

Swelling-Verhalten von Lithium Ionen Zellen und zerstörungsfreie Detektion des Swelling-Phänomens

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Erla Karitas Pétursdóttir

1. Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg
2. Referent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann
Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2025

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Professor Helmut Ehrenberg, für die Möglichkeit zur Promotion sowie für die hervorragende fachliche Betreuung und die wertvollen wissenschaftlichen Impulse während der gesamten Bearbeitungszeit. Ebenso danke ich Herrn Professor Olaf Deutschmann für die Übernahme des Korreferats und seine konstruktiven Anmerkungen.

Für die kontinuierliche Unterstützung, die zahlreichen fachlichen Diskussionen und das hilfreiche Feedback möchte ich meinem Mentor Dr.-Ing. Markus Kohlhuber herzlich danken. Meiner Gruppenleiterin Dr. Barbara Rödl danke ich für die Ermöglichung der Promotion sowie für ihre Unterstützung. Den Kolleginnen und Kollegen der Gruppe Betriebseigenschaften Hochvoltspeicher & Laden gilt mein Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die kollegiale Zusammenarbeit und die wertvollen Gespräche. Ebenso danke ich den Mitarbeitenden am Prüfstand sowie allen Studierenden, deren Arbeiten ich betreuen durfte, für ihre Unterstützung.

Für die gute Zusammenarbeit und den kollegialen Austausch möchte ich zudem meinen Kollegen Julian Knorr, Johannes Brehm und Thomas Harather danken.

Mein tief empfundener Dank gilt meinen Eltern, die mich während meiner gesamten Schul- und Studienzeit unterstützt und mir stets ermöglicht haben, meinen eigenen Weg zu gehen. Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für ihren Rückhalt und die vielen Momente des Ausgleichs in all den Jahren.

Abschließend möchte ich von Herzen meinem Mann Hörður Nikulásson und unserem Sohn Helgi Pétur danken. Sie haben mich in dieser teils anstrengenden Zeit mit Geduld und Liebe begleitet, mich motiviert und mir immer den nötigen Rückhalt gegeben.

München, im Januar 2026

Erla Karitas Pétursdóttir

Kurzfassung

Ein bekanntes Alterungsphänomen von Lithium-Ionen-Zellen ist das sogenannte Swelling, bei dem es zu Verformungen der äußeren und inneren Zellgeometrie kommt. Diese Verformungen resultieren aus verschiedenen elektrochemischen und physikalischen Mechanismen und führen zu Degradationseffekten wie Kapazitätsverlust und erhöhtem Innenwiderstand. Zudem stellen die durch Swelling verursachten mechanischen Kräfte eine Herausforderung für die strukturelle Integrität von Zellmodulen dar.

In dieser Arbeit wurden die Swelling-Kräfte von Lithium-Ionen-Zellen auf zwei Ebenen – Zell- und Modulebene – untersucht und zerstörungsfrei detektiert. Dabei kamen verschiedene Messmethoden zum Einsatz, darunter elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), Dehnmessstreifen (DMS) und Druckmessfolien (DMF). Auf Zellebene wurden die Ausdehnungen über der gesamten Lebensdauer unter verschiedenen Randbedingungen, Temperaturen und Vorspannkräften erfasst. Hierfür wurde ein spezifischer Testaufbau entwickelt. Auf Modulebene wurden sowohl gealterte Module, Dauerrückläufer, hinsichtlich ihres Swelling-Verhaltens nachträglich analysiert als auch ein Modul, mit unterschiedlicher Messtechnik, aufgebaut, um das Verhalten unter Betriebsbedingungen zu untersuchen. Zusätzlich wurde geprüft, inwiefern ein auf Zellebene erstelltes Modell zur Vorhersage der Swelling-Kräfte auf Modulebene angewandt werden kann.

Die Ergebnisse zeigen, dass Temperatur, Vorspannkraft und Alterungsprozesse das Swelling-Verhalten signifikant beeinflussen. Durch datengetriebene Modellierung konnte die irreversible Zell-Ausdehnung auf Basis zerstörungsfreier Methoden (SoH, EIS, Temperaturmessungen) erfolgreich vorhergesagt werden. Zudem wurde ein Zusammenhang auf Modulebene zwischen EIS, SoH und irreversibler Ausdehnung hergestellt, der durch nachträgliche Messungen an Dauerrückläufern bestätigt wurde. Die über die Lebensdauer des Messmoduls durchgeführten DMS-Messungen lieferten valide Ergebnisse, die sich mit den an den Dauerrückläufern gewonnenen Messdaten deckten. Die Druckmessfolien zeigten eine inhomogene Druckverteilung innerhalb des Moduls, ermöglichten jedoch keine direkte Bestimmung der Swelling-Kräfte. Das auf Zellebene entwickelte Modell konnte die Swelling-Kräfte auf Modulebene erfassen, und ein Vergleich mit einer eingebauten Kraftmessdose bestätigte die Validität des Modells.

Insgesamt konnte die Swelling-Kraft sowohl zerstörungsfrei als auch im Betrieb auf verschiedenen Ebenen analysiert werden. Durch präzise mechanische und elektrochemische Untersuchungen auf Zellebene gelang es, eine belastbare Vorhersage der Swelling-Effekte auf Modulebene zu ermöglichen.

Abstract

A well-known aging phenomenon in lithium-ion cells is swelling, which causes deformations of both the external and internal cell geometry. These deformations result from various electrochemical and physical mechanisms, leading to degradation effects such as capacity loss and increased internal resistance. Additionally, the mechanical forces induced by swelling pose a challenge to the structural integrity of cell modules.

In this study, the swelling forces in lithium-ion cells were investigated and non-destructively detected at both the cell and module levels. Various measurement techniques were employed, including electrochemical impedance spectroscopy (EIS), strain gauges (DMS), and pressure mapping films (DMF). At the cell level, expansion was monitored throughout the entire lifecycle under different boundary conditions, temperatures, and preloads. For this purpose, a dedicated test setup was developed. At the module level, both aged modules were analyzed for swelling behavior retrospectively, and a dedicated test module was built to examine swelling under operational conditions. Additionally, the study assessed whether a model developed at the cell level could be used to predict swelling forces at the module level.

The findings indicate that temperature, preloading force, and aging processes exert a substantial influence on the swelling behavior. Utilizing data-driven modeling methodologies, the irreversible cell expansion could be successfully predicted based on non-destructive methods (SoH, EIS, temperature measurements). Furthermore, a correlation was identified at the module level between EIS, SoH, and irreversible expansion, a finding that was validated through subsequent measurements on aged modules. The strain gauge measurements conducted over the lifetime of the test module provided valid results that were consistent with the measurement data obtained from the aged modules. However, the pressure mapping films revealed an inhomogeneous pressure distribution within the module, precluding a direct determination of swelling forces. The model developed at the cell level was capable of detecting swelling forces at the module level, and a comparison with an integrated force measurement cell confirmed the model's validity.

Overall, swelling forces were successfully analyzed both non-destructively and under operational conditions at different levels. By conducting precise mechanical and electrochemical investigations at the cell level, a reliable prediction of swelling effects at the module level was achieved.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	i
Abstract.....	iii
Inhaltsverzeichnis.....	v
Abbildungsverzeichnis.....	vii
Tabellenverzeichnis.....	xv
Abkürzungsverzeichnis	xvii
Symbolverzeichnis.....	xix
1 Einleitung.....	1
1.1 Ausgangssituation.....	1
1.2 Zielsetzung.....	1
1.3 Struktur der Arbeit.....	2
2 Allgemeine Grundlagen.....	5
2.1 Lithium-Ionen-Zellen	5
2.1.1 Kenngrößen und Definitionen	5
2.1.2 Aufbau und Funktionsweise	8
2.1.3 Materialien in Lithium-Ionen-Zellen.....	10
2.1.4 Volumenänderung einer Lithium-Ionen-Zelle.....	13
2.1.5 Geometrischer Aufbau von der Zelle bis zum Modul	17
2.1.6 Messmethoden der Volumenänderungen auf Zell- und Modulebene.....	18
2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	20
2.2.1 Definition der Impedanz.....	20
2.2.2 Graphische Darstellung	22
2.2.3 Equivalent Circuits Modell (ECM)	23
2.2.4 Distribution of Relaxation Times (DRT).....	25
3 Experimentelle Untersuchungen	27
3.1 Basisinformation der Zelle	27
3.2 Experimentelle Untersuchung auf Zellebene.....	28
3.2.1 Testaufbau	28
3.2.2 Testablauf.....	30
3.3 Experimentelle Untersuchungen auf Modulebene.....	33
3.3.1 Modulaufbau	33
3.3.2 Testablauf.....	40
4 Ergebnisse und Diskussion der Zell- und Modulversuche.....	43
4.1 Zellversuche.....	43
4.1.1 Grundcharakterisierung der Zelle.....	43
4.1.2 Zyklische Alterung	47

4.1.3	Kalendarische Alterung	58
4.1.4	Gemischte Alterung	62
4.1.5	Vergleich der unterschiedlichen Alterungsmethoden	66
4.2	Modulversuche	67
4.2.1	Dauerrückläufer	68
4.2.2	Modulalterung mit diverser Swelling-Messtechnik	78
5	Datengetriebene Modellierung zur Prognose der Swelling-Kraft	101
5.1	Modellierung der Ausdehnung auf Zellebene	102
5.1.1	Datenvorbereitung	102
5.1.2	Modellaufbau und Funktionsweise	104
5.1.3	Ergebnisse des Ausdehnungsvorhersagemodells	106
5.2	Erstellung des mechanischen Modells	110
5.2.1	Statische Federkonstante	111
5.2.2	Nichtlineare Federkonstante	113
5.3	Validierung des Vorhersagemodells auf Modulebene	118
6	Zusammenfassung und Ausblick	124
	Literaturverzeichnis	127

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Aufbau und Struktur der Arbeit.	3
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung vom Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle während des Entladens. Die einzelnen Schritte während des Ablaufs sind durch die Nummern gekennzeichnet.	9
Abbildung 2.2: Potentialverlauf des Graphits, wobei die Zellspannung gegen Lithiierungsgrad aufgetragen ist. Oben sind die Stages schematisch dargestellt [34], [35].	11
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der mögliche Volumenänderung durch Lithium-Plating nach [103].	16
Abbildung 2.4: Verschiedene Bauformen von Lithium-Ionen-Zellen: zylindrisch, prismatisch und Pouch-Zelle (nach [110]).	18
Abbildung 2.5: Aufbau von Zelle bis zur BEV.	18
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer EIS-Messung von Stromsignal in Blau und Spannungssignal in rot.	21
Abbildung 2.7: Exemplarische, simulierte EIS-Daten in a) Nyquist-Diagramm, wo der Realteil auf der x-Achse und der negative Imaginärteil der Impedanz auf der y-Achse aufgetragen ist. Die Magnitude $ Z $ und Phase ϕ sind in grau für ein Datenpunkt (10 Hz) dargestellt. Zur Veranschaulichung der allgemeinen Abhängigkeit von der Frequenz sind 5 Datenpunkte hervorgehoben. b) Bode-Diagrammen wo auf die x-Achse die logarithmische Frequenz und auf die y-Achse die Magnitude bzw. Phasenverschiebung aufgetragen wird.	23
Abbildung 3.1: a) und b) Computertomografische Querschnittsbilder prismatischer Zellen, die (1) die horizontal ausgerichtete einzelne Jelly Roll (grün hervorgehoben), (2) den Separatorüberhang an den beiden offenen Seiten der Jelly Roll zeigen, (3) die Anoden-Stromabnehmerlasche (braun hervorgehoben), (4) die Kathoden-Stromabnehmerlasche (grau hervorgehoben), (5) die Lücke in der Mitte der Jelly-Rolle (rot hervorgehoben). (c) Bild der Kathodenstromkollektorseite der Jelly Roll (nach Entfernung der Stromkollektorlasche), das den hervorstehenden Separator zeigt.	28
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Prüfplans auf Zellebene.	29
Abbildung 3.3: Dilatometeraufbau. 1) Zelle, 2) bewegliche Platten, 3) feste Platten, 4) Federpaket, 5) Wegsensor und 6) Kraftmessdose (KMD).	29
Abbildung 3.4: Stromverlauf bei dem Entladeratentest, wobei die Raten C/3, C/5, 1C und 2C bei unterschiedlichen Verpresskräften untersucht wurden.	31
Abbildung 3.5: Spannungsverlauf bei der Wiederholeinheit bei der zyklischen Alterung.	33

Abbildung 3.6: Schematische Darstellung eines Zellmoduls a) Draufsicht und b) Seitenansicht.	34
Abbildung 3.7: a) Schematische Darstellung eines DMS und b) insgesamt fünf angebrachte DMS auf einem Zuganker.	34
Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Verteilung und Position den DMS auf drei Modulen.....	36
Abbildung 3.9: Ergebnisse der Simulation der mechanischen Spannungen im Zuganker bei einer herrschenden Kraft der Druckplatten von 24 kN. a) Farbliche Darstellung der mechanischen Spannungsverteilung, wobei jeder schwarze Punkt als DMS angenommen werden kann. b) Verlauf der mechanischen Spannung im Zuganker über die Schicht.	36
Abbildung 3.10: Aufbau und Durchführung der EIS-Messung an Dauerrückläufermodulen, a) 3-D-PE Teil, b) Federkontakte, c) beweglicher Teil, um die Kontaktierung und Durchführung der Messung zu gewährleisten und d) das aufgebaute Messsystem an einem Modul angeschlossen.....	37
Abbildung 3.11: Kontaktierung für die EIS-Messung über ein Kontaktierungsstempel.	37
Abbildung 3.12: Darstellung der a) Sonderdruckplatte, b) beweglicher Platte die zwischen Zellen und Kraftmessdose platziert ist und c) die Kraftmessdose.	38
Abbildung 3.13: a) Funktionsprinzip der Druckmessfolie und b) Tischaufbau des Messsystems.	39
Abbildung 3.14: Schematische Darstellung von der Positionierung der DMS. Dabei wurden 11 DMS auf den linken Zuganker, zwei auf den rechten Zuganker und ein DMS auf die normale Druckplatte appliziert. Gegenüber der normalen Druckplatte befindet sich eine Sonderdruckplatte und Kraftmessdose (KMD).	39
Abbildung 3.15: Aufrüstung des Moduls, a) DMS, b) Topansicht und c) vollständig aufrüstete Modul in der Klimakammer.	40
Abbildung 3.16: Schematische Darstellung von dem Stromverlauf, I , über Testzeit, t , wobei das Modul durch eine CC-CV geladen und entladen wird.	41
Abbildung 3.17: Schematischer Stromverlauf beim Pulsleistungstest, welcher Entladepuls, Ausgleichpuls und Ladepuls beinhaltet.	41
Abbildung 3.18: Schematischer Stromverlauf während der Zyklisierung, wobei dieser Ablauf fünfmal wiederholt wird, bevor die Zwischenprüfungen durchgeführt werden konnten.	42
Abbildung 4.1: Einfluss der Vorspannkraft auf die Kapazität. Dargestellt jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung.	44
Abbildung 4.2: Zellspannung bei zwei unterschiedlichen Vorspannkraften, 2 kN durchgezogen und 10 kN gestrichelt, in Abhängigkeit der geladenen bzw. entladenen Kapazität.	45

Abbildung 4.3: Ratentest der Zelle bei zwei unterschiedlichen Vorspannkraften, 2 kN durchgezogen und 10 kN gestrichelt. In schwarz Entladerate von C/3, in blau C/2, in rot 1C und in grün 2C.	45
Abbildung 4.4: Temperatursensitivität des EIS-Spektrums der Zelle bei BoL und 50% SoC bei konstanter Vorspannkraft.....	46
Abbildung 4.5: SoC-Sensitivität des EIS-Spektrums, sowie Einfluss von der Vorspannkraft. In schwarz 2 kN, in blau 5 kN und 10 kN in rot, während die SoC 10 % kreisförmig und SoC 100 % als Diamanten aufgetragen sind.	47
Abbildung 4.6: Verlauf und mit Standardabweichungen des SoH für alle untersuchten Vorspannkraften bei Umgebungstemperaturen von a) 5 °C, b) 25 °C und c) 45 °C, basierend auf den Werten der je drei Zellen bei jeder Vorspannkraft. Die Kapazität der Zellen wurde bei 25 °C bestimmt, um sie mit anderen Werten vergleichen zu können.....	48
Abbildung 4.7: Vorspannkraft über die Zyklen für die gesamte Testzeit. Die Vorspannkraft wurde mit einer minimalen Änderung bei drei verschiedenen Kräften konstant gehalten.	49
Abbildung 4.8: a) Die Dilatationsmessungen für die ersten fünf Zyklen, bei Zellen die bei 5 °C zyklisiert wurden, und b) Temperaturabhängigkeit der Zelldilatation bei Zellen mit einer Vorspannkraft von 2 kN.	50
Abbildung 4.9: Verlauf und Standardabweichung der irreversiblen Ausdehnung für alle betrachteten Vorspannkraften bei einer Umgebungstemperatur von a) 5 °C, b) 25 °C und c) 45 °C, basierend auf den Werten der drei unterschiedlichen Zellen bei jeder Vorspannkraft. Die Kapazität wurde aus Vergleichsgründen bei 25 °C bestimmt.	51
Abbildung 4.10: CT-Aufnahmen von sieben untersuchten Zellen. In a) sind die 2 kN (oben) und 10 kN (unten) welche bei 25°C zyklisiert wurden, in b) die 2 kN (oben) und 10 kN (unten) bei 5°C und c) die 2 kN (oben) und 10 kN (unten) bei 45°C. Abbildung d) zeigt eine BoL Referenzzelle..	53
Abbildung 4.11: Vorrichtung des Druckmessgeräts. In gelb ist eine der untersuchten Zellen dargestellt.	53
Abbildung 4.12: Nyquist-Diagramm für die drei Vorspannkraften bei BoL.	55
Abbildung 4.13: Verteilung der Relaxationszeiten für die drei Vorspannkraften bei BoL.....	56
Abbildung 4.14: Normalisierte Werte von Real- und Imaginärteil des Impedanzspektrums mit der DRT-Methode.	56
Abbildung 4.15: Verlauf und Standardabweichung des Polarisationswiderstands im Verhältnis zu BoL bei zyklischen Umgebungstemperaturen von a) 5 °C, b) 25 °C und c) 45 °C, basierend auf den Werten der drei verschiedenen Zellen bei jeder untersuchten Vorspannkraft.	57
Abbildung 4.16: Verlauf und Standardabweichung des ohmschen Widerstands im Verhältnis zu BoL bei zyklischen Umgebungstemperaturen von a) 5 °C,	

b) 25 °C und c) 45 °C, basierend auf den Werten der drei verschiedenen Zellen bei jeder untersuchten Vorspannkraft.....	58
Abbildung 4.17: Verlauf und Standardabweichungen des SoH für alle untersuchten Vorspannkraften der kalendarischen Alterung. Die Lagerung erfolgte bei 60°C und 100 % SoC.....	59
Abbildung 4.18: Verlauf und Standardabweichung der irreversiblen Ausdehnung für alle betrachteten Vorspannkraften bei der kalendarischen Alterung, wobei die Zellen bei 100 % SoC und 60°C gelagert wurden. In schwarz aufgetragen sind die mit 2 kN, in blau mit 5 kN und in rot mit 10 kN vorgespannten Zellen.....	60
Abbildung 4.19: Verlauf und Standardabweichung der Polarisationswiderstand für alle betrachteten Vorspannkraften bei der kalendarischen Alterung, wobei die Zellen bei 100 % SoC und 60°C gelagert wurden. In schwarz aufgetragen ist die mit 2 kN, in blau mit 5 kN und in rot mit 10 kN vorgespannten Zellen.....	61
Abbildung 4.20: Verlauf und Standardabweichung des ohmschen Widerstands für alle betrachteten Vorspannkraften bei der kalendarischen Alterung, wobei die Zellen bei 100 % SoC und 60°C gelagert wurden. In schwarz aufgetragen sind die mit 2 kN vorgespannten Zellen, in blau mit 5 kN und in rot mit 10 kN.	62
Abbildung 4.21: Verlauf der SoH bei der gemischten Alterung, wobei die Zellen abwechselnd zyklisiert und gelagert wurden. In schwarz sind der Mittelwert und die Standardabweichung der mit 2 kN vorgespannten Zellen, in blau mit 5 kN und in rot mit 10 kN aufgetragen.	63
Abbildung 4.22: Verlauf der irreversiblen Ausdehnung bei der gemischten Alterung, wobei die Zellen abwechselnd zyklisiert und gelagert wurden. In schwarz sind der Mittelwert und Standardabweichung der 2 kN Zellen, in blau 5 kN und in rot 10 kN aufgetragen.	64
Abbildung 4.23: Verlauf und Standardabweichung der Polarisationswiderstand für alle betrachteten Vorspannkraften bei gemischter Alterung, wobei die Zellen abwechselnd zyklisiert und bei 100 % SoC und 60°C wurden. In schwarz aufgetragen ist die 2 kN vorgespannten Zellen, in blau 5 kN vorgespannten Zelle und in rot 10 kN Zellen.	65
Abbildung 4.24: Verlauf und Standardabweichung des ohmschen Widerstands für alle betrachteten Vorspannkraften bei gemischter Alterung, wobei die Zellen abwechselnd zyklisiert und bei 100 % SoC und 60°C gelagert wurden. In schwarz aufgetragen ist die 2 kN vorgespannten Zellen, in blau 5 kN vorgespannten Zelle und in rot 10 kN Zellen.	66
Abbildung 4.25: Die SoH-Werte der logischen Zellen innerhalb der drei Module dargestellt, welche durch rote Kästchen voneinander getrennt sind.....	69
Abbildung 4.26: Ergebnisse der EIS-Messung bei einem SoC. In a) Nyquist Darstellung der neun logischen Zellen. In b) Rohdaten und DRT Fit beispielsweise für Zelle 9. In c) Verteilung der Relaxationszeiten (DRT).	70

