 4,2\text{ V}$	SOC-Anpassung auf nächsten SOC -> Laden falls unter entsprechendem SOC
	Set	Ah-Set = 0 Ah		Ah-Zähler nullen
	Pause		$t > 1\text{ h}$	Pause
	Cycle-End	Count = 5		
	Laden	$I = 1,5\text{ C}$ $U = 4,2\text{ V}$ $I_{\text{min}} = 0\text{ C}$	$t > 30\text{ s}$ $U > 4,2\text{ V}$	1,5 C-Ladepuls für 30 s bei 95% SOC
	Pause		$t > 1\text{ h}$	Pause

A.7 Dilatometer-Protokolle

Für die Untersuchung der Dickenänderung mit Hilfe des in Abschnitt 3.4 vorgestellten Dilatometers wurden spezielle Zyklisierungsprotokolle verwendet, welche im Folgenden gezeigt sind. Diese unterscheiden sich vor allem in der langen Pause vor Messbeginn (zur Stabilisierung des Messsensor-Signals und der gleichmäßigen Verteilung des Elektrolyten in der dicken Fritte des Dilatometers) und in der langsameren (De-)Lithierungsgeschwindigkeit.

Tabelle A.21: Zyklisierungsprotokoll für Anoden in Halbzell-Konfiguration (Kathode vs. Li/Li⁺) im Dilatometer.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
Pause		$t > 12 \text{ h}$	Stabilisierung des Messsensor-Signals gleichmäßige Verteilung des Elektrolyten
Cycle-Start			
Entladen	$I = 0,025 \text{ C}$	$U < 5 \text{ mV}$	CC-Lithierung auf 100 % SOC
Entladen	$U = 5 \text{ mV}$	$I > -0,02 \text{ C}$	CV-Lithierung auf 100 % SOC
Laden	$I = 0,025 \text{ C}$	$U > 1,5 \text{ V}$	CC-Delithierung auf 100 % SOC
Laden	$U = 1,5 \text{ V}$	$I < 0,02 \text{ C}$	CV-Delithierung auf 100 % SOC
Cycle-End	Count = 4		
Pause		$t > 15 \text{ min}$	End-Pause

Tabelle A.22: Zyklisierungsprotokoll für Kathoden in Halbzell-Konfiguration (Kathode vs. Li/Li⁺) im Dilatometer.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Beschreibung
Pause		$t > 12 \text{ h}$	Stabilisierung des Messsensor-Signals & gleichmäßige Verteilung des Elektrolyten
Cycle-Start			
Laden	$I = 0,025 \text{ C}$	$U > 4,3 \text{ V}$	CC-Delithierung auf 0 % SOC
Laden	$U = 4,3 \text{ V}$	$I < 0,02 \text{ C}$	CV-Delithierung auf 0 % SOC
Entladen	$I = 0,025 \text{ C}$	$U < 2,5 \text{ V}$	CC-Lithierung auf 100 % SOC
Entladen	$U = 2,5 \text{ V}$	$I < 0,02 \text{ C}$	CV-Lithierung auf 100 % SOC
Cycle-End	Count = 4		
Pause		$t > 15 \text{ min}$	End-Pause

B Zeitschriftenartikel

BAZLEN, S.*; HEUGEL, P.*; VON KESSEL, O.; COMMERELL, W.; TÜBKE, J.

"Influence of charging protocols on the charging capability and aging of lithium-ion cells with silicon-containing anodes." In: *Journal of Energy Storage* 49 (2022), 104044. DOI: 10.1016/j.est.2022.104044.

* Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zur dieser Veröffentlichung beigetragen. Geteilte Erstautorenschaft.

PEGEL, H.*; VON KESSEL, O.*; HEUGEL, P.*; DEICH, T.; TÜBKE, J.; BIRKE, K.; SAUER, D.

"Volume and thickness change of NMC811|SiO_x-graphite large-format lithium-ion cells: from pouch cell to active material level." In: *Journal of Power Sources* 537 (2022), 231443. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231443.

* Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zur dieser Veröffentlichung beigetragen. Geteilte Erstautorenschaft.

HEUGEL, P.; MÄRKLE, W.; DEICH, T.; VON KESSEL, O.; TÜBKE, J.

"Thickness change and jelly roll deformation and its impact on the aging and lifetime of commercial 18650 cylindrical Li-ion cells with silicon containing anodes and nickel-rich cathodes." In: *Journal of Energy Storage* 53 (2022), 105101. DOI: 10.1016/j.est.2022.105101.

VON KESSEL, O.; HOEHL, T.; HEUGEL, P.; BRAUCHLE, F.; VRANKOVIC, D.; BIRKE, K.

"Electrochemical-Mechanical Parameterization and Modeling of Expansion, Pressure, and Porosity Evolution in NMC811|SiO_x-Graphite Lithium-Ion Cells." In: *Journal of The Electrochemical Society*, 9 (2023), 090534. DOI: 10.1149/1945-7111/ace1aa.

HEUGEL, P.*; PETIT, J.*; KLEIN, F.; TÜBKE, J.

"Investigation of the Influence of Silicon Oxide Content on Electrolyte Degradation, Gas Evolution, and Thickness Change in Silicon Oxide/Graphite Composite Anodes for Li-Ion Cells Using Operando Techniques." In: *Batteries* 9.9 (2023), 449. DOI: 10.3390/batteries9090449.

* Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zur dieser Veröffentlichung beigetragen. Geteilte Erstautorenschaft.