Abbildung 4.27: Polarisationswiderstände, welche mittels DRT bestimmt wurden, für drei SoC. In blau SoC 40 % in orange SoC 70 % und in gelb SoC 90 %. In a) sind die Polarisationswiderstände für die logische Zellen in Modul 4, in b) Modul 8 und c) Modul 9.....	71
Abbildung 4.28: Verlauf der ohmschen Widerstände, welche mittels DRT bestimmt wurden, für drei SoC. In blau SoC 40 % in orange SoC 70 % und in gelb SoC 90 %. In a) sind die ohmschen Widerstände für die logische Zellen in Modul 4, in b) Modul 8 und c) Modul 9.	71
Abbildung 4.29: Verlauf des DMS-Signals (blau), während der Zyklisierung und in schwarz der Stromverlauf von insgesamt vier Zyklen.	72
Abbildung 4.30: Ergebnisse der DMS-Messungen an den Dauerrückläufermodulen Modul 4 in schwarz, Modul 8 in Blau und Modul 9 in rot dargestellt. Die grüne Kurve zeigt die simulierte mechanische Spannung im Zuganker.....	73
Abbildung 4.31: Der betrachtete Bereich bei der DMS-Auswertung, wobei ein Zyklus jeweils bei 100 % SoC und 0 % SoC.	73
Abbildung 4.32: Schematische Darstellung der Messpositionen der der Messung der resultierenden Ausdehnung der logischen Zellen.....	74
Abbildung 4.33: Ergebnisse der Ausdehnungsmessungen der logischen Zellen, welche am fünf Messpunkten durchgeführt wurde.....	75
Abbildung 4.34: Gesamtdarstellung der SoH (in rot), Polarisationswiderstand (in blau) und die irreversible Expansion (in schwarz) der logischen Zellen von insgesamt drei Modulen.	76
Abbildung 4.35: Korrelationsanalyse nach Pearson [177] zwischen den Variablen Kapazität, irreversibel Expansion und Polarisationswiderstands der Zellen aus Dauerrückläufermodulen. In a) Korrelation zwischen Polarisationswiderstand und Kapazität, in b) zwischen irreversibler Expansion bzw. Dicke und Kapazität und c) Polarisationswiderstand und Dicke.	77
Abbildung 4.36: SoH-Verlauf des Moduls bei der zyklischen Alterung.	79
Abbildung 4.37: SoH-Verlauf der logischen Zellen im Modul bei der zyklischen Alterung.....	79
Abbildung 4.38: Maximum (in rot) und Minimum (in blau) der gemessenen Temperatur während eines Zyklisierungsblocks von 50 Zyklen, wobei auf jede logische Zelle bis auf die Zelle 7 ein Temperatursensor auf dem Minuspol mitgemessen hat.....	80
Abbildung 4.39: Verlauf der R_{PLT} bezogen auf BoL über Zyklen für das Gesamt-Modul.	81
Abbildung 4.40: Verlauf der R_{PLT} bezogen auf BoL über Zyklen für jede logische Zelle im Modul.	82
Abbildung 4.41: Zeitlicher Verlauf der Verpresskraft während der Montage des Moduls.....	83

Abbildung 4.42: Kraft- und Stromverlauf der ersten Zyklen des Moduls. In blau ist der Strom und in schwarz die Kraft aufgetragen.	83
Abbildung 4.43: Verlauf der maximalen und minimalen Kraft der Kraftmessdose über die Lebensdauer des Moduls. Maximum (in schwarz) und Minimum (in blau) Kraft jeweils während einem Zyklisierungsblock von 50 Zyklen.	84
Abbildung 4.44: Nyquist-Darstellung von zwei logischen Zellen, Zelle 4 in schwarz und Zelle 9 in blau. Aufgetragen sind drei Stützstellen, kreisförmig BoL, nach 650 Zyklen dreieckig und mit rechteckig am EoL.....	85
Abbildung 4.45: Verlauf des Polarisationswiderstands bezogen auf BoL über Zyklen aufgetragen für sämtliche Zellen des Moduls.....	86
Abbildung 4.46: Verlauf des ohmschen Widerstands bezogen auf BoL über Zyklen aufgetragen für sämtliche Zellen des Moduls.....	87
Abbildung 4.47: Verlauf der DMS 1 (in blau) und DMS 13 (in schwarz) welche sich an der Schweißnaht zwischen Druckplatte und Zuganker befindet. Kreise stellen das DMS-Signal beim vollentladenen Modul und die Dreiecke beim vollgeladenen Modul.	88
Abbildung 4.48: a) Stromverlauf bei einer Kapazitätsüberprüfung. Eingekreist sind die zwei betrachteten Datenpunkte bei der Auswertung, einmal ein vollgeladenes Modul und ein vollentladenes Modul. b) Schematische Darstellung der Positionen der insgesamt 14 DMS.....	88
Abbildung 4.49: Verlauf von drei DMS, wobei die lokal gemessene mechanische Spannung am Zuganker über Zyklen aufgetragen ist. Dabei ist das vollgeladene Modul in blau und das vollentladene Modul in schwarz.	89
Abbildung 4.50: Korrelationsanalyse und linearer Zusammenhang zwischen der mittels DMS gemessenen mechanischen Spannung, und der mittels Kraftmessdose ermittelten Kraft.....	90
Abbildung 4.51: Verlauf der mechanischen Spannung entlang dem Zuganker an paar Stützstellen. Das BoL ist schwarz aufgetragen, in blau nach 350 Zyklen, in rot nach 750 Zyklen, in grün nach 950 Zyklen und in orange das EoL. Das untere Bild zeigt die Position der DMS innerhalb des Moduls.	91
Abbildung 4.52: Vergleich der Simulation der mechanischen Spannung im Zuganker (in Grün) am EoL gegenüber der gemessenen mechanischen Spannung (in Orange) über EoL im Modul. Darüber hinaus sind die mechanischen Spannungen, welche nachträglich bestimmt wurden in rot, schwarz und blau aufgetragen.	92
Abbildung 4.53: Schematische Darstellung der Positionierung der Druckmessfolien (DMF).....	93
Abbildung 4.54: Plausibilisierungs- und Funktionalitätstest der Druckmessfolien nach der Montage des Moduls.	94

Abbildung 4.55: Untersuchung wegen Auswahl und Festlegung der Referenzspannung.	95
Abbildung 4.56: Druckverteilung innerhalb des Moduls von BoL bis 1050 Zyklen, jeweils bei einem vollgeladenen Modul. Für jede Zwischenprüfung sind 10 Folien abgebildet. Die Darstellung erfolgt als Einheitslos, wobei dunkelblau den Wert 0 und Rot das Maximum darstellt.	96
Abbildung 4.57: Druckverteilung innerhalb des Moduls von BoL bis 1050 Zyklen, jeweils bei einem vollentladenen Modul. Für jede Zwischenprüfung sind 10 Folien abgebildet. Die Darstellung erfolgt als Einheitslos, wobei dunkelblau den Wert 0 und Rot das Maximum darstellt.	98
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung vom Aufbau der Modellierung der Swelling Kraft. Auf Zellebene wird ein Vorhersagemodell für die irreversible Ausdehnung erstellt. Die gestrichelten Linien stellen den Prozess auf Modulebene dar, wobei die irreversible Ausdehnung mittels dem auf Zellebene entwickelten Vorhersagemodell ermittelt werden. Die Ergebnisse dieses Prozesses können mit der Kraftmessdose verglichen werden.	101
Abbildung 5.2: Darstellung der linearen Zusammenhänge zwischen Alterung (SoH), Polarisationswiderstands, irr. Ausdehnung und Temperatur auf Zellebene.	102
Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des elektrochemischen Modellbildungsprozesses. Ausgehend von dem verfügbaren Datensatz wurden diese getrennt voneinander trainiert und schließlich evaluiert.	105
Abbildung 5.4: Fließbild zur Erstellung und Bewertung der Modelle auf Zellebene. .	106
Abbildung 5.5: Die Validierungsergebnisse des GPR-Modells bei SoC 40 %. In blau sind die Rohdaten und in gelb die Validierungsdaten dargestellt.	107
Abbildung 5.6: Visualisierung der Testergebnisse von dem GPR-Modell in orange und SVM-Modell in gelb. Die Rohdaten sind in Blau dargestellt. In a) für SoC 10 %, b) für SoC 40% und c) für SoC 70 %.....	108
Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des mechanischen Modells auf Modulebene.	110
Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Bestimmung der Federkonstante.....	112
Abbildung 5.9: Gauß-Verteilung der ermittelten Federkontanten der zwei Messmethoden. In blau mittels Sensors gemessen und in orange mittels Schiebemesser.	113
Abbildung 5.10: Schematische Darstellung eines mechanischen Modells, mit einer nichtlinearen Federkonstante.....	114
Abbildung 5.11: Die Ergebnisse der Konfusionsmatrix des Bagged-Tree-Modells zur Vorhersage der Kraftstufe. Dabei ist PPV (e. Positive Predictive Value) der positive Vorhersagewert und FDR (e. False Discovery Rate) die	

Falsch-Entdeckungs-Rate, die angibt, wie viele der als positiv klassifizierten Ergebnisse tatsächlich falsch sind.	116
Abbildung 5.12: Verlauf der ausgerechneten Federkonstante unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich Temperatur und SoC.....	117
Abbildung 5.13: Schematische Darstellung des mechanischen Modells, welches auf nicht linearen Federkonstanten basiert, um die Swelling-Kraft auf Modulebene zu prognostizieren.....	118
Abbildung 5.14: Vergleich zwischen gemessener und vorhergesagter Kraft, mittels statischer Federkonstante, in Abhängigkeit der Zyklenanzahl für verschiedene Ladezustände a) SoC 10 %, b) SoC 40 % und c) SoC 70 %.....	120
Abbildung 5.15: Vergleich zwischen gemessener und vorhergesagter Kraft, mittels nicht linearer Federkonstante, in Abhängigkeit der Zyklenanzahl für verschiedene Ladezustände: a) SoC 10 %, b) SoC 40 % und c) SoC 70 %.....	121
Abbildung 5.16: Vergleich zwischen gemessener und vorhergesagter Kraft, mittels statischer Federkonstante, in Abhängigkeit der Zyklenanzahl bis EoL für a) SoC 10 %, b) SoC 40 % und c) SoC 70 %.....	122
Abbildung 5.17: Vergleich zwischen gemessener und vorhergesagter Kraft, mittels nicht linearer Federkonstante, in Abhängigkeit der Zyklenanzahl bis EoL für a) SoC 10 %, b) SoC 40 % und c) SoC 70 %.....	122

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Auflistung relevanter, reversibler und irreversibler Swelling-Mechanismen [62], [63], [64], [65].	13
Tabelle 3.1: Auflistung der Basisinformation der angewandten Zelle.....	27
Tabelle 4.1: Ergebnisse des internalen Drucks der Zellen unter Vorspannung.	54
Tabelle 5.1: Übersicht der verfügbaren und erfassten Daten auf Zellebene nach der Datenverarbeitung.	103
Tabelle 5.2: Ergebnisse der Evaluierung für die zwei unterschiedlichen Modelltypen mittels proportionaler RMSE.	109
Tabelle 5.3: Ergebnisse der Evaluierung für die zwei unterschiedlichen Modelltypen mittels R^2	109
Tabelle 5.4: Ermittelte Federkonstanten mittels den zwei verschiedenen Messmethoden, manuelle und sensorbasierte Messung.	112
Tabelle 5.5: Genauigkeit der Validierung und Ergebnisse der nicht trainierten Testdaten der zwei untersuchten Klassifikationsmodelle.	115
Tabelle 5.6: Numerische Ergebnisse der Modellgüte bis 850 Zyklen für unterschiedliche Federkonstanten.	121
Tabelle 5.7: Numerische Ergebnisse der Modellgüte bis EoL für unterschiedliche Federkonstanten.....	123

Abkürzungsverzeichnis

BEV	Battery Electric Vehicle
BMS	Battery Management System
CC	Constant Current
CE	Coulombic Efficiency
CV	Constant Voltage
CEI	Cathode Electrolyte Interphase
CT	Computertomographie
DMS	Dehnmessstreifen
DMF	Druckmessfolie
DoD	Depth of Discharge
DRT	Distribution of Relaxation Times
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ECM	Equivalent Circuit Model
EoL	End of Life
GPR	Gauß-Prozess-Regression
JR	Jelly Roll
KMD	Kraftmessdose
LFP	Lithium-Eisenphosphat
LCO	Lithium-Kobaltoxid
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
ML	Maschine Learning
NCA	Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
NLF	Nicht lineare Federkonstante
NMC	Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid

OCV	Open Circuit Voltage (Leerlaufspannung)
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PHEV	Plug-in-Hybrid-Vehicle
PLT	Pulsleistungstest
PPV	Positive Predictive Value
RMSE	Root Mean Square Error
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SF	Statische Federkonstante
SoC	State of Charge
SoH	State of Health
SOC	State of Charge
SVM	Support Vector Machine

Symbolverzeichnis

B	Brückenfaktor
c	Federkonstante
E	Energieinhalt
E_{modul}	Elastizitätsmodul
F	Kraft
f	Frequenz
h	Höhe
I	Stromstärke
k	K-Faktor
l	Länge
Δl	Längenänderung
M	Übergangsmetall
p	Druck
R	Elektrischer Widerstand
R_{Ohm}	Ohmscher Widerstand
R_{Pol}	Polarisationswiderstand
T	Temperatur
t	Zeit
U	Spannung
U_{m}	Spannung Dehnmessstreifen
U_{OCV}	Leerlaufspannung
U_{Ref}	Referenzspannung
U_{S}	Speisespannung
Z	Komplexe Impedanz

Z_{Re}	Realteil der Impedanz
Z_{Im}	Imaginärteil der Impedanz
Q	Kapazität
Q_{N}	Nennkapazität
Q_{BoL}	Kapazität zu Beginn of Life
Q_{max}	Maximale Kapazität
Q_{x}	Kapazität nach x Zyklen
ϕ	Phasenverschiebung
σ	Mechanische Spannung
τ	Zeitkonstante
ω	Kreisfrequenz
γ	Zeitkonstantenverteilung
$g(\gamma)$	Gewichtsfunktion

1 Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Die Speicherung elektrischer Energie hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Die Energiewende und der Klimawandel erhöhen die Nachfrage nach alternativen Antriebs- und Speichertechnologien, um die CO₂-Emissionen zu reduzieren. Die begrenzte Verfügbarkeit fossiler Brennstoffe, ihre hohen Preise und die Unsicherheit in den ölproduzierenden Ländern verstärken weltweit die Suche nach Alternativen [1], [2]. Um die CO₂-Emissionen zu reduzieren, werden in der Automobilindustrie Verbrennungsmotoren durch Plug-In-Hybrid-Elektrofahrzeuge (PHEV) und rein elektrische Fahrzeuge (BEV) ersetzt. Der CO₂-Fußabdruck von Elektrofahrzeugen ist im Vergleich zu Verbrennungsmotoren deutlich geringer. Dieser Fußabdruck stellt den CO₂-Ausstoß von der Herstellung über den Betrieb bis zur Entsorgung dar [3], [4], [5], [6], [7], [8]. Der Durchbruch der Elektromobilität hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie beispielsweise der Steigerung der Energiedichte und der Erhöhung der Reichweite. Zusätzlich sind auch die Kosten, die Schnellladefähigkeit sowie die Sicherheit und Zuverlässigkeit der Zellen ausschlaggebend. Die Lebensdauer und Zuverlässigkeit von Zellen sind zentrale Voraussetzungen. Daher müssen sie in allen Betriebszuständen und unter allen Umweltbedingungen gründlich untersucht und abgesichert werden. Die Zusammensetzung der verwendeten Materialien spielt eine wichtige Rolle bei der Zellalterung. Daher ist es wichtig, genaue Kenntnisse über die Mechanismen zu haben, die diese beeinflussen. Diese Mechanismen hängen stark von der Bauform, den Komponenten und der Zellchemie ab [9], [10], [11].

Im Rahmen der Elektromobilität werden häufig mehrere Zellen in Modulen verbaut. Dabei werden die Zellen in Reihe geschaltet, um eine höhere Spannung zu erreichen, und parallel, um eine höhere Kapazität der Module zu erreichen. Die Zellen und Module müssen so ausgelegt werden, dass sie über die gesamte Lebensdauer die höchsten Sicherheitsanforderungen erfüllen können. Während der Montage werden prismatische bzw. pouch Zellen gestapelt und zusammengepresst, um sie über einen Modulrahmen geometrisch zu fixieren. Volumenänderungen in einer Lithium-Ionen-Zelle sind sowohl reversibel als auch irreversibel. Beim Laden dehnen sich die Zellen im Modul reversibel aus, wodurch die Kraft im Modul erhöht wird und der Modulrahmen unter Spannung steht [12], [13], [14]. Eine irreversible Expansion aufgrund von Alterung führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Modulkraft [15], was zu einer Erhöhung der Druckkraft auf und zwischen den Zellen führen kann. Dieser Kraftanstieg beeinflusst sowohl die Leistung als auch die Alterung der Zelle [14], [16], [17], [18].

1.2 Zielsetzung

Um Erkenntnisse über das Swelling-Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen im Laufe ihrer Lebensdauer zu gewinnen, werden Lebensdaueruntersuchungen mit unterschiedlichen Messmethoden durchgeführt. Hierbei werden Zellen unter verschiedenen Umgebungsbedingungen auf

Prüfständen getestet. Die Zellen werden stark belastet, beispielsweise mit hohen Strömen oder werden besonders belastenden Umgebungsbedingungen wie hohen und niedrigen Temperaturen ausgesetzt, um die Alterung der Zellen zu beschleunigen. Zwei gängige Methoden zur Alterung sind die zyklische und die kalendarische Alterung. Bei der kalendarischen Alterung werden Zellen für eine bestimmte Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen und Betriebszuständen gelagert, um die Kapazitätsreduzierung zu verfolgen. Bei der zyklischen Alterung wird die Kapazitätsabnahme während des Betriebs beobachtet [19]. Die Bestimmung der Swelling-Effekte, die durch Alterungsmechanismen verursacht werden, ist nicht trivial und insbesondere nicht auf Modulebene, wobei diese überwiegend zerstörend erfolgt. Die vorliegende Arbeit versucht, einen Beitrag zum Verständnis des komplexen Swelling-Verhaltens auf Zell- und Modulebene zu leisten.

Das Ziel dieser Dissertation ist das Swelling-Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen zu untersuchen. Dabei wird eine Analyse auf Zellebene durchgeführt ebenso wie eine Betrachtung auf Modulebene. Im Rahmen der Untersuchung werden die Auswirkungen verschiedener Randbedingungen wie Temperatur und Druck auf das Verhalten der Zellen analysiert. Zudem wird die Auswirkung auf die Alterung bewertet. Auf Modulebene werden unterschiedliche Messmethoden verwendet und bewertet. Basierend auf den Daten, die auf Zellebene gewonnen werden, wird zudem ein Modell entwickelt, das die Swelling-Kraft auf Modulebene detektieren bzw. vorhersagen kann.

Im Rahmen der Untersuchungen werden gealterte Module mit unbekannter Historie (Dauerrückläufer), Einzelzellversuche sowie Modulversuche durchgeführt. Dabei kommen unterschiedliche Messmethoden zum Einsatz, sowohl zerstörungsfreie als auch zerstörende. Zu den zerstörungsfreien Messmethoden gehören unter anderem die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und die CT-Analyse. Darüber hinaus werden Dehnmessstreifen (DMS) und Druckmessfolien (Pressure-Mapping, DMF) verwendet, um das Swelling-Verhalten darzustellen. Letztere können ebenfalls als zerstörungsfreie Messmethoden betrachtet werden. Des Weiteren werden zerstörende Methoden wie das Auseinanderbauen von Modulen und das Öffnen von Zellen für Post-Mortem-Analysen und Gasdruckanalysen angewendet. Das Modell zielt darauf ab, zerstörungsfreie Messung und das Swelling-Verhalten zu verknüpfen. Im Rahmen dessen erfolgt eine Verknüpfung mechanischer und elektrochemischer Informationen mit dem Ziel der Bestimmung des Swelling-Verhaltens.

1.3 Struktur der Arbeit

Die Struktur der vorliegenden Arbeit wird in der Abbildung 1.1 in einer schematischen Darstellung präsentiert. Das zweite Kapitel dient der Darlegung der theoretischen Grundlagen von Lithium-Ionen-Zellen. Es wird auf die Funktionsweise, den Aufbau sowie die häufig eingesetzten Materialien eingegangen. Des Weiteren werden bekannte Volumenänderungen sowie Alterungsmechanismen erörtert und gängige Messmethoden zur Bestimmung der Volumenänderung auf Zell- und Modulebene vorgestellt. Des Weiteren werden die Grundlagen der zerstörungsfreien Messmethode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie erörtert. In den Kapiteln 3 erfolgt eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus sowie des Testablaufs der experimentellen Versuche an Einzelzellen und Modulen. In Kapitel 4 wird auf die separate Präsentation der Ergebnisse der Einzelzell- und Modulversuche eingegangen. In Kapitel 5 erfolgt eine datengetriebene Modellierung des Swelling-Verhaltens. Die Ergebnisse der Versuche auf Zellebene dienen der Detektion

und Bestimmung der Swelling-Kraft auf Modulebene. Die vorliegende Arbeit wird durch eine Zusammenfassung sowie einen Ausblick abgeschlossen.

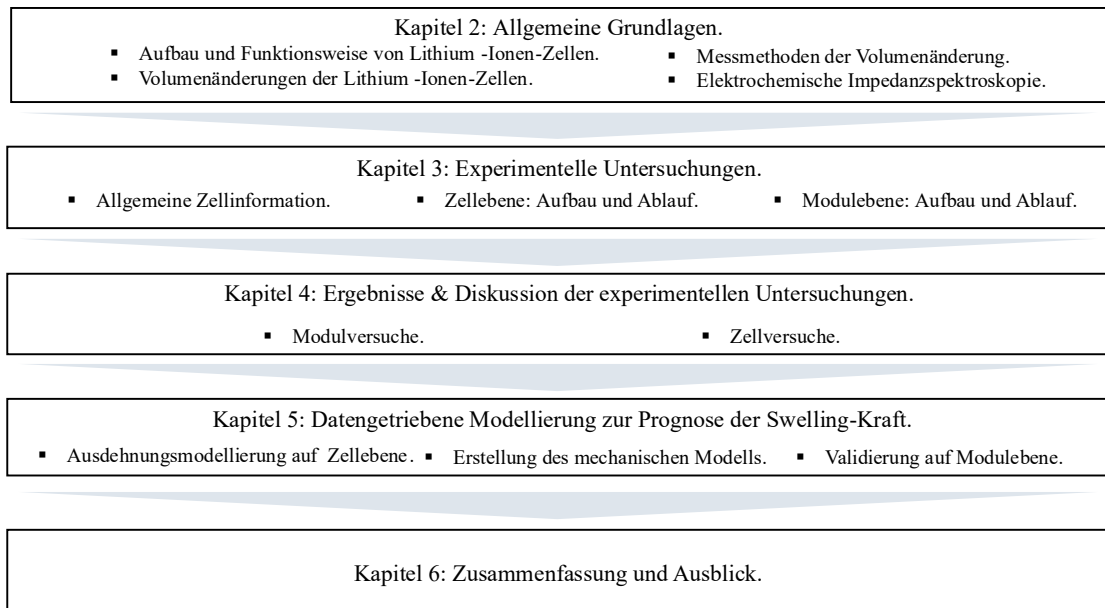


Abbildung 1.1: Aufbau und Struktur der Arbeit.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Lithium-Ionen-Zellen

Lithium-Ionen-Zellen sind elektrochemische Speicher und basieren auf dem Prinzip der galvanischen Zelle, welches erstmals von Volta und Galvani im Jahr 1787 entdeckt und beschrieben wurde [20]. Im Gegensatz zu Primärzellen, die nicht wiederaufladbar sind, gehören Lithium-Ionen-Batterien zu den Sekundärzellen. Sekundärzellen zeichnen sich dadurch aus, dass sie elektrische Energie nicht nur entladen, sondern auch wieder aufgeladen werden können [21]. Im Folgenden werden zunächst die Kenngrößen und Definitionen erläutert, gefolgt von der Funktion und dem Aufbau der Lithium-Ionen-Zelle. Des Weiteren wird das elektrische, mechanische und thermische Verhalten der Zelle beschrieben. Abschließend wird der geometrische Aufbau eines Batteriemoduls erläutert.

2.1.1 Kenngrößen und Definitionen

Die wichtigsten Kenngrößen von elektrochemischen Energiespeichern sind die Kapazität, der Energieinhalt sowie die Lade- und Entladerate. Im Folgenden werden außerdem die Begriffe Ladezustand, Entladetiefe und Gesundheitszustand der elektrochemischen Zellen sowie Ruhespannung, Überspannung und Ladeschlussspannung erläutert. Die Auswahl der dargestellten Kenngrößen erfolgte für die Beschreibung von Sekundärzellen und insbesondere von Lithium-Ionen-Zellen.

Spannung

Bei der Betrachtung von elektrochemischen Energiespeichern sind die Größen Leerlaufspannung, Überspannung sowie Lade- und Entladespannung zu unterscheiden.

- **Leerlaufspannung** bezeichnet die Spannung zwischen den Elektroden einer Spannungsquelle, wenn kein Verbraucher angeschlossen ist und somit kein geschlossener Stromkreis vorliegt. Die Leerlaufspannung eines Systems wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst, darunter der Ladezustand der Zelle, die Temperatur sowie die Konzentration der enthaltenen Ladungsträger. [22]. Die Leerlaufspannung kann theoretisch berechnet werden, indem die Differenz der Normalpotentiale E zweier Halbzellen unter Standardbedingungen ($T = 25\text{ °C}$, $p = 1,013\text{ bar}$) ermittelt wird. Dabei ist zu beachten, dass die Leerlaufspannung unter Einhaltung der Vorzeichenkonvention, einem positiven Vorzeichen der Spannung, aus folgender Definition resultiert [23]:

$$U_0 = E_{0, \text{pos. Elektrode}} - E_{0, \text{neg. Elektrode}} \quad 2.1$$

- **Zellspannung**, auch als U bezeichnet, ist die Potentialdifferenz zwischen der positiven und negativen Elektrode in einem geschlossenen Stromkreis, wenn Strom fließt [23].

- **Überspannung** bezeichnet jede Abweichung des Elektrodenpotentials vom Normalpotential der Elektrode und damit vom Gleichgewichtswert, gemessen unter Normbedingungen mit offenen Klemmen. Das Potential einer Elektrode kann dabei aus der messbaren Spannung gegen eine Bezugselektrode mit bekanntem Potential bestimmt werden. Der ohmsche Widerstand des Elektrolyten wird dabei nicht zur Überspannung gezählt [23].
- **Entladeschlussspannung** wird festgestellt, um die Sekundärzelle vor Unterspannung und Tiefentladung zu schützen. Während der Entladung einer Sekundärzelle fällt die Spannung zwischen den Elektroden innerhalb der Zelle ab. Es ist wichtig, die Entladeschlussspannung einzuhalten, da die Zelle irreversibel geschädigt werden kann, wenn die Spannung unter diesen Wert fällt [24]. Bei einer Tiefentladung der Lithium-Ionen-Zelle mit Zellspannungen unter 1 V wird eine beginnende Oxidation und Auflösung des Kupfers beobachtet, das als Stromableiter der negativen Elektrode dient [9]. Das dabei in Lösung gehende Kupfer scheidet sich beim anschließenden Ladevorgang auf der negativen Elektrode ab und verringert somit die Durchlässigkeit der Elektrode für Lithium-Ionen [9]. Als Folge dieses Prozesses kann es im weiteren Betrieb der Lithium-Ionen-Zelle zur Abscheidung von metallischem Lithium auf der Elektrode kommen. Dadurch sinkt die Kapazität der Zelle und die Gefahr eines Kurzschlusses steigt. Zudem degradiert die Zelle bei niedrigen Spannungen durch Zersetzung des Elektrolyten [9].
- **Ladeschlussspannung** definiert analog zur Entladespannung die obere Spannungsgrenze, die beim Laden einer Sekundärzelle maximal erreicht werden darf, bevor eine irreversible Schädigung eintritt. Im Falle einer Lithium-Ionen-Zelle kann diese Schädigung zu einem exothermen Zersetzungsprozess des Elektrodenmaterials führen, der zu einer Selbstentzündung der Zelle führen kann. Die Lade- und Entladeschlussspannung charakterisieren somit den nutzbaren Spannungsbereich der Zelle. Die Werte der Lade- und Entladespannung werden dabei durch die verwendeten Materialien und die Zellchemie der Zelle bestimmt [9].

Kapazität

Die Kapazität Q gibt die elektrische Ladungsmenge an, die unter definierten Entladebedingungen von einer elektrischen Energiequelle geliefert werden kann, bis diese vollständig entladen oder eine vorgegebene Spannungsgrenze erreicht ist. Die Einheit der Kapazität ist Ah. Die Kapazität wird von der Menge und Zusammensetzung des aktiven Materials in der Energiequelle, dem Entladestrom, der Entladespannung sowie der vorherrschenden Temperatur beeinflusst [25]. Die Nennkapazität Q_N gibt dabei die Ladungsmenge an, die unter Nennbedingungen (Nenntemperatur, Nennstrom und nach vorheriger Ladung nach einem vom Hersteller vorgegebenen Verfahren) bis zu einer vorgegebenen Entladeschlussspannung mindestens entnommen werden kann [26].

Energieinhalt

Der Energieinhalt einer Zelle wird durch E_N in Wh angegeben und gibt die nutzbare elektrische Energie unter Nennbedingungen an. Dieser Wert berechnet sich aus dem Produkt der Nennspannung U_N und der Nennkapazität Q_N [27]:

$$E_N = U_N \cdot Q_N. \quad 2.2$$

Die Nennspannung U_N bezeichnet die mittlere Spannung, die sich bei der Entladung unter Nennbedingungen einstellt [27]. Die elektrische Energie einer Zelle, bezogen auf die Zellmasse oder das Zellvolumen, wird als gravimetrische bzw. volumetrische Energiedichte bezeichnet und hat die Einheit Wh/kg bzw. Wh/l.

Leistung

Die Leistung einer elektrischen Zelle unter Nennbedingungen ergibt sich aus dem Produkt der Nennspannung U_N und dem Nennstrom I_N und wird in der Einheit W angegeben. Der Nennstrom entspricht dabei dem mittleren Entladestrom, für den die Batterie unter Nennbedingungen ausgelegt ist [27].

$$P_N = U_N \cdot I_N \quad 2.3$$

Die Leistungsdichte einer Zelle kann sowohl gravimetrisch als auch volumetrisch definiert werden, analog zur Energiedichte.

C-Rate

Die C-Rate definiert den maximal zulässigen Ladestrom bzw. Entladestrom I_N beim Laden bzw. Entladen in Bezug auf die Nennkapazität Q_N der Zelle. Für einen Entladestrom I und eine bekannte Nennkapazität Q_N gilt somit [23]

$$xC = \frac{I}{Q_N} = \frac{1}{t_x}. \quad 2.4$$

Wird beispielsweise eine Zelle mit einer Nennkapazität von $Q_N = 200$ mAh betrachtet, bedeutet eine C-Rate von $1C$ einen Entladestrom von $I = 200$ mA. Dieser entlädt die Zelle innerhalb von einer Stunde vollständig. Wird dagegen eine C-Rate von $5C$ verwendet, so wird die Zelle mit dem fünffachen Entladestrom, in diesem Beispiel 1000 mA, innerhalb von 12 Minuten vollständig entladen.

Ladezustand

Der Ladezustand (e. State of Charge, SoC) gibt das Verhältnis der bei der Spannung U verbleibenden Kapazität $Q(U)$ der Zelle zur maximalen Kapazität Q_{max} der vollständig geladenen Zelle an [23]. Die Kapazität Q_{max} der geladenen Zelle ist dabei abhängig vom Gesundheitszustand der

Zelle und entspricht daher nur bei einer neuen Zelle deren Nennkapazität. Der Gesundheitszustand kann wie folgt bestimmt werden:

$$SoC = \frac{Q(U)}{Q_{max}} \cdot 100 \%. \quad 2.5$$

Für eine vollständig geladene Zelle beträgt der $SoC = 100 \%$ und für eine vollständig entladene Zelle entsprechend $SoC = 0 \%$ [23].

Entladetiefe

Die Entladetiefe (e. Depth of Discharge, DoD) ist eine Größe, die den Gesundheitszustand der Zelle widerspiegelt und sich auf die maximale Kapazität Q_{max} bezieht. Sie kann wie folgt bestimmt werden, indem sie mit dem Ladezustand komplementär ist:

$$DoD = \left[1 - \frac{Q(U)}{Q_{max}} \right] \cdot 100\%. \quad 2.6$$

Gemäß Gleichung 2.6) beträgt der DoD einer vollständig geladenen Zelle 0 % und einer vollständig entladenen Zelle 100 % [23]. Dabei beziehen sich der Ladezustand und die Entladetiefe auf die tatsächliche Kapazität, die sich aufgrund des alterungsbedingten Kapazitätsverlusts der Zelle ändert.

Gesundheitszustand der Zelle

Der Gesundheitszustand der Zelle (e. State of Health, SoH) gibt Auskunft über den Zustand einer Zelle in Bezug auf ihre Kapazität. Er ergibt sich aus dem Quotienten der tatsächlichen maximalen Kapazität Q_{max} und der Anfangskapazität, Q_0 , der Zelle. Dabei gilt

$$SoH = \frac{Q_{max}}{Q_0} \cdot 100\% \quad 2.7$$

Analog zu den Größen SoC und DoD wird auch der Gesundheitszustand der Zelle in Prozent angegeben. Der SoH-Wert gibt somit indirekt eine Auskunft über den Anteil der Restkapazität an der Anfangskapazität und kann somit auch als ein Indikator für die Alterung der Zelle interpretiert werden [28].

2.1.2 Aufbau und Funktionsweise

Eine Lithium-Ionen-Zelle besteht aus zwei porösen Elektroden, der Anode und der Kathode, Elektrolyt und Separator [25]. An der Oberfläche der Elektroden findet die elektrochemische Reaktion statt. Der Elektrolyt sorgt für die ionische Verbindung zwischen den beiden Elektroden. Zwischen den Elektroden befindet sich ein poröser und chemisch stabiler Separator, der die Elektroden räumlich voneinander trennt und elektrisch isoliert. Der Separator ist vom Elektrolyten durchtränkt und daher ionenleitend. An beiden Elektroden befinden sich Stromableiter. In einer

Lithium-Ionen-Zelle wird Lithium als aktive Spezies reversibel in den Elektroden eingelagert oder extrahiert [25]. Die Bezeichnung von Anode und Kathode richtet sich theoretisch nach der Stromrichtung. Die elektronenabgebende Elektrode wird als Anode bezeichnet und die elektronenaufnehmende Elektrode als Kathode. Aus elektrochemischer Sicht werden die Bezeichnungen Anode und Kathode hier nach dem Entladungszustand verwendet und sind unabhängig von der Stromrichtung [29]. Die Elektroden bestehen aus Aktivmaterial, Binder und Leitruß. Die Aktivmaterialien speichern beim Laden und Entladen Ionen und fungieren als Wirtsgitter. Bindematerial sorgt für die mechanische Stabilität und Leitruß für die elektrische Leitfähigkeit zwischen Aktivmaterial und Ableiter [25]. Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle und den Ablauf beim Entladen. Während des Entladens werden Lithium-Ionen aus dem Wirtsgitter der Anode extrahiert [30], [31]. Dies erfolgt in den ersten beiden Schritten:

1. Diffusion von Lithium-Ionen in Richtung der Anodeoberfläche.
2. Ladungsübertragungsprozess von Li^+ von der Anode zum Elektrolyt. Die Interkalationsverbindung der Anode oxidiert gleichzeitig während des Ladungsübertragungsprozesses und Elektronen werden an den äußeren Stromkreis abgegeben.
3. Die positiv geladenen Lithium-Ionen werden durch den Elektrolyten solvatisiert und durch den Separator zur Oberfläche der Kathode transportiert.
4. An der Kathode werden die Lithium-Ionen desolvatisiert und in die Wirtsmatrix eingefügt, wobei es zu einer Reduktion kommt (Ladungsübertragungsprozess).
5. Diffusion der Ionen zu inneren Regionen der Kathode.

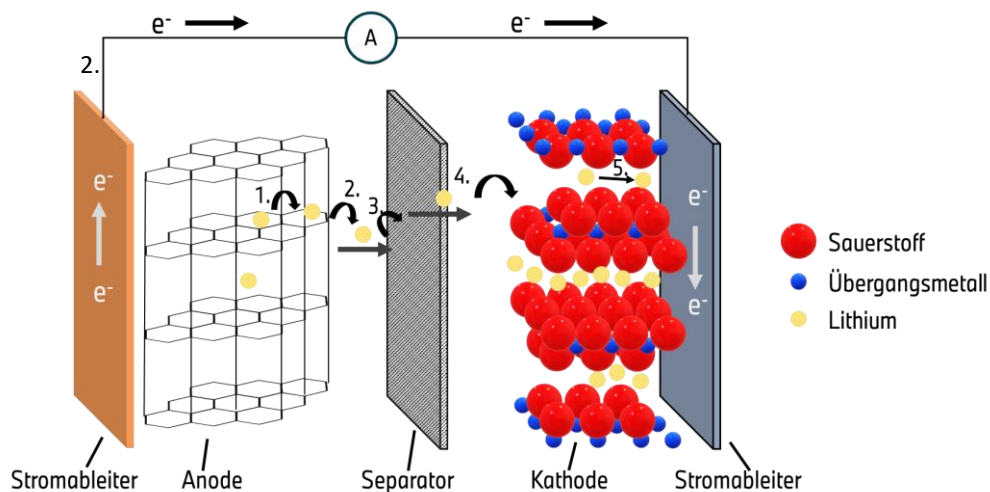


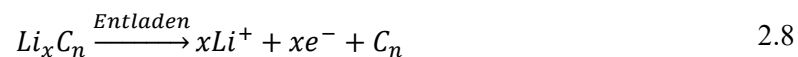
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung vom Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle während des Entladens. Die einzelnen Schritte während des Ablaufs sind durch die Nummern gekennzeichnet.

2.1.3 Materialien in Lithium-Ionen-Zellen

Die Eigenschaften von Lithium-Ionen-Zellen hängen stark von den verwendeten Komponenten sowie Materialien ab. Durch die Komponente werden die elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften der Zellen festgelegt. Die folgenden Abschnitte zeigen einen groben Überblick über die meistangewandten Materialien und Komponenten der Lithium-Ionen-Zellen.

Anode

Das am häufigsten verwendete Anodenmaterial in kommerziell aufgebauten Lithium-Ionen-Zellen ist Graphit. Der Interkalationsprozess (siehe Formel 2.8) erfolgt reversibel und Graphit ist sehr zyklenstabil [32]. Graphit hat eine Schichtstruktur, bei der die Schichten übereinander liegen. Die Kohlenstoff-Bindungen im Graphit sind sp^2 -hybridisiert [33], was bedeutet, dass je drei der vier Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms eine einfache σ -Bindung mit dem Elektron des Nachbar-Kohlenstoffatoms besitzen. Das übrige Valenzelektron bildet eine π -Bindung mit der Nachbarschicht. Lithium-Ionen mit positiver Ladung können sich im Wirtsgitter, also in den Zwischenräumen der Schichten, einlagern. Dieser Prozess findet statt, während gleichzeitig ein Elektron e^- in das π -Elektronensystem aufgenommen wird.



Die Einlagerung von Lithium-Ionen erfolgt in sogenannten Stages [34], [35]. Diese beschreiben die unterschiedlichen Interkalationsstufen bzw. Phasen. Der Lithiierungsgrad ist definiert als Quotient der Menge des eingelagerten Lithiums zur maximal möglichen Menge an einlagerbarem Lithium [36]. In Abhängigkeit des Lithiierungsgrads erfolgt die Einlagerung der Ionen stufenweise zwischen den Graphenschichten, wodurch sich unterschiedliche Phasen mit verschiedenen Gitterstrukturen bilden [35], [37]. Der Potentialverlauf, welcher in Abbildung 2.2 dargestellt ist, zeigt die Plateaus sowie die Stages beim Lithiierung des Graphits. Auf diesen Graphit-Plateaus liegen Mischformen von verschiedenen Stages vor, während auf einem Plateau zwei Phasen im Gleichgewicht sind. Bei einer vollständiger Lithiierung weist Graphit eine spezifische Kapazität von 372mAh/g auf [32].

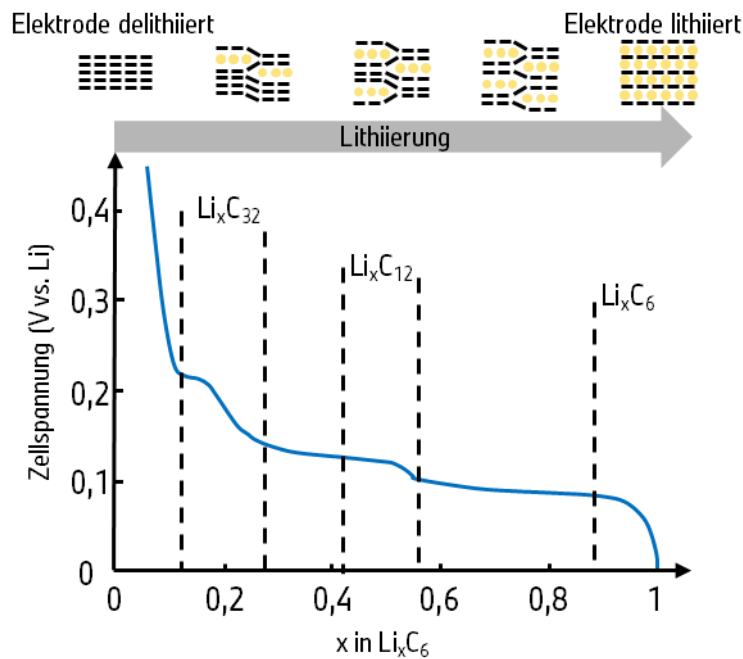
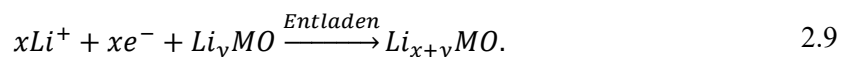


Abbildung 2.2: Potentialverlauf des Graphits, wobei die Zellspannung gegen Lithiierungsgrad aufgetragen ist. Oben sind die Stages schematisch dargestellt [34], [35].

Kathode

Kathodenmaterialien zeichnen sich durch die Fähigkeit aus, während des Ladevorgangs Lithium zu liefern. Zudem weisen sie ein hohes Redoxpotential auf [29], [38]. Die größte Gruppe von Kathodenmaterialien sind anorganische Übergangsmetalloxide (MO). Die chemische Reaktionsformel für das Entladen lautet wie folgt:



M steht hier für Übergangsmetall, wie Mangan, Cobalt oder Nickel [39], [40]. Die Kathodenmaterialien lassen sich anhand ihrer Strukturgritter unterscheiden, die entweder einen ein-, zwei- oder dreidimensionalen Diffusionsweg für Lithium-Ionen bieten [32], [41]. LFP (Lithiumeisenphosphat, LiFePO_4) ist ein gängiges und weit verbreitetes Elektrodenmaterial. Es besitzt einen orthorhombischen Gitter und die Ionen diffundieren entlang eines eindimensionalen Pfades [42], [43]. LFP hat ein Ruhepotential von etwa 3,4 V gegenüber Li/Li^+ und ist elektrochemisch in den meisten organischen Lösungen stabil [44]. Zu den zweidimensionalen Wirtsgittern zählen die Schichtoxide ($\text{Li}(\text{M})\text{O}_2$, wobei M für ein Übergangsmetall steht). Sie besitzen den Vorteil, dass die Kristallstruktur und somit auch das Potentialverhältnis der einzelnen Übergangsmetalle gezielt angepasst werden kann. In kommerziellen Zellen fand zunächst LCO (Lithiumcobaltoxid) als Schichtoxid-Kathode Verwendung [45]. Aufgrund von Sicherheitsaspekten und den kontinuierlich steigenden Preisen für Cobalt, wurden Alternativen gesucht [29]. Heutzutage werden auch

andere Schichtoxide genutzt, wobei Cobalt teilweise durch Nickel und Mangan ersetzt wird. Die gängigsten sind Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC) und Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium (NCA). NMC stellt einen guten Kompromiss zwischen Sicherheit, Leistungsfähigkeit und Haltbarkeit bei Kathoden dar. Es weist sowohl ein hohes elektrochemisches Potential (etwa 3,9 V gegen Li/Li^+) als auch eine hohe spezifische Kapazität ($\sim 130\text{-}160\text{ mAh/g}$) auf [29]. Im Vergleich zu NMC weist NCA etwas höhere spezifische Kapazität ($\sim 200\text{ mAh/g}$) sowie ein stabileres Kristallgitter auf und hat dadurch einen geringeren zyklischen Kapazitätsverlust [46]. Allerdings verlieren Zellen mit NCA-Kathodenmaterial in ihrem ersten Zyklus im Vergleich zu NMC-Kathodenmaterial viel Kapazität [47]. Darüber hinaus weist das Kristallgitter von NCA keine hohe thermische Stabilität auf [48]. Ein Beispiel für eine dreidimensionale Gitterstruktur ist LiMn_2O_4 (Lithiummanganspinell). Diese kann theoretisch bei höheren Lade- und Entladeraten betrieben werden [49]. Manganspinelle in Reinform werden aufgrund ihrer geringen Zyklenfestigkeit kaum verwendet. Sie werden jedoch als Beimischung in Blend-Elektroden eingesetzt. Materialkombinationen in Blend-Elektroden ermöglichen es, die Vorteile bestimmter Verbindungen hervorzuheben und gleichzeitig deren Nachteile zu verringern. Die hohe Ratenfähigkeit des Manganspinells kann beispielsweise als Puffer für eine Aktivmaterialkomponente mit niedriger Strombelastbarkeit genutzt werden [32], [50], [51], [52].

Elektrolyt und Separator

Der Elektrolyt transportiert während des Ladens und Entladens die Lithium-Ionen zwischen den Elektroden und steht dabei in Kontakt mit allen Zellkomponenten. Für gängige Lithium-Ionen-Zellen werden Elektrolyte verwendet, die aus einer Mischung aus einem organischen Lösungsmittel und einem darin gelösten anorganischen Leitsalz bestehen. Ein häufig verwendetes Leitsalz ist LiPF_6 (Lithiumhexafluorophosphat). Weitere Leitsalze sind beispielsweise LiBF_4 , LiClO_4 und LiAsF_6 [29], [53]. Die gebräuchlichsten Lösungsmittel für Elektrolyte in Lithium-Ionen-Zellen sind EC (Ethylencarbonat), DMC (Dimethylcarbont), EMC (Ethylmethylcarbonat) und PC (Polycarbonat) [54], [55], [56]. Der Elektrolyt sollte bis zu 5 V elektrochemisch stabil gegen Li/Li^+ sein, eine geringe elektrische Leitfähigkeit und Viskosität aufweisen und bei den üblichen Temperaturen noch flüssig sein [57]. Das Mischungsverhältnis der Lösungsmittel und die Leitsalzkonzentration sind daher wichtig, da sie die Eigenschaften des Elektrolyten bestimmen. Um die Zyklenstabilität zu erhöhen, werden Additive dem Elektrolyten zugesetzt. Eine geeignete Mischung aus Lösungsmittel, Leitsalz und Additiven fördert die Bildung des SEI (Solid Electrolyte Interface) während der Formierung und verbessert somit die Leistung der Zelle. Additive tragen dazu bei, eine stabilere SEI mit einem niedrigeren Ladungstransferwiderstand und einem hohen Lithiumionentransfer zu bilden. Sie dienen auch als Überladungsschutz und verbessern die Benetzbarkeit der Elektroden [58], [59], [60].

Der Separator befindet sich zwischen der Kathode und Anode, um den elektrischen Kontakt zwischen den Elektroden zu verhindern. Es handelt sich dabei um eine poröse Membran, die für die Ionen des Leitsalzes im Elektrolyt durchlässig ist. Das Separatormaterial muss chemische Stabilität gegenüber dem Elektrolyten und den Elektrodenmaterialien aufweisen. Als Separatormaterial werden oft Kompositmaterialien aus PE (Polyethylen), PP (Polypropylen) oder PET (Polyethylenterephthalat) mit einer Dicke von etwa $20\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. [59], [61].

2.1.4 Volumenänderung einer Lithium-Ionen-Zelle

Die Volumenänderung einer Zelle, bei der sowohl die äußere als auch die innere Geometrie der Zelle starken Verformungen unterliegt, kann durch verschiedene Mechanismen erklärt werden, die sowohl reversible als auch irreversible Abläufe darstellen. In der Literatur wird dieser Vorgang häufig als Swelling bezeichnet. Die Ursachen für das Swelling können sowohl elektrochemischer als auch physikalischer Natur sein. Diese haben sowohl elektrochemische als auch physikalische Ursachen für das Swelling. Durch diese Ursachen treten in der Zelle entsprechende Degradationseffekte auf, wie z.B. Kapazitätsverlust und Anstieg des Innenwiderstands. Die äußere Verformung der Zelle stellt eine große Herausforderung für die mechanische Integrität des Zellmoduls dar, da sie zu Kräften führt, die Schweißverbindungen und Materialbeanspruchung beeinflussen können. Im Folgenden erfolgt eine Betrachtung der potenziellen Ursachen für die Veränderung des Volumens, welche in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind.

Tabelle 2.1: Auflistung relevanter, reversibler und irreversibler Swelling-Mechanismen [62], [63], [64], [65].

Volumenänderungsprozess	Wo	Reversible oder Irreversibel
Interkalationsprozess	Beidseitig	Reversibel
Thermische Ausdehnung	Beidseitig	Reversibel
Partikelrissbildung	Beidseitig	Irreversibel
Gasung	Beidseitig	Reversibel / Irreversibel
Lithium Plating	Anode	Reversibel / Irreversibel
Dendritenbildung	Anode	Irreversibel
SEI-Wachstum	Anode	Irreversibel
Graphitblättern	Anode	Irreversibel
Strukturelle Disordnung	Kathode	Irreversibel
CEI-Wachstum	Kathode	Irreversibel

Beidseitige Elektrodenvolumenänderungen

Die Interkalation und Deinterkalation von Lithium-Ionen in und aus den Aktivmaterialien der Elektroden führt zu Änderungen in deren Gitterstruktur. Dies führt meistens zu einer Volumenänderung. Diese Prozesse sind reversibel und werden in erster Linie durch Phasenübergänge der Aktivmaterialien beeinflusst, wie in Abschnitt 2.1.2 und Abbildung 2.2 dargestellt und beschrieben. Das Anodenaktivmaterial Graphit kann eine reversible Volumenänderung von bis zu 12% erfahren. Da spielt die Interkalation eine Rolle, wobei durch die Interkalation wird der Abstand zwischen den Graphitlagen größer, was eine Volumenausdehnung der Graphit-Anode zur Folge hat [66]. Diese Volumenzunahme beträgt 7-12 % [62], [67], [68]. Heutzutage wird auch Silizium als Anodenmaterial verwendet, da es eine höhere spezifische Kapazität als Graphit aufweist. Allerdings führt der Lithiierungsprozess bei reinem Silizium zu einer Volumenausdehnung von bis zu 300%, was eine mechanische Zerstörung des Aktivmaterials zur Folge hat [69]. Während des Ladevorgangs dehnt sich die Anode aus, während sich die Kathode gleichzeitig zusammenzieht. Beim Entladen kehrt sich dieser Prozess um. Die Veränderungen kathodenseitig sind stark von

der Materialzusammensetzung abhängig und liegen im Bereich von 1-5 % [67], [70], [71], [72], [73], [74].

Gasung aufgrund von Nebenreaktionen (reversibel/irreversibel)

Eine weitere Ursache für die Volumenausdehnung in Lithium-Ionen-Zellen können Gasprodukte sein. Diese können sowohl an der Anode als auch an der Kathode entstehen. Es handelt sich hierbei um eine Folge der Zersetzung des Elektrolyten in der Zelle. Die entstehenden gasförmigen Produkte variieren je nach den verwendeten Elektrodenmaterialien und der Elektrolytzusammensetzung [75]. Im Rahmen der SEI-Bildung an der Anode findet eine Reaktion des Elektrolyten mit den Lithium-Ionen statt. Im Rahmen dieser Reaktion können gasförmige Produkte wie beispielsweise Kohlenstoffdioxid entstehen [76]. Auch auf der Kathodenseite können aufgrund von Nebenreaktionen gasförmige Produkte entstehen, beispielsweise Kohlenwasserstoffverbindungen, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid [77], [78]. Wenn die Zelle vollständig durch das Zellgehäuse abgedichtet ist, können die entstehenden Gasprodukte nicht entweichen, was zu einer Volumenzunahme der Zelle führt und somit zu einem Anstieg des Drucks innerhalb des Zellgehäuses.

Thermische Ausdehnung

Die Erzeugung von Wärme in einer Li-Ionen-Batteriezelle erfolgt durch zwei unterschiedliche Quellen: Entropieänderung und Joule-Wärme. Die Entropie kompensiert die verbleibende Energie im Prozess der Energieumwandlung zwischen der Enthalpie und der freien Gibbs-Energie [79]. Daher ist die Entropiewärme reversibel, wobei sie im Allgemeinen endotherm beim Laden und exotherm bei der Entladung ist. Die Joule-Wärme ist auf den Innenwiderstand der Zellkomponenten, insbesondere der positiven und negativen Elektroden sowie des Separators, zurückzuführen. Die Joule-Wärme ist irreversibel und exotherm, unabhängig vom Ladevorgang. Diese Wärmequellen bewirken nicht nur eine Temperaturänderung, sondern auch eine Volumenänderung der Li-Ionen-Batterie. Die daraus resultierende Volumenänderung verursacht einen zusätzlichen periodischen thermischen Stress, der während des Betriebs zu einer Beeinträchtigung der Lebensdauer der Zellen und Modulen führt [80], [81], [82].

Mechanische Degradation Elektrodenmaterial

Durch die Ausdehnung der Anode während des Ladevorgangs können Risse in der Anode entstehen und es kann zu einem Kontaktverlust zwischen dem Anodenmaterial und dem Stromableiter kommen. Eine Volumenausdehnung von bis zu 10% kann zum Brechen der Anodenpartikel und Graphitschichten führen [83]. Dadurch bildet sich eine neue SEI-Schicht, die Lithium bindet und zu Kapazitätsverlust und Volumenzunahme führt. Die mechanische Belastung ist von der Stromstärke abhängig. Mit steigender Lade- und Entladerate nimmt die mechanische Belastung zu, wobei die mechanische Spannung in großen Partikeln höher ist als in kleineren Partikeln. [84].

Analog zur Anode können Volumenänderungen an der Kathode zu Rissen in den Partikeln und der Elektrode führen. Die Rissbildung führt zu einer Vergrößerung der Partikeloberfläche, wodurch eine verstärkte Elektrolytzersetzung initiiert wird. Dies resultiert in der Bildung eines neuen CEI [85]. Die CEI stellt die kathodenseitige Elektrolytgrenzfläche dar und entsteht durch Reaktionen zwischen dem Kathodenmaterial und dem Elektrolyten [86]. Eine Volumenänderung

der Kathode kann zu einem Kontaktverlust zwischen dem Aktivmaterial und dem Leitadditiv sowie zwischen dem Kathodenmaterial und dem Stromableiter führen [78]. Außerdem führen die Volumenänderungen und die mechanische Degradation der Kathode zu einer Erhöhung des Widerstands, was zu einem Kapazitätsverlust der Kathode führt.

Anodenseitige Volumenänderungen

SEI Bildung

Während der ersten Zyklen der Zelle, der sogenannten Formierung, bildet sich die Solid Elektrolyte Interphase (SEI). Diese Grenzschicht bildet sich zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt, da die Potentialbereiche des lithiierten Graphits und des Lithiums außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegen [78]. Die Struktur und Zusammensetzung des SEI hängen stark von der Zellchemie ab [87]. Die Schichtdicke beträgt nur wenige Nanometer [31], [88] und die Schicht ist elektrisch isolierend und wirkt passivierend, um eine weitere Elektrolytzersetzung zu verhindern. Gleichzeitig ist sie für Lithium-Ionen durchlässig [78]. Die SEI-Schicht sollte außerdem eine sehr gute Leitfähigkeit aufweisen und eine einheitliche Zusammensetzung besitzen, damit die Stromdichteverteilung über die Elektrode homogen wird. Die Qualität der SEI hängt von der angewandten Chemie der Bestandteile der Zelle ab, aber auch stark vom Formierungsstrom ab. Höhere Ströme führen zu einer porösen Schicht mit sowohl hoher elektrischer und hoher Ionenleitfähigkeit. Niedrige Ströme führen zu einer kompakten SEI mit hoher ionischer, aber niedriger elektronischer Leitfähigkeit [76].

Die SEI-Bildung führt zu einem Kapazitätsverlust der Zelle, da Lithium-Ionen dadurch eingebunden werden. Die SEI bildet sich bevorzugt bei hohen Temperaturen, was zu einer Erhöhung des Widerstands und damit zu einem Leistungsverlust führt [78]. Die SEI-Schicht sollte aufgrund der mechanischen Belastung während des Ladens und Entladens der Zelle elastisch genug sein, um Rissbildung zu vermeiden. Andernfalls kann es zu weiterer Zersetzung des Elektrolyten und somit zum Verlust von aktivem Lithium kommen [89].

Lithium-Plating

Eine Nebenreaktion an der Anode, bei der Lithium an der Partikeloberfläche abgeschieden wird, anstatt interkaliert zu werden, führt zum sogenannten Lithium-Plating. Dies kann während des Ladevorgangs, d. h. während der Lithiierung der Anode, auftreten und ist prinzipiell vollständig reversibel [90], [91], wobei die Rückreaktion als Lithium-Stripping bezeichnet wird. Allerdings löst das Lithium-Plating weitere Nebenreaktionen aus, die zu einer Alterung und damit zu einer unvollständigen Reversibilität führen können [78], [92], [93], [94], [95]. Wenn das metallische Lithium außerhalb der SEI verstärkt abscheidet oder dendritisches Wachstum aufweist, kann es mit dem Elektrolyten in Kontakt kommen [96], [97]. Diese irreversible Reduktion des Elektrolyten durch das verbrauchte zyklisierbare metallische Lithium führt zu Kapazitätsverlust und Alterung der Zelle [98]. Lithium-Plating tritt am häufigsten auf, wenn Zellen mit hohen Ladeströmen betrieben werden [99], [100], [101], bei niedrigen Temperaturen und einem geringen Anodenpotential im Vergleich zu Li^0/Li^+ [98]. Letzteres hängt jedoch vom Ladezustand des Graphits ab. Darüber hinaus kann die Verwendung von nicht zueinander passenden Aktivmaterialien zu

Lithium-Plating führen. Nicht zueinander passende Aktivmaterialien zeichnen sich durch einen großen Kapazitätsunterschied aus [102]. Totes Lithium bezeichnet einen irreversiblen Kapazitätsverlust. Dabei löst sich das Lithium direkt an der Graphitoberfläche schneller auf als tiefer in der Schicht. Dadurch kann der oberflächenfernere Teil des abgeschiedenen Lithiums den leitenden Kontakt zur negativen Elektrode verlieren und somit elektrisch isoliert werden [96]. Abbildung 2.3 stellt den Lithium-Plating/Stripping-Prozess, die Bildung neuer SEI und ein totes Lithium schematisch dar. Mechanischer Stress, der durch Volumenänderungen aufgrund von Lithium-Plating durch die Ablagerung von Lithium verursacht wird, kann zu einem Kontaktverlust führen, wenn das Graphit abblättert [70], [102], [103]. Darüber hinaus kann das Swelling dazu führen, dass die SEI aufreißt. Dadurch kommt das Graphit, das metallische Lithium oder beides wieder in Kontakt mit dem Elektrolyten, was zu einer Neubildung der SEI führt.

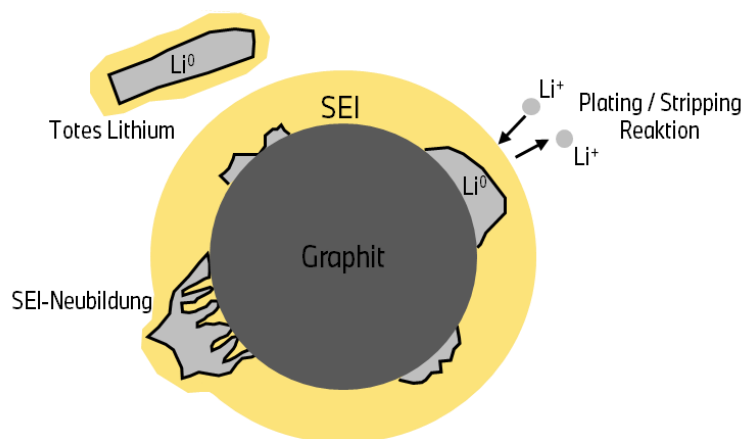


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der mögliche Volumenänderung durch Lithium-Plating nach [103].

Kathodenseitige Volumenänderungen

Obwohl die anodenseitigen Volumenänderungen größer ausfallen als die kathodenseitigen, liefert die kathodenseitige Volumenänderung einen signifikanten Beitrag an den Gesamtausdehnungsmechanismen der Zelle. Dazu zählt unter anderem die CEI-Bildung sowie die strukturelle Disordnung.

CEI-Bildung

Analog zur SEI-Bildung an der Anode, bildet sich eine Grenzschicht zwischen der Kathode und dem Elektrolyten aus [104]. Diese Grenzschicht hindert die Diffusion der Lithium-Ionen und führt somit zu Kapazitätsverlust, wie auch Widerstandszunahme. Die CEI ist ähnlich aufgebaut wie die SEI der Anode, aber ist im Gegensatz zur Anode nicht vollständig isolierend, was zur Oxidation des Elektrolyten in der CEI führt. Diese Nebenreaktionen führen häufig zu einer Gasbildung, was Volumenausdehnung innerhalb der Zelle mit sich bringt [85], [105].

Strukturelle Disordnung

Wie im Abschnitt 2.1.3 erwähnt, besitzen unterschiedliche Kathodenmaterialien unterschiedliche Strukturen. Die LCO-Kathode dehnt sich während der Deinterkalation aus [106], wobei die reversible Volumenänderung beträgt bis zu 2,0 % beträgt [107], [108]. Bei NCA kommt es zu einer leichten Volumenreduzierung bis zu einem Lithiierungsgrad von etwa 0,4. Wenn die Kathode noch stärker delithiiert wird, kommt es zwischen einem Lithiierungsgrad von 0,4 und 0,2 zu einer stärkeren Volumenabnahme. Insgesamt weist NCA eine Volumenänderung von etwa 1,2% auf [107], [109]. Die Volumenänderungen bei NMC zeigen in der Literatur unterschiedliche Ergebnisse, möglicherweise aufgrund unterschiedlicher Herstellungsprozesse. Dabei variieren die Werte der Volumenänderungen zwischen 1 % und 5 %.

2.1.5 Geometrischer Aufbau von der Zelle bis zum Modul

Das in den Zellen verwendete Aktivmaterial spielt eine große Rolle für das Zellverhalten. Neben diesem Faktor haben auch die Herstellung der Elektroden sowie deren geometrischer Aufbau, also die Anordnung und Kontaktierung der Elektroden, einen großen Einfluss auf die Leistung und die Lebensdauer der Zellen.

Lithium-Ionen-Zellen werden in verschiedenen Bauformen hergestellt, von denen drei in der Automobilindustrie am häufigsten verwendet werden: zylindrische Zellen, Pouch-Zellen und prismatische Zellen [110]. Diese sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Zylindrische Zellen, auch als Rundzellen bekannt, sind aufgrund ihrer normierten Maße die am weitesten verbreiteten Zelltypen. Im Vergleich zu anderen Bauformen zeichnet sich die Rundzelle durch eine einfache Herstellung und eine hohe spezifische Energiedichte aus. Die Elektroden und der Separator werden dabei auf einen runden oder elliptischen Dorn aufgewickelt [110], [111]. Die Aufwicklung wird zusammen mit dem Elektrolyten in ein mechanisch stabiles Stahlgehäuse gebracht, was zu einer hohen Sicherheit dieses Zelltyps führt. Der Wickel stellt aufgrund der in Unterkapitel 2.1.4 beschriebenen Volumenänderungen einen Nachteil dar. Beim Laden und Entladen kann es zu Deformationen am Wickel kommen, was zu ungleichmäßigen Abständen zwischen den Elektroden zur Folge hat, was kann die Alterung beeinflussen kann [111]. Pouch-Zellen sind flache Zellen, bei denen mehrere rechteckige Lagen von Elektrodenschichten gestapelt und in eine flexible Außenhülle eingeschweißt werden. Sie besitzen eine hohe volumetrische Energiedichte und eignen sich aufgrund ihres geringen Gewichts, geringen Bauraums und ihrer Herstellungskosten für technische Anwendungen, wie beispielsweise in der Automobilindustrie [110]. Prismatische Zellen besitzen entweder einen Elektrodenstapel mit Einzelelektroden oder sind als Wickel um einen ovalen Dorn (e. Jelly Roll) ausgeführt [112]. Sie werden in ein quaderförmiges Metallgehäuse eingebracht, wobei der Einsatz insbesondere in Elektrofahrzeugen sowie als stationärer Speicher erfolgt. Letzterer ermöglicht die Installation der Energie an einem festen Standort zur Speicherung und Abgabe elektrischer Energie bei Bedarf. [25].

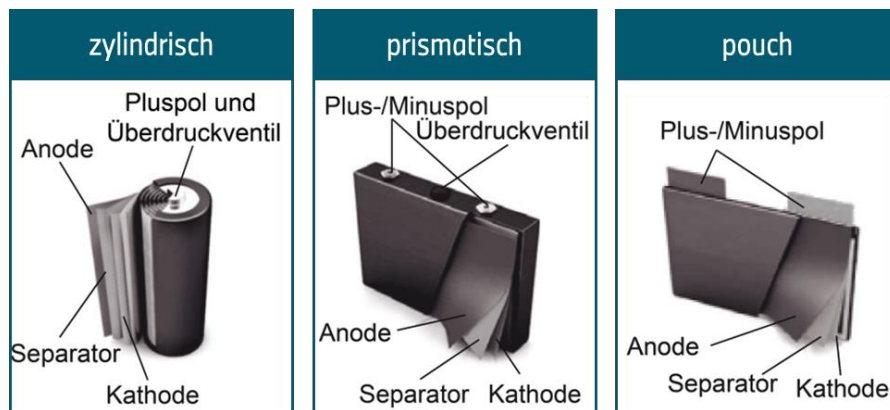


Abbildung 2.4: Verschiedene Bauformen von Lithium-Ionen-Zellen: zylindrisch, prismatisch und Pouch-Zelle (nach [110]).

Die Abbildung 2.5 veranschaulicht den Aufbau eines Batteriespeichers, ausgehend von einer prismatischen Zelle, bis zum fertigen Produkt in der Automobilindustrie. Die Zelle stellt die Grundlage für das Batteriemodul sowie den Batteriespeicher dar. Ein Modul setzt sich aus einer Vielzahl von Zellen zusammen, welche entweder parallel oder seriell miteinander verbunden sind. Die Parallelschaltung bewirkt eine Erhöhung der Kapazität des Moduls, während die Spannung unverändert bleibt. Im Falle einer seriellen Schaltung erfolgt eine Erhöhung der Spannung, während die Kapazität konstant bleibt. Die Fixierung der Zellen erfolgt durch einen Modulrahmen, welcher aus Zugankern und Druckplatten besteht. Jedes Modul verfügt am Boden über eine Kühlplatte sowie über einen Deckel, der zudem als Isolationsschicht dient. Der Batteriespeicher bezeichnet die Gesamtheit aller Batteriemodule sowie deren zugehörigen Komponenten.

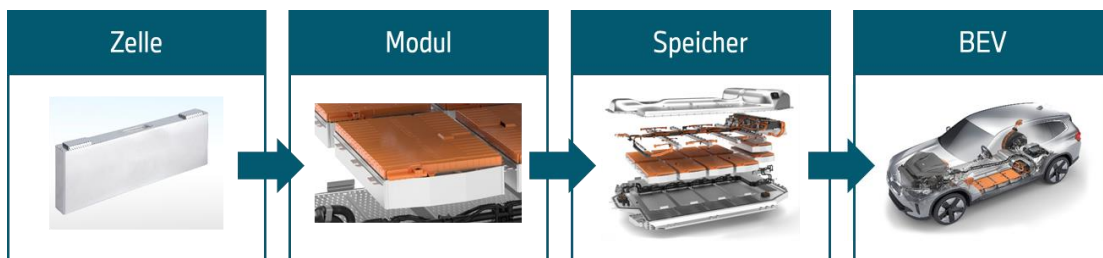


Abbildung 2.5: Aufbau von Zelle bis zur BEV.

2.1.6 Messmethoden der Volumenänderungen auf Zell- und Modulebene

Die Literatur bietet unterschiedliche Ansätze zur Untersuchung der Swelling-Kräfte bzw. des Swelling-Verhaltens von Zellen. Aufgrund der einfachen Herstellbarkeit der Pouch-Zellen sowie deren überschaubaren Dimensionen wurde die Mehrheit der Untersuchungen an diesem Zelltyp durchgeführt. Im Folgenden wird ein Einblick in die unterschiedlichen Messmethoden bei allen Zelltypen gegeben sowie eine Übersicht über die auf Modulebene untersuchten Methoden präsentiert.

Die Untersuchung der Swelling-Effekte von Rundzellen erfolgte mithilfe von Dehnmessstreifen (DMS). Diese konnten sowohl die Durchmesseränderung im Laufe der Alterung als auch die reversiblen ladungszustandsabhängigen Ausdehnungsmechanismen detektieren. Im Rahmen der Untersuchungen konnte ein irreversibler Swelling-Effekt über die Lebensdauer der Zelle beobachtet werden. Sowohl die reversible als auch die irreversible Ausdehnung nahmen mit fortschreitender Alterung zu. Es konnte eine direkte Korrelation zwischen der Durchmesseränderung und dem Kapazitätsverlust der Zellen nachgewiesen werden. Die DMS-Messung wies eine hohe Reproduzierbarkeit und Temperaturstabilität auf. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass DMS eine valide Grundlage für eine stabile Methode zur Volumenausdehnungsanalyse bei der Untersuchung moderner Lithium-Ionen-Batteriezellen darstellt [113].

Die Computertomographie (CT) stellt ein bildgebendes Verfahren dar, welches die Erstellung dreidimensionaler Bilder der inneren Struktur von Zellen ermöglicht. In diesem Kontext findet die CT häufig Anwendung in qualitativen Analysen für alle Zelltypen. Diesbezüglich sind insbesondere die Klassifizierung von Zellkomponenten und Zellstrukturen sowie die Beobachtung von Degradationsmechanismen zu nennen. Dies umfasst beispielsweise die Analyse des Elektrolytverbrauchs, des Swellings der Jelly-Roll, d. h. der Elektrodenwickel inklusive Separators und Ableiterfolien, des mechanischen Zusammenbruchs der Jelly-Roll, die Bewertung von Schock- und Vibrationsversagen, die Bewertung von Versagen aufgrund von Quetschungen sowie die Beobachtung des Thermal Runaway (TR)-Prozesses [114], [115], [116], [117], [118], [119], [120], [121], [122].

Darüber hinaus sind in der Literatur Ausdehnungsmessungen mittels Multi Dimensional Laser Scanning zu finden, wobei Messungen an Pouch Zellen durchgeführt wurden. Die Ausdehnung einer neuen Zelle bei unterschiedlichen C-Raten wurde mit bis zu 0,25 mm ermittelt. Es konnte nachgewiesen werden, dass lokale Inhomogenitäten in einer handelsüblichen Pouch-Zelle zu unregelmäßigen lokalen Volumenänderungen führen, welche wiederum die lokale Lithiumabscheidung fördern [123].

Die Ermittlung der Volumenänderungen sowie der Kraftänderungen, welche auf Pouch- und prismatische Zellen einwirken, erfolgt auf unterschiedlichen Wegen. In der Literatur werden drei gängige Aufbauten unterschieden, nämlich der Aufbau mit konstantem Weg, der Aufbau mit konstanter Kraft sowie der Aufbau mit federbelasteten Platten. Zunächst ist der Aufbau zu nennen, welcher aus drei rechteckigen Spannplatten besteht und sich relativ einfach realisieren lässt. Die Verbindung der äußeren Platten erfolgt über Bolzen an den vier Ecken, während die Zellen zwischen zwei Platten fixiert sind. Die mittlere Platte, welche an der Zelle anliegt, ist beweglich und übt durch diese Bewegung Druck auf eine Kraftmessdose aus, welche die Kraft bestimmt. In Bezug auf den zuvor beschriebenen Aufbau ist festzuhalten, dass die Dilation auf eine begrenzte Form beschränkt ist, welche von der aufgebrachten Vorspannkraft abhängt [124]. Der Aufbau mit konstanter Kraft stellt eine etwas komplexere Konstruktion dar, da die Kraft bzw. der Druck nachreguliert werden muss. Die auf die Zelle wirkende Kraft wird in Abhängigkeit von ihrer Ausdehnung geregelt, wozu ein Pneumatik-Balg [125] oder ein Pneumatik-Zylinder [15], [126], [127] zum Einsatz kommt. Des Weiteren werden Versuche durchgeführt, bei denen durch federbelastete Platten Druck auf die Zellen ausgeübt wird. Auf diese Weise lässt sich ein gleichmäßiger Kompressionsdruck auf die Zellen ausüben. Die Volumenänderung wird mithilfe von angebrachten Wegsensoren bestimmt [128]. Die Auswahl der Feder hat einen entscheidenden Einfluss auf die

Konstanz des Drucks während des Betriebs der Zelle. Die Einhaltung der vorgegebenen Druckstufen kann nur durch eine präzise Auswahl der Feder gewährleistet werden [16].

Im Rahmen der mechanischen Untersuchungen wurde die Swelling-Kraft der Module während des Betriebs einer Analyse unterzogen. Die Resultate der Analysen demonstrieren, dass das Modul mit einer größeren Anzahl an Elektrodenblättern in den Zellen eine höhere Swelling-Kraft aufweist [129]. Im Weiteren erfolgten mechanische Tests zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften unter Kollisionsbedingungen [130], [131], [132]. Dabei erwiesen sich die Vorspannkraft der Module sowie strukturelle Abweichungen als maßgeblich. Das Swelling-Verhalten zeigte sich insbesondere anfällig gegenüber Veränderungen des Ladezustandes sowie des Gesundheitszustandes der Zellen und lieferte wichtige Informationen über die dynamischen Betriebszustände. Darüber hinaus wurden Sensoren an den Endplatten montiert, um die Validierung der Kraftmodelle von Modulen bzw. kompletten Speichern zu ermöglichen. Diese Modelle nutzen mechanische Messungen, um den SoC und den SoH der Module genauer zu schätzen und deren Lebensdauer zu verlängern [133], [134]. Des Weiteren wurde die Auswirkung der Modulsteifigkeit sowie der anfänglichen Kompression auf die Zellalterung analysiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass hohe Steifigkeiten bzw. Kompressionen zu einer verstärkten Druckentwicklung und einem signifikanten Kapazitätsverlust führen [15].

2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine häufig angewandte Messmethode zur Untersuchung von Lithium-Ionen-Zellen. EIS wird häufig zur Widerstandsbestimmung eingesetzt und liefert auch Informationen über Lade- und Alterungszustände. Die Methode ist attraktiv, da sie zerstörungsfrei und in bestimmten Frequenzbereichen relativ schnell ist [135]. Allerdings ist die Messung nicht trivial und die Zellen erfordern besondere Anforderungen an die Messumgebung. In den folgenden Unterkapiteln wird auf den theoretischen Hintergrund der Impedanzmessung, Darstellungsmöglichkeiten sowie mögliche Auswertungen eingegangen.

2.2.1 Definition der Impedanz

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wird genutzt, um das Verhalten von Zellen bei Anregung mit einem Wechselstromsignal niedriger Amplitude zu untersuchen. Dabei wird entweder der Wechselstrom $I(t)$ angelegt und die Spannungsantwort $V(t)$ gemessen (galvanostatische Messung), oder umgekehrt (potentiostatische Messung). Die Wahl zwischen potentiostatischer und galvanostatischer Messung hängt vom untersuchten Material ab. Für Materialien mit niedriger Impedanz, wie es bei Zellen der Fall ist, wird eine galvanostatische Messung empfohlen. Potentiostatische Messungen sind hingegen bei Beschichtungen oder korrosionsbeständigen Materialien mit hoher Impedanz geeignet [136].

Bei einer EIS-Messung werden sowohl das Strom- als auch das Spannungssignal aufgenommen. Beide Signale haben sinusförmige Verläufe und können mathematisch wie folgt beschrieben werden, wobei i die imaginäre Einheit ist:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{i(\omega t)} \quad 2.10$$

$$U(t) = U_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi)} + U_{OCV} \quad 2.11$$

In Abbildung 2.6 sind der Strom, in Blau, und Spannungssignale, in Rot, schematisch dargestellt. Der Strom oszilliert dabei um $I = 0$ mit einer Amplitude von I_0 und die Spannung oszilliert um die Ruhespannung, U_{OCV} , mit einer Amplitude von U_0 . Sowohl die Spannung als auch der Strom oszillieren mit einer Frequenz, f , und Winkelfrequenz $\omega = 2\pi f$. Die Phasenverschiebung, φ , beschreibt die Verschiebung zwischen Strom und Spannung [137].

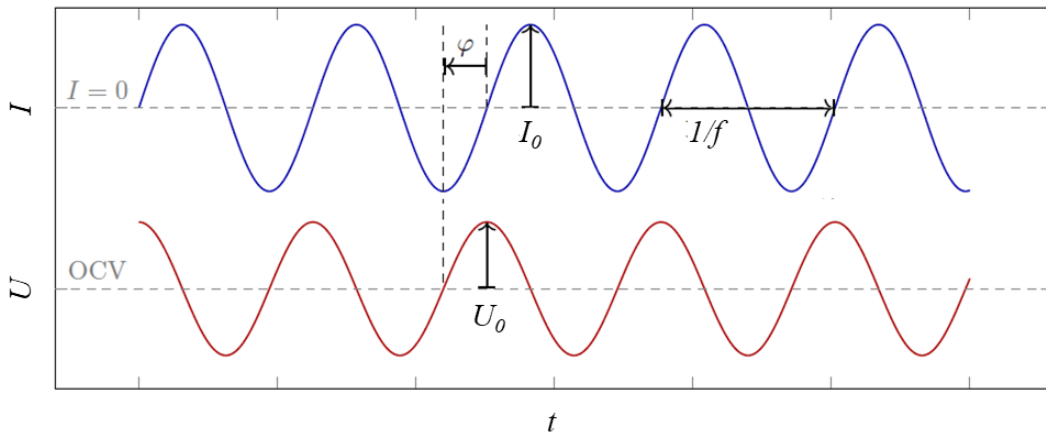


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer EIS-Messung von Stromsignal in Blau und Spannungssignal in rot.

Die Impedanz Z ist ein Maß für den komplexen Wechselstromwiderstand. Dieser ist dem Ohmschen Gesetz für Gleichstrom (DC) ähnlich aber hängt jedoch von der Frequenz ab. Die Impedanz kann wie folgt beschrieben werden [137], [138]:

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{U}(t)}{\tilde{I}(t)} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{i\varphi} = \frac{U_0}{I_0} \cdot (\cos(\varphi) + i \sin(\varphi)). \quad 2.12$$

Wobei $\tilde{U}$ und $\tilde{I}$ die AC-Beiträge der Gleichung 2.10) und 2.11 ohne die Ruhespannung-Offset beschreiben. Die EIS wird in der Regel nicht bei einer einzelnen Frequenz aufgezeichnet, sondern über einen weiten Bereich, der vom Anwendungsfall abhängt. Für Zellen wird häufig der Bereich von 1 mHz bis 10 kHz verwendet, der jedoch von der Chemie sowie der Bauform abhängt.

Die Impedanz ist komplexwertig und kann entweder durch Magnitude und Phase 2.13) oder durch den Real- bzw. Imaginärteil der Impedanz 2.14 dargestellt werden. Beide Darstellungen sind gleichwertig und enthalten den gleichen Informationsumfang [137].

$$\text{Magnitude } |Z| = \frac{U_0}{I_0} \text{ und Phase } \varphi \quad 2.13$$

$$\text{Realteil } Z_{Re} = |Z| \cos(\varphi) \text{ und Imaginärteil } Z_{Im} = |Z| \sin(\varphi) \quad 2.14$$

2.2.2 Graphische Darstellung

Impedanzdaten werden üblicherweise in zwei Arten von Diagrammen dargestellt: dem Nyquist- oder dem Bode-Diagramm [139]. Im Nyquist-Diagramm wird der Realteil, Z_{Re} , auf der x-Achse und der negative Imaginärteil, $-Z_{Im}$, der Impedanz auf der y-Achse dargestellt, wie in Abbildung 2.7a gezeigt. Um die Interpretation der Daten zu erleichtern, sollten die x- und y-Achse gleich skaliert werden. Ein Nachteil des Nyquist-Diagramms ist, dass es keine detaillierten Informationen über die Frequenzabhängigkeit liefert [139]. Im Allgemeinen nimmt die Frequenz von links nach rechts ab, aber das hängt vom untersuchten System ab. Es ist sinnvoll, eine Handvoll Frequenzpunkte in logarithmischen Abständen zu wählen, z.B. ein pro Dekade. Die Details der Frequenzabhängigkeit sind in einem Bode-Diagramm wie in Abbildung 2.7b dargestellt. Die x-Achse zeigt die Frequenz in einer logarithmischen Skala. Sie besteht aus zwei Unterdiagrammen, die normalerweise übereinander dargestellt werden. Die eine y-Achse ist der Betrag der Impedanz, Magnitude, ebenfalls logarithmisch aufgetragen. Die zweite und untere y-Achse ist die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung.

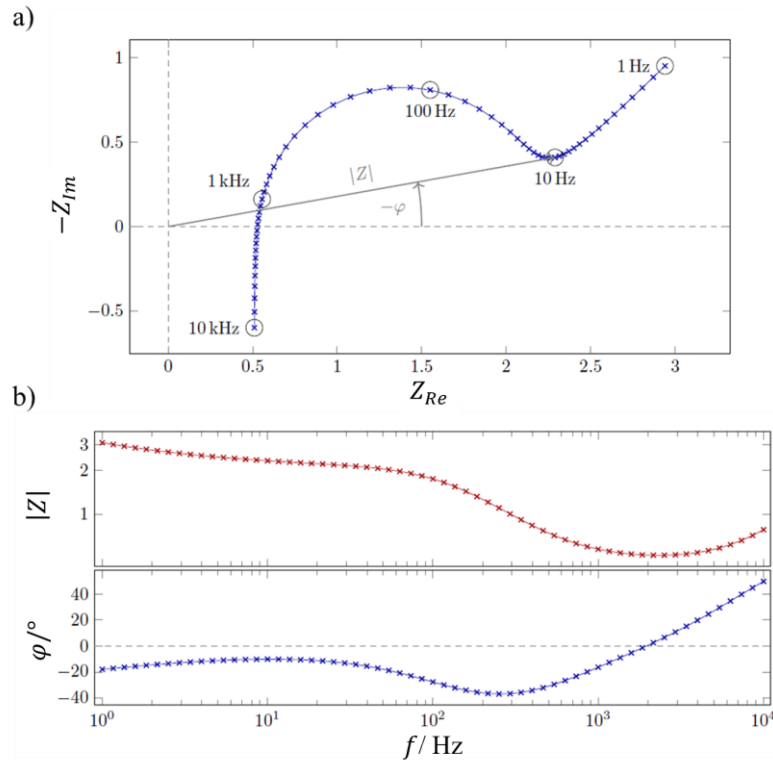


Abbildung 2.7: Exemplarische, simulierte EIS-Daten in a) Nyquist-Diagramm, wo der Realteil auf der x-Achse und der negative Imaginärteil der Impedanz auf der y-Achse aufgetragen ist. Die Magnitude $|Z|$ und Phase φ sind in grau für ein Datenpunkt (10 Hz) dargestellt. Zur Veranschaulichung der allgemeinen Abhängigkeit von der Frequenz sind 5 Datenpunkte hervorgehoben. b) Bode-Diagrammen wo auf die x-Achse die logarithmische Frequenz und auf die y-Achse die Magnitude bzw. Phasenverschiebung aufgetragen wird.

2.2.3 Equivalent Circuits Modell (ECM)

EIS-Daten können mithilfe des elektrischen Ersatzschaltmodells (engl. Equivalent Circuits Model) interpretiert werden. Dieses besteht aus mehreren idealen Schaltungselementen wie beispielsweise Widerstand (R) oder Kondensator (C), die in verschiedenen Kombinationen angeordnet werden, um die komplexen elektrochemischen Vorgänge im System abzubilden. Wenn das Ersatzschaltmodell dem zu untersuchenden System entspricht, ergibt sich ein Impedanzspektrum, das identisch mit dem gemessenen Spektrum ist. Dadurch ermöglicht das Modell eine detaillierte Analyse der einzelnen Beiträge zu Gesamtimpedanz, wie etwa Ladungstransferprozesse, Diffusion oder Doppelschichtkapazitäten. Die Kombination der elektrischen Elemente in einem Ersatzschaltbild sollte angemessen sein, um die physikalische Elektrochemie des Systems präzise zu beschreiben und somit Rückschlüsse auf Materialeigenschaften, Reaktionsmechanismen oder Defekte zu erlauben [136]. Die Impedanz der Schaltungselemente kann wie folgt ausgedrückt werden [140]:

Ein reiner Widerstand

$$Z_R(\omega) = R \quad 2.15$$

Ein reiner Kondensator

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{i\omega C} \quad 2.16$$

Eine reine Spule

$$Z_L(\omega) = i\omega L \quad 2.17$$

Um bestimmte Reaktionen zu beschreiben, werden oft Parallel- und Reihenschaltungen elektrischer Elemente verwendet. Zum Beispiel wird eine Ladungstransferreaktion, die an der Grenzfläche stattfindet, durch die Parallelschaltung eines Widerstands und eines Kondensators modelliert, was in Form einer Doppelschicht erfolgt. Die Impedanz der Parallelschaltung kann wie folgt beschrieben werden [140]:

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad 2.18$$

Und besitzt die entsprechenden Zeitkonstante:

$$\tau_{RC} = RC = \frac{1}{\omega_R} \quad 2.19$$

Die Parallelschaltung eines Widerstands und eines Kondensators erscheint im Impedanzspektrum als idealer Halbkreis. Allerdings sind die Halbkreise in gemessenen Impedanzspektren für reale Systeme nicht ideal, da Inhomogenitäten auf der Oberfläche einer Elektrode vorliegen können. In Schaltungen dieser Systeme wird der Kondensator durch ein konstantes Phasenelement ersetzt. Die Impedanzantwort für ein reines Konstantphasenelement kann wie folgt beschrieben werden [140]:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{(i\omega Q)^n}, \text{ mit } 0,5 \leq n \leq 1 \quad 2.20$$

In einer Parallelschaltung mit einem Kondensator folgen die Impedanzantwort sowie die entsprechende Zeitkonstante

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega RQ)^n} \quad 2.21$$

$$\tau_{RQ} = RQ \quad 2.22$$

2.2.4 Distribution of Relaxation Times (DRT)

Die Verteilung der Relaxationszeiten (Distribution of Relaxation Times, DRT) ist eine Methode zur Analyse von EIS-Daten. In der Realität besitzt eine Zelle nicht eine Zeitkonstante, sondern eine Vielzahl, welche die Dynamik verschiedener Prozesse beschreiben. Bei der DRT wird davon ausgegangen, dass die Zeitkonstanten dargestellt werden können durch eine unendliche Reihe von (RC)-Elementen in Reihe mit einem Widerstand, R_Ω . Jede Zeitkonstante $\tau = RC$ hat einen relativen Beitrag von $g(\gamma)$ zum gesamten Impedanz Spektrum. Der Beitrag wird durch den Polarisationswiderstand, R_{pol} , normiert, was insgesamt zu Gleichung 2.23 folgt [19], [141], [142].

$$Z_{Pol}(\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{R_{pol,k}}{1 + j\omega\tau_k} = \sum_{k=1}^N \frac{g_k}{1 + j\omega\tau_k} \quad \text{mit} \quad \sum_{k=1}^N g_k = R_{pol} \quad 2.23$$

Liegt die Summe im Bereich $\tau_k \in [0, \infty]$ und ist sie gültig, kann bei $N \rightarrow \infty$ eine kontinuierliche Verteilungsfunktion $g(\tau)$ definiert werden. Die integrale Grundform der DRT ist wie folgt beschrieben:

$$Z_{Pol}(\omega) = R_{pol} \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad \text{mit} \quad \int_0^\infty g(\tau) d\tau = 1; \quad g(\tau) \geq 0 \quad 2.24$$

Das Spektrum wird hier mathematisch beschrieben und kann in eine Kombination von Polarisationsprozessen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten zerlegt werden. Dadurch können die verschiedenen Polarisationsprozesse deutlicher getrennt werden, als mit der reinen Impedanzkurve oder einem Fitting möglich wäre [141].

3 Experimentelle Untersuchungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine prismatische Zelle auf allen Ebenen untersucht, um das Swelling-Verhalten von der Zelle bis auf Modul zu analysieren. Auf Zellebene wurde ein Prüfstand konstruiert und implementiert, der die Durchführung verschiedener Tests zur Charakterisierung des Swelling-Verhaltens der Zelle ermöglichte. Im Folgenden wird auf die grundlegenden Informationen der Zelle eingegangen sowie Aufbau und Testablauf.

3.1 Basisinformation der Zelle

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine prismatische Zelle mit einer Graphit/NMC811-Chemie und einer typischen Elektrolyt Zusammensetzung, welche 1,0 mol/L LiPF₆ (vor der Formierung) sowie eine Mischung aus linearen und zyklischen Carbonaten und Additiven beinhaltet, sowohl auf Zellebene als auch auf Modulebene untersucht. Alle Zellen wurden mit einer Spannung von ~3,54 V geliefert. Die Pole befinden sich an der Oberseite der Zelle. Nach Angaben des Zellenherstellers können die Zellen zwischen 2,8 V und 4,2 V betrieben werden. In Tabelle 3.1 sind die Basisinformationen der Zelle tabellarisch aufgelistet.

Tabelle 3.1: Auflistung der Basisinformation der angewandten Zelle.

Chemie	Graphit / NMC811
Kapazität [Ah]	116
Ladeschlussspannung [V]	4.2
Entladeschlussspannung [V]	2.8
Maße [mm] L x B x H	301 x 26 x 91
Zellmasse [g]	1765

Bei der Zelldesign handelt es sich um eine gewickelte Elektrodenstruktur, Jelly Roll (JR), mit den Abmessungen 280 x 84 x 25 mm. Die Wicklung erfolgt flach um die lange Zellachse, weshalb die JR links und rechts offen ist. Die Wicklung ist so dicht, dass nach dem Aufbau kein Hohlkern in der Mitte der JR vorhanden ist. An den offenen Enden der JR-Verbindung zum Stromabnehmer befinden sich der Anodenüberhang, ein zusätzlicher Separator sowie die Stromabnehmerfähnchen, welche mit einer Scheibe verschweißt sind. In Abbildung 3.1 befinden sich CT-Aufnahmen von der Zelle sowie eine Darstellung von Stromabnehmerfähnchen.

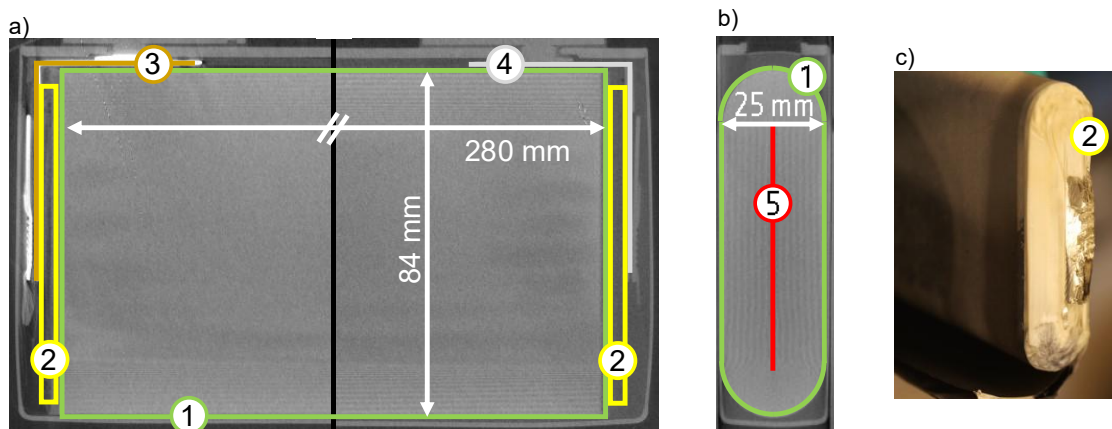


Abbildung 3.1: a) und b) Computertomografische Querschnittsbilder prismatischer Zellen, die (1) die horizontal ausgerichtete einzelne Jelly Roll (grün hervorgehoben), (2) den Separatorüberhang an den beiden offenen Seiten der Jelly Roll zeigen, (3) die Anoden-Stromabnehmerlasche (braun hervorgehoben), (4) die Kathoden-Stromabnehmerlasche (grau hervorgehoben), (5) die Lücke in der Mitte der Jelly-Rolle (rot hervorgehoben). (c) Bild der Kathodenstromkollektorseite der Jelly Roll (nach Entfernung der Stromkollektorlasche), das den hervorstehenden Separator zeigt.

3.2 Experimentelle Untersuchung auf Zellebene

3.2.1 Testaufbau

Zur Messung der Ausdehnung der Zellen wurde ein Dilatometer konstruiert und aufgebaut. Die Ausdehnung der Zellen wurde dabei gemessen, während die angebrachte Verpresskraft nahezu konstant gehalten wurde. Eine Darstellung vom Dilatometer befindet sich in Abbildung 3.3. Das Dilatometer besteht aus festen oberen und unteren Platten sowie drei beweglichen Platten. Eine bestimmte Kraft wird durch insgesamt 12 Druckfedern über 8 Schrauben auf die Zelle ausgeübt. Es ist entscheidend, dass die anfängliche Druckkraft und die Federrate so gewählt werden, dass die irreversible Ausdehnung während der Lebensdauer der Zelle nicht zu einem signifikanten Anstieg der Kraft führt. Um dies zu überprüfen, wurde eine Kraftmessdose zwischen der zweiten Platte und der Bodenplatte positioniert. Die Ausdehnung wurde mit einem Wegsensor gemessen, der an einem Bolzen in der Mitte der Mittelplatte befestigt war.

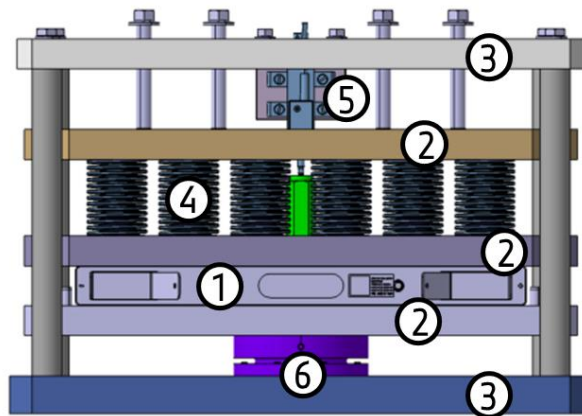


Abbildung 3.3: Dilatometeraufbau. 1) Zelle, 2) bewegliche Platten, 3) feste Platten, 4) Federpaket, 5) Wegsensor und 6) Kraftmessdose (KMD).

Die Dilatometer wurden in einer Klimakammer untergebracht, um die Temperatur zu kontrollieren. Zur Messung der Zelltemperatur wurde ein Temperatursensor am Boden des Zellgehäuses angebracht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Druckkräfte von 2 kN, 5 kN und 10 kN angebracht. Die ausgewählten Kräfte sind als realistisch einzustufen und entsprechen in etwa der anfänglichen Verpresskraft bei der Modulmontage (2 kN), darüber hinaus aber auch den bei der Lebensdauer entstehenden Kräften (5 kN und 10 kN). Die Druckkräfte wurden bei Raumtemperatur aufgebracht, bevor die Dilatometer in die Klimakammern gestellt wurden. Die Federn sind für einen Einsatz bis zu einer Temperatur von 250 °C geeignet und ihre Elastizität wird bei Temperaturen unter 100 °C nicht beeinträchtigt, wie in den Spezifikationen der Federn angegeben. Im Rahmen der zyklischen Alterungsstudie wurden drei Umgebungstemperaturen sowie drei Druckkräfte definiert. Die gewählten Temperaturen lagen bei 5 °C (niedrig), 25 °C (Referenz) und 45 °C (hoch). Bei der kalendarischen bzw. der gemischten Alterung betrug die Umgebungstemperatur 60 °C. Des Weiteren wurde bei der zyklischen Alterung bei 25 °C eine gemischte Alterung durchgeführt. Aufgrund vergleichsweise niedrigen Umgebungstemperaturen können temperaturbedingte Änderungen des Federdrucks vernachlässigt werden. Die Abbildung 3.2 zeigt die Aufteilung der Zellen in einer schematischen Darstellung. Dabei wurde für jeden Parameter 3 Zellen vorgesehen.

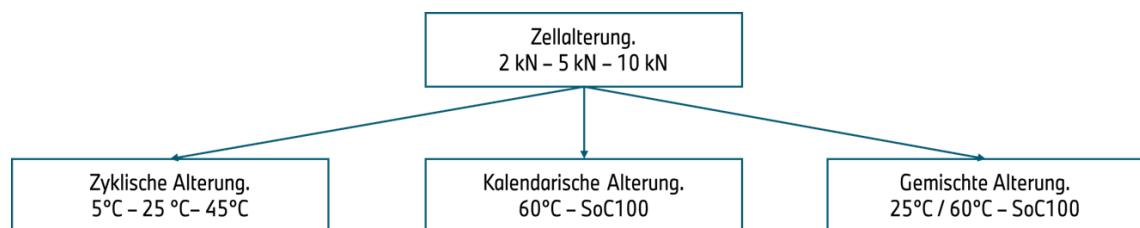


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Prüfplans auf Zellebene.

3.2.2 Testablauf

Für die vorliegende Arbeit wurden unterschiedliche Test auf Zellebene durchgeführt, um das Swelling-Verhalten der Zelle zu analysieren. Für die Grundcharakterisierung wurden die OCV-Bestimmung, Ratentest, Temperatur- und SoC-Sensitivität der EIS-Messung durchgeführt. Für die Alterung der Zellen wurden drei Verfahren angewandt: die zyklische Alterung, die kalendarische Alterung und die gemischte Alterung, welche eine Kombination aus kalendarischer und zyklischer Alterung darstellt. Um eine Vergleichbarkeit der Zellen zu gewährleisten, wurden identische Zwischenprüfungen durchgeführt. Die Zellen wurden alle bei Raumtemperatur und im Versandzustand mit einer Spannung von $\sim 3,54$ V in das Dilatometer eingebaut und die Verpresskraft wurde eingestellt. Die eingestellten Verpresskräfte waren wie im vorherigen Unterkapitel erwähnt: 2 kN, 5 kN und 10 kN. Zunächst wurde eine zyklische Alterung durchgeführt, gefolgt von einer parallelen kalendarischen und gemischten Alterung. Im Folgenden wird auf die einzelnen Alterungsmethoden und deren Ablauf eingegangen.

Grundcharakterisierung der Zelle

Für die OCV-Bestimmung und SoC-Sensitivität der EIS-Messung wurde die Relaxationsmethode angewandt. Dabei wurde die Zelle in 10 % SoC-Schritten mit einer Relaxationsphase zwischen den Schritten entladen. Zunächst wurde die Zelle mit CC-CV (konstant Strom (CC) – konstante Spannung (CV)) auf 100 % SoC geladen und mittels CC-Entladen die tatsächliche Entladekapazität gemessen, welche als Bezugskapazität für die SoC-Einstellung diente. Anschließend wurde die Zelle wieder vollgeladen, um die Leerlaufspannung beim Entladen zu bestimmen. Die Entladung der Zelle erfolgte mit einer C-Rate von C/3, bis ein SoC von 10 % erreicht wurde. Nach Erreichen des jeweiligen SOC-Schritts wurde die Zelle für drei Stunden relaxiert, um die Leerlaufspannung in Abhängigkeit von SOC zu bestimmen. Anschließend wurde eine EIS-Messung durchgeführt. Die Entladeschlussspannung wurde so lange beibehalten, bis entweder die Zelle bei 2,8 V entladen war oder der SOC bei 0 % lag. Um die Temperatursensitivität der EIS-Messung zu untersuchen, wurden EIS-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Analog zu den Messungen der SoC-Sensitivität wurden auch hier EIS-Messungen in 10 % SoC-Schritten durchgeführt, wobei eine dreistündige Relaxationszeit zwischen den Messungen eingehalten wurde. Die OCV-Bestimmung sowie die SoC- und Temperatursensitivität der EIS-Messungen wurden alle bei einer Verpresskraft von 2 kN durchgeführt. Der Ratentest wurde bei zwei unterschiedlichen Verpresskräften durchgeführt, und zwar 2 kN und 10 kN. Die Zelle wurde stets mit C/3 CC-CV auf 100 % SoC geladen, wobei das Abschaltkriterium bei der CV-Phase auf C/50 gesetzt wurde. Die Entladeraten waren C/3, C/2, 1C und 2C. Für jede Entladerate wurden drei Zyklen durchgeführt. Die Abbildung 3.4 zeigt den gesamten Stromverlauf für die eine Kraftstufe. Danach wurde die Kraft manuell umgestellt.

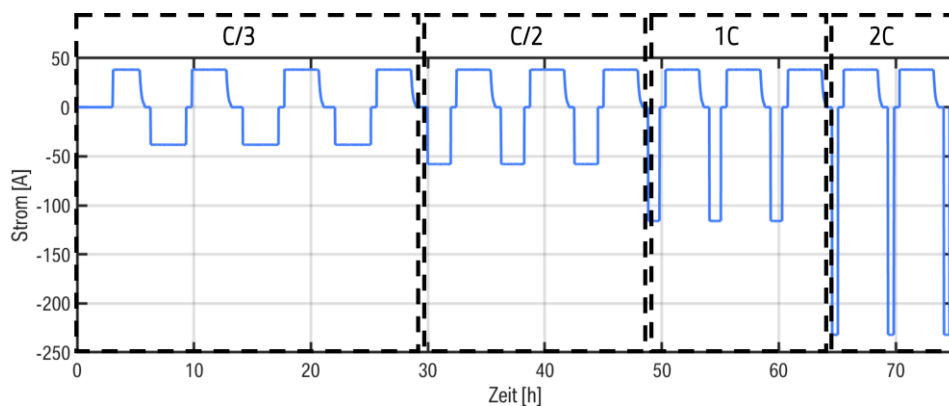


Abbildung 3.4: Stromverlauf bei dem Entladeratentest, wobei die Raten C/3, C/5, 1C und 2C bei unterschiedlichen Verpresskräften untersucht wurden.

Zyklische Alterung

Vor Beginn der Zyklisierung wurde die Kammertemperatur auf die Zieltemperatur eingestellt, wobei jede Kraftstufe bei drei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen, 5°C, 25°C und 45°C untersucht wurde. Um ein thermisches Gleichgewicht zu gewährleisten, wurden die Zellen für einen Zeitraum von drei Stunden ruhen gelassen. Ein Zyklus umfasst das Laden mit 1C CC bis zum Erreichen der Ladeschlussspannung von 4,2 V. Anschließend folgt eine CV-Phase bei 4,2 V, bis der Strom für die ersten 300 Zyklen unter C/50 fällt, danach unter C/20. Diese Änderung wurde aufgrund der längeren CV-Phase mit zunehmender Zellalterung vorgenommen. Die Zellen ruhen dann 30 Minuten, bevor eine 1C CC-Entladephase eingeleitet wird, bis die Entladeschlussspannung von 2,8 V erreicht ist. Des Weiteren wurden während aller Tests die Dickenänderungen der Zelle sowie die Kraft der Kraftmessdose aufgezeichnet, zusätzlich zu den üblichen Signalen von Spannung, Strom und Temperatur. Die Zellen wurden entweder zyklisiert bis 1000 Zyklen erreicht wurden oder bis zu einem SOH von 80 %, je nachdem, welches Kriterium zuerst erfüllt wurde. Alle 50 Zyklen wurde die Kapazität der Zellen bestimmt sowie EIS-Messungen durchgeführt.

Kalendarische Alterung

Die kalendarische Alterung ist eine Methode zur Alterung, bei der die Zellen bei einem bestimmten SoC und einer bestimmten Temperatur gelagert werden. Während der Lagerung wurden die Spannungs- und Temperaturwerte der Zellen aufgezeichnet sowie Kraft und Ausdehnungsänderungen erfasst. Alle 30 Tage wurde eine Kapazitätsüberprüfung und EIS-Messungen durchgeführt. Die Zellen wurden vor der Lagerung vollständig mit C/3 CC auf die Ladeschlussspannung von 4,2 V geladen. Diese Spannung wurde beibehalten, bis der Ladestrom unter C/50 fiel. Die Lagertemperatur betrug 60 °C. Die Tests wurden durchgeführt, bis ein SoH-Wert von 80 %, oder bis eine Gesamt-Testzeit von 300 Tagen erreicht wurde.

Gemischte Alterung

Die sogenannte "gemischte Alterung" bezeichnet eine Kombination aus kalendarischer und zyklischer Alterung. Diese Methode ist besonders geeignet für den Einsatz in Fahrzeugen, da sie den realen Bedingungen in einem solchen Umfeld besser entspricht. Um eine Vergleichbarkeit mit

anderen Alterungsverfahren zu gewährleisten, wurden die gleichen Parameter für die kalendari-sche Alterung sowie die zyklische Alterung mit einer Temperatur von 25 °C ausgewählt. Die Zellen wurden abwechselnd zyklisiert (100 Zyklen) und gelagert (30 Tage). Insgesamt wurden sie 90 Tage gelagert und liefen 400 Zyklen durch. Die Lagerung erfolgte bis zur Erreichung einer SoH von 80 %.

Zwischenprüfungen

Für die Zwischenprüfungen wurden zwei Charakterisierungsmessmethoden durchgeführt: erstens eine Kapazitätsüberprüfung bzw. Gesundheitszustandsermittlung (SoH) und danach eine elektro-chemische Impedanzspektroskopie (EIS).

Der Gesundheitszustand ist eines der Hauptmerkmale der Zellalterung [143] und wird in der vor-liegenden Arbeit, analog zu Gleichung 2.7, wie folgt definiert:

$$SoH = \frac{Q_{x \text{ Zyklen}}}{Q_{BoL}}. \quad 3.1$$

Die anfängliche Kapazität einer Zelle wird dabei als Q_{BoL} bezeichnet. Die verfügbare Kapazität nach x Zyklen wird als $Q_{x \text{ Zyklen}}$ dargestellt. Zur Ermittlung der Kapazität der Zelle wird der Strom beim Entladen über die Entladezeit integriert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kapazität alle 50 Zyklen bzw. alle 30 Tage bestimmt. Zunächst wurde eine Umgebungstemperatur von 25 °C eingestellt und anschließend eine dreistündige Ruhephase eingelegt, um das thermische Gleichgewicht sicherzustellen. Die Bestimmung der Zellkapazität erfolgte durch ein C/3-CC-CV-Laden mit Abschaltkriterium von 4,2 V und C/50 sowie ein C/3-CC-Entladen auf die Entladeschluss-spannung von 2,8 V. Nach jedem Lade- und Entladevorgang wurde eine einstündige Ruhepause eingelegt. Der beschriebene Prozess wurde dreimal wiederholt, um die Kapazität der Zelle durch die dritte Entladekapazität zu bestimmen. Die erste Messung der Kapazität, Q_{BoL} , wurde zur Be-stimmung des Gesundheitszustandes (SoH) herangezogen und mit einem Wert von 100 % gesetzt.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden EIS-Messungen sowohl bei der Grundcharakterisierung bei 0–100 % SoC als auch bei den Alterungstests bei vier verschiedenen SoCs durchgeführt: 100 %, 70 %, 40 % und 10 %. Bei der Grundcharakterisierung wurde die EIS-Messung in 10 % SoC-Schritten durchgeführt. Zunächst wurden die Zellen mit C/3 CC auf 4,2 V geladen, gefolgt von einem CV bei 4,2 V, bis $I < C/50$. Anschließend wurde, sofern erforderlich, die Temperatur auf die gewünschte Temperatur eingestellt und eine dreistündige Ruhephase eingelegt, um ein Gleichgewicht herzustellen. Im Anschluss wurden EIS-Messungen bei 100 % SOC über einen Frequenzbereich von 100 mHz bis 5 kHz durchgeführt. Die SoC-Einstellung wurde anhand der zuvor durchgeführten Kapazitätsbestimmung mit C/3 eingestellt. Im Rahmen der Grundcharak-terisierung wurden die EIS-Messungen zehnmal innerhalb der dreistündigen Ruhephase durchge-führt, um die Relaxationseffekte der Zelle zu untersuchen. Im Rahmen der Alterungstests wurden jeweils drei Messungen durchgeführt, mit einer Stunde Pause zwischen den Tests.

Die Abbildung 3.5 präsentiert den Spannungsverlauf bei einem Block zyklischer Alterung sowie die dazugehörigen Zwischenprüfungen, welche sich bis zur Erreichung einer SoH von 80 % oder der Absolvierung von 1000 Zyklen wiederholen.

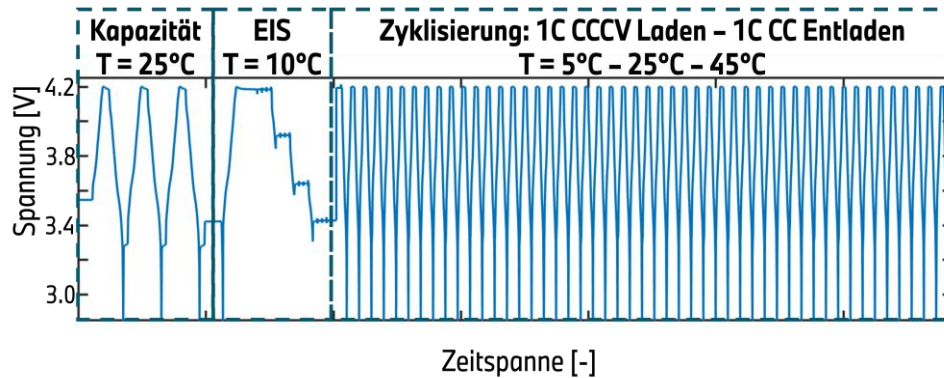


Abbildung 3.5: Spannungsverlauf bei der Wiederholeinheit bei der zyklischen Alterung.

3.3 Experimentelle Untersuchungen auf Modulebene

3.3.1 Modulaufbau

Ausgehend von der prismatischen Zelle, besteht ein Modul in der Regel aus mehreren Zellen, zwei Druckplatten, zwei Zugankern, Kühlung, Kleber sowie verschiedenen Zwischenmaterialien zwischen den Zellen. Abbildung 3.6 präsentiert einen schematischen Aufbau eines Moduls. Dabei zeigt Abbildung 3.6a eine Draufsicht, während Abbildung 3.6b eine Seitenansicht darstellt. Um das Swelling-Verhalten von Modulen zu untersuchen, ist entweder eine Zerstörung der Module erforderlich, gefolgt von einer post Mortem-Untersuchung der Ausdehnung, oder die Integration von Messtechnik im oder am Modul. In der vorliegenden Arbeit wurden beide Methoden angewandt. Zunächst wurden drei gealterte Module mit unbekannter Historie untersucht. Anschließend wurde ein Modul mit integrierter Messtechnik aufgebaut und am Prüfstand geprüft.

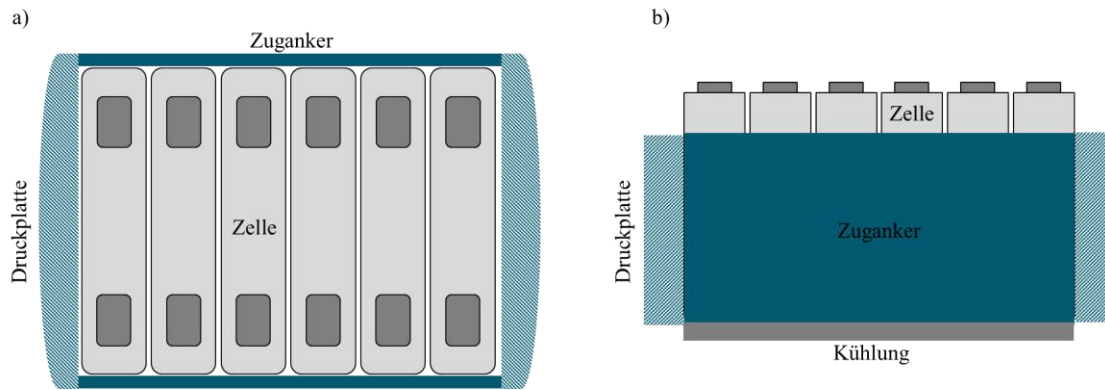


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung eines Zellmoduls a) Draufsicht und b) Seitenansicht.

Zur nachträglichen Messung des Swelling-Phänomens an Modulen wurden Dehnmessstreifen (DMS) an den Zugankern angebracht. Ein Dehnmessstreifen (DMS) ist ein Messgerät, welches die mechanische Dehnung eines Materials durch eine Änderung seines elektrischen Widerstands misst. Der DMS besteht aus einem dünnen Metallfilm, der auf einem nichtleitenden Material befestigt ist. Bei einer Dehnung des Materials dehnt sich auch der Metallfilm, was zu einer Änderung seines elektrischen Widerstands führt. Die resultierende Änderung kann folglich gemessen und in eine Dehnungsgröße umgerechnet werden. Abbildung 3.7 veranschaulicht den schematischen Aufbau eines DMS sowie den DMS-bestückten Zuganker.

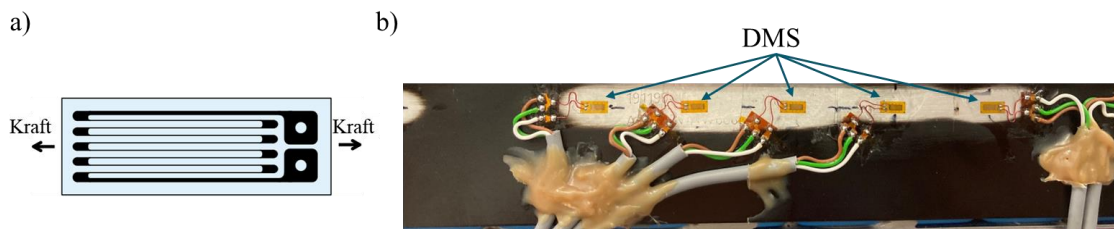


Abbildung 3.7: a) Schematische Darstellung eines DMS und b) insgesamt fünf angebrachte DMS auf einem Zuganker.

Um eine Verbindung zwischen den DMS und dem Prüfstand herzustellen, war die Verwendung eines Verstärkers zwischen den beiden erforderlich. Der Prüfstand misst die Änderungen in Spannung (V), wobei zur Umrechnung in die mechanische Spannung in MPa ein entsprechender Umrechnungsfaktor benötigt wird. Für die Ermittlung des Kalibrierfaktors werden im Folgenden zwei allgemein bekannte Formeln angewandt [144], [145]:

$$\sigma = E_{\text{modul}} \cdot \varepsilon \quad 3.2$$

$$\frac{U_m}{U_s} = \frac{1}{4} \cdot B \cdot k \cdot \varepsilon. \quad 3.3$$

Dabei bezeichnet σ die mechanische Spannung, E_{modul} den Elastizitätsmodul (E-Modul) und ε die Dehnung. Die gemessene Differenzspannung U_m , die Speisespannung der Messbrücke U_s , der

Brückenfaktor B sowie der K-Faktor des verwendeten DMS k sind erforderlich, um die mechanische Spannung zu berechnen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit einer Viertelbrücke gemessen, was einem Brückenfaktor von 1 entspricht. Der K-Faktor des verwendeten DMS beträgt 2,13. Gemäß Datenblatt des DMS-Verstärkers entspricht eine Spannung von 10 V 2 mV/V, sodass sich ergibt:

$$\varepsilon = \frac{\frac{U_m}{U_s}}{\frac{1}{4} \cdot k \cdot 1}, \text{ mit } \frac{U_m}{U_s} = 0,002 \frac{V}{V} \quad 3.4$$

$$\sigma = E \cdot \frac{0,002 \frac{V}{V}}{\frac{1}{4} \cdot k \cdot 1} \quad 3.5$$

Unter Berücksichtigung der zuvor genannten Parameter lässt sich bei einer Ausgangsspannung von 10 V und einem E-Modul von 70000 N/mm² für Aluminium ermitteln:

$$\sigma = 70000 \frac{N}{mm^2} \cdot \frac{0,002 \frac{V}{V}}{\frac{1}{4} \cdot 2,13 \cdot 1} \cong 263 \frac{N}{mm^2} = 263 \text{ MPa}. \quad 3.6$$

Dies impliziert, dass ein Wert von 26,3 MPa bei einer am Verstärker gemessenen Spannung von einem Volt resultiert. Bei einer Ausgangsspannung von null Volt entspricht der Kennwert ebenfalls null MPa. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein linearer DMS mit der Bezeichnung EA-13-125BZ-350 von der Firma Micro Measurement verwendet.

Um die DMS-Messungen miteinander zu vergleichen, ist die Kenntnis der Position der Messung von entscheidender Bedeutung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass DMS lediglich lokale Dehnungen bzw. Stauchungen misst. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Positionierung der Streifen anhand von vorliegenden Simulationsdaten ermittelt, wie in Abbildung 3.9 dargestellt. Die vorliegende Simulation zeigt ein Modul, welches im Vergleich zum aufgebauten Modul um zwei sogenannte logische Zellen länger ist, ansonsten jedoch identisch aufgebaut ist. Eine logische Zelle bezeichnet alle Zellen, die sich in einem Parallelverbund befinden. Die bildliche Verteilung der mechanischen Spannungen aus der Simulation ist in Abbildung 3.9a dargestellt. Jeder schwarze Punkt repräsentiert einen Messpunkt, der als DMS angenommen werden kann. Die Ergebnisse der mechanischen Spannungen aus der Simulation sind in Abbildung 3.9b dargestellt. Dabei wurde angenommen, dass sich alle Zellen gleichmäßig ausdehnen und an den Druckplatten bzw. an den beiden Enden des Moduls eine Kraft von jeweils 24 kN herrscht. Um eine valide Messung der mechanischen Spannung über den gesamten Zuganker zu gewährleisten, war die Auswahl eines Bereichs erforderlich, der die homogensten Ergebnisse liefert. Als Ort für die Anwendung der Dehnungsmessstreifen wurde der in Abbildung 3.9b rot dargestellte Bereich ausgewählt, in dem die Spannungen im Zuganker am homogensten sind. Innerhalb der ersten und zweiten Reihe von oben befindet sich ein Lager, wobei die gewählte Position der Dehnungsmessstreifen einen Abstand von 4 cm zum Lager aufweist.

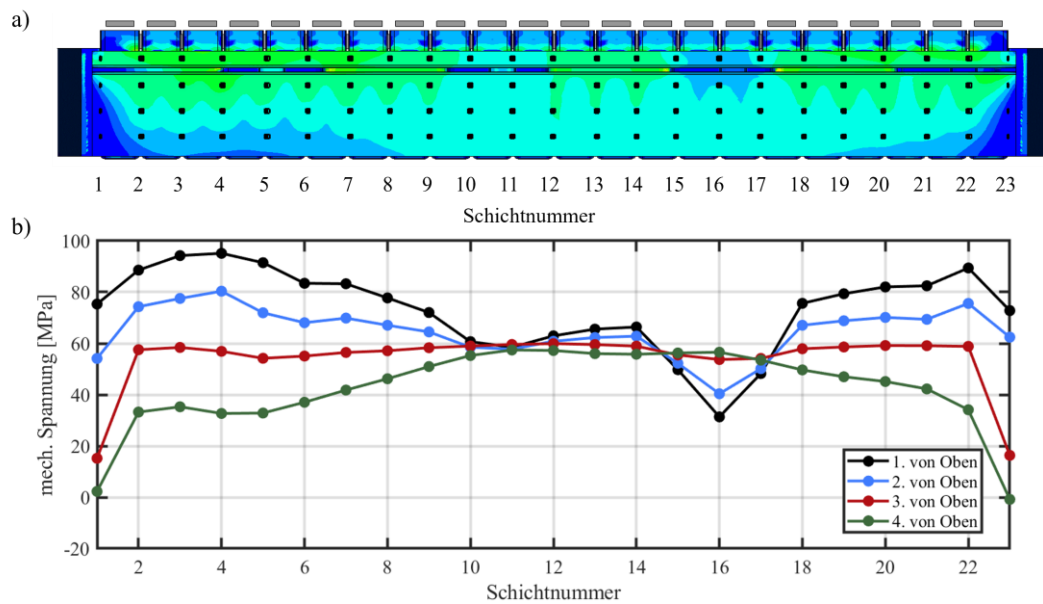


Abbildung 3.9: Ergebnisse der Simulation der mechanischen Spannungen im Zuganker bei einer herrschenden Kraft der Druckplatten von 24 kN. a) Farbliche Darstellung der mechanischen Spannungsverteilung, wobei jeder schwarze Punkt als DMS angenommen werden kann. b) Verlauf der mechanischen Spannung im Zuganker über die Schicht.

Insgesamt wurden 24 DMS auf die drei Module appliziert. Die Module lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe umfasst die Module 4 und 8, welche jeweils fünf DMS aufweisen. Die zweite Gruppe besteht aus Modul 9, welches 14 DMS auf den beiden Zugankern rechts und links verteilt aufweist. Eine schematische Darstellung dieser Verteilung und Position der DMS findet sich in Abbildung 3.8.

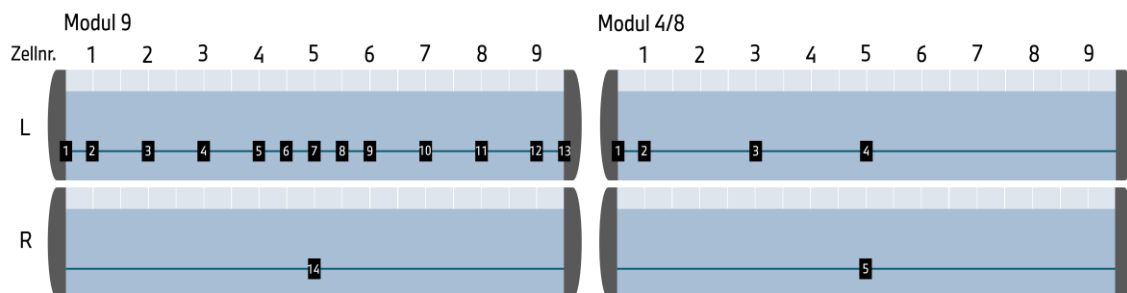


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Verteilung und Position der DMS auf drei Modulen

Im Rahmen der Untersuchung wurden darüber hinaus EIS-Messungen auf Modulebene bei jeder logischen Zelle durchgeführt. Um dies für die Dauerrückläufermodule zu ermöglichen, wurden 3-D-PE-Teile gefertigt und an jede logische Zelle geklebt (vgl. Abbildung 3.10a). Der Kontakt zwischen Zelle und Messgerät wurde durch Federkontakte gewährleistet, wie in Abbildung 3.10b dargestellt. Das gesamte Messsystem wurde mit einem beweglichen 3D-Teil fixiert (vgl. Abbildung 3.10c). Der Stromanschluss erfolgt über einen Kabelschuh auf der rechten Seite, während die Spannungsmessung über Bananenstecker auf der linken Seite gewährleistet wurde. Die Abbildung 3.10d veranschaulicht das Messsystem, welches mit einem Modul verbunden ist. Im Anschluss an jede Messung wurde das 3D-Teil auf die Nachbarzelle kontaktiert, bis alle Zellen im Modul durchgemessen sind.

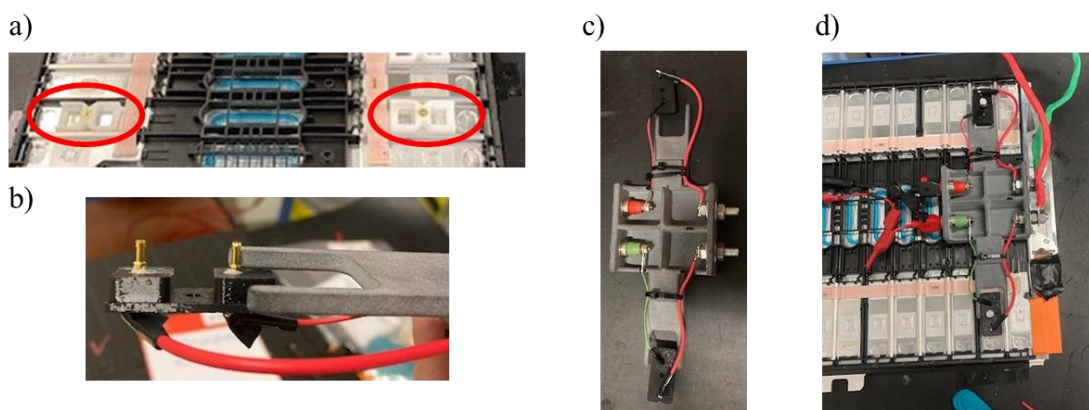


Abbildung 3.10: Aufbau und Durchführung der EIS-Messung an Dauerrückläufermodulen, a) 3-D-PE Teil, b) Federkontakte, c) beweglicher Teil, um die Kontaktierung und Durchführung der Messung zu gewährleisten und d) das aufgebaute Messsystem an einem Modul angeschlossen.

Auf Modulebene wurden ebenfalls EIS-Messungen durchgeführt, wobei die Kontaktierung über einen Stempel (s. Abbildung 3.11) gewährleistet wurde. Dadurch war es möglich, die EIS Messung in gewissem Umfang zu automatisieren.

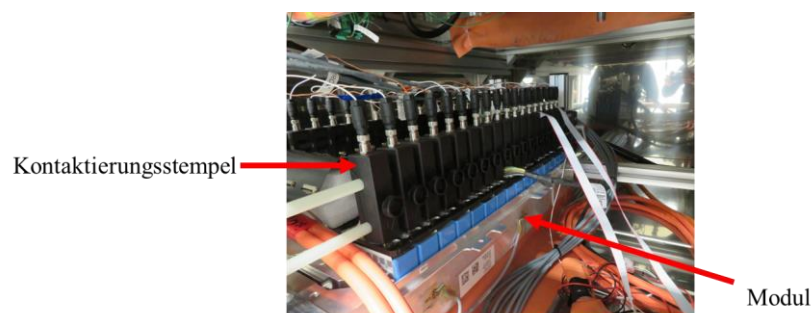


Abbildung 3.11: Kontaktierung für die EIS-Messung über ein Kontaktierungsstempel.

Zur Messung des Swelling-Verhaltens im Modul wurde zusätzlich eine Kraftmessdose eingesetzt, um den Kraftverlauf des Moduls über dessen Lebensdauer zu untersuchen. Eine Modifikation der

Druckplatte ist jedoch erforderlich, um dies zu ermöglichen. Die entsprechende Modifikation ist in Abbildung 3.12a dargestellt. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde eine bewegliche Platte, wie in Abbildung 3.12b dargestellt, zwischen der Zelle und der Kraftmessdose (vgl. Abbildung 3.12c) positioniert. Die besagte Platte wird durch die Bewegung der Zellen und den dadurch entstehenden Druck gegen die Kraftmessdose gedrückt.

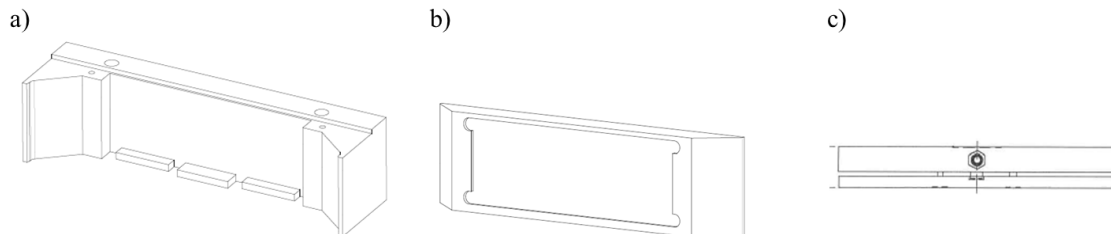


Abbildung 3.12: Darstellung der a) Sonderdruckplatte, b) beweglicher Platte die zwischen Zellen und Kraftmessdose platziert ist und c) die Kraftmessdose.

Des Weiteren wurden zur Analyse des Druckunterschieds zwischen den Zellen im Modulverbund Druckmessfolien (DMF) implementiert. Insgesamt wurden zehn Folien mit jeweils 256 Messstellen und einer Dicke von 100 μm installiert. Die Abbildung 3.13a veranschaulicht das Funktionsprinzip der Folien in einer schematischen Darstellung, während die Abbildung 3.13b den Messaufbau zeigt. Die Verbindung der Folien mit dem Kabelbaum sowie der entsprechenden Ausleseelektronik erfolgte mittels eines geeigneten Kabels. Die Folien weisen eine Anordnung piezoresistiver Matrizen zur Druckmessung in einem 32x8-Raster auf. Die Ausleseelektronik erfasst die Leitfähigkeit jedes Elements in der Matrix und generiert auf dieser Grundlage ein Druckbild. Dies erfolgt auf Basis einer invertierenden Verstärkerschaltung. Für jeden Sensor wird ein Operationsverstärker mit einer negativen Referenzspannung U_{Ref} versorgt, welche die Empfindlichkeit des Systems bestimmt. In Abhängigkeit des zu betrachtenden Kraftbereichs kann die Empfindlichkeit zwischen 0 und 2,5 V variiert werden. Das verstärkte Ausgangssignal U_{OUT} zeigt eine monoton steigende und lineare Abhängigkeit von der Krafteinwirkung. Im Rahmen der Untersuchung wurde ein U_{Ref} von 0,07 V festgestellt, sodass eine Messung der Druckverteilung über die gesamte Lebensdauer möglich war, ohne dass das Maximum des Rohwertes erreicht wurde. Nach dem Erreichen des Maximums lässt sich jedoch keine Aussage darüber treffen, ob der Druck noch weiter angestiegen ist oder nicht.

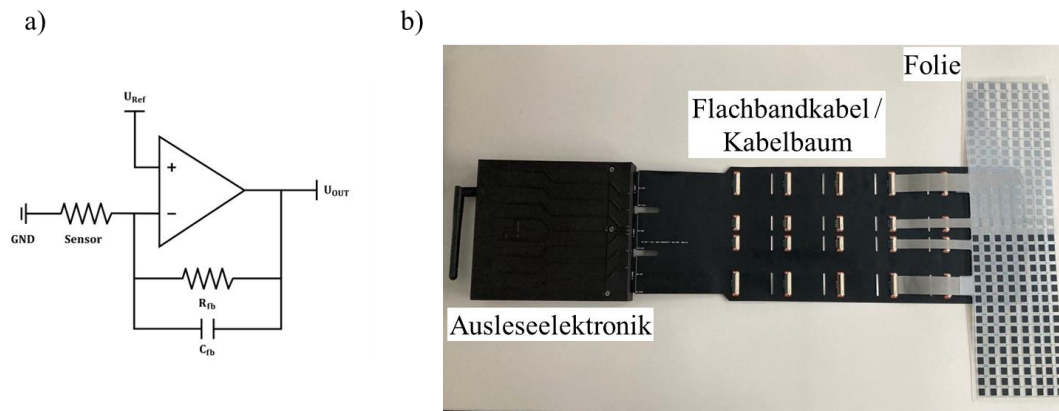


Abbildung 3.13: a) Funktionsprinzip der Druckmessfolie und b) Tischaufbau des Messsystems.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchung wurden insgesamt 13 DMS auf den Zugankern des zu untersuchenden Moduls appliziert. Zusätzlich wurde ein DMS an der gegenüberliegenden Seite der Druckplatte angebracht. Die Positionen der DMS sind in Abbildung 3.14 schematisch dargestellt, wobei die Position der DMS nahezu die gleiche Entfernung von der Lagerung aufweist wie bei den anderen Dauerrückläufermodulen.

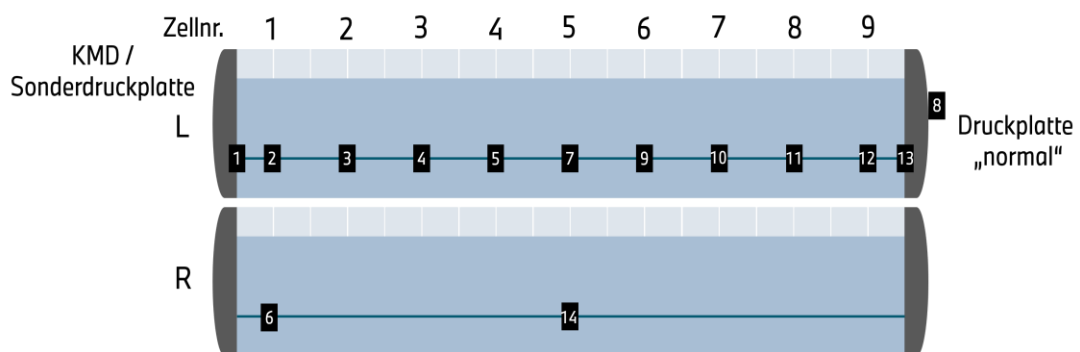


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung von der Positionierung der DMS. Dabei wurden 11 DMS auf den linken Zuganker, zwei auf den rechten Zuganker und ein DMS auf die normale Druckplatte appliziert. Gegenüber der normalen Druckplatte befindet sich eine Sonderdruckplatte und Kraftmessdose (KMD).

Die vollständige Aufrüstung des Moduls in der Klimakammer ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Dabei zeigt Abbildung 3.15a als Beispiel den DMS 6 welches sich auf dem rechten Zuganker befindet, Abbildung 3.15b eine Topansicht des Moduls, in der der Kabelbaum für die Druckmessfolie zu sehen ist, und Abbildung 3.15c das vollständig aufgerüstete Modul in der Klimakammer.

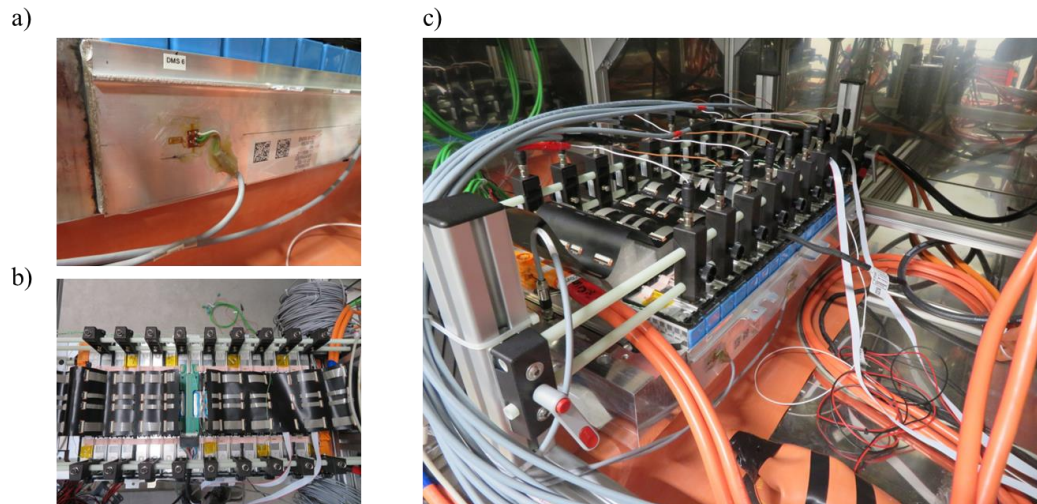


Abbildung 3.15: Aufrüstung des Moduls, a) DMS, b) Topansicht und c) vollständig aufgerüstete Modul in der Klimakammer.

3.3.2 Testablauf

Das Modul wurde in der Klimakammer mit den zusätzlichen Messgeräten angeschlossen. Im Rahmen des gesamten Modultests wurden die üblichen Signale, darunter Temperaturen, Strom und Spannung, erfasst und dokumentiert. Im Rahmen der Untersuchungen wurden darüber hinaus DMS-Spannungen und -Kräfte gemessen sowie alle 60 Sekunden die DMF-Werte abgelesen. Des Weiteren wurden Temperatursensoren auf dem Minuspol aller logischen Zellen im Modulverbund bis auf eine angebracht.

Der Testablauf umfasst eine Kapazitätsüberprüfung, einen Pulsleistungstest (PLT), eine EIS-Messung sowie eine Zyklisierung. Der gesamte Ablauf wurde bei einer Temperatur von 25 °C sequenziell durchgeführt, bis das definierte Endkriterium von 70 % SoH erreicht wurde. Die Kapazitätsüberprüfung, der Pulsleistungstests sowie die EIS-Messung wurden zu BoL (e. Beginn of Life) des Moduls durchgeführt und bei jeder Zwischenprüfung, welche alle 50 Zyklen erfolgt, wiederholt.

Die Überprüfung der Kapazität erfolgt bei einer Temperatur von 25 °C. Sofern die Zellspreizung innerhalb des Moduls einen Wert von mehr als 8 mV aufweist, erfolgt zunächst eine Symmetrierung. Die Kapazität des Moduls wurde durch eine Stromzufuhr bestimmt, welche einer Ladung von $I = C/10$ CC bis zur Ladeschlussspannung einer Zelle im Modulverbund entspricht. Im Anschluss erfolgt eine CV-Ladung, bis sich der Strom auf $C/200$ reduziert. Im Anschluss erfolgt eine Ruhephase des Moduls von drei Stunden, bevor eine Entladung durchgeführt wurde. Die

Entladung erfolgt ebenfalls nach dem CC-CV-Verfahren, wobei das Modul mit $C/3$ CC entladen wurde, bis eine Zelle im Modulverbund die Entladeschlussspannung erreicht hat. Danach wurde eine CV-Entladung durchgeführt, bis sich der Strom auf $C/200$ reduziert hat. Der Stromverlauf der Kapazitätsüberprüfung sowie die Erläuterung des CC-CV-Verfahrens sind in Abbildung 3.16 dargestellt.

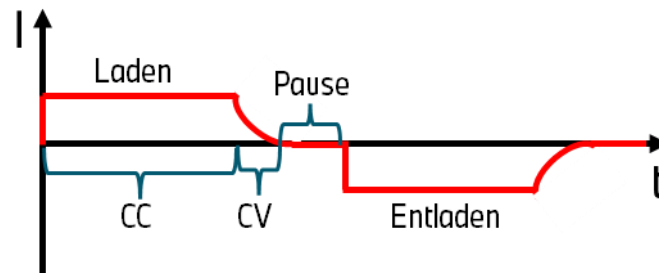


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung von dem Stromverlauf, I , über Testzeit, t , wobei das Modul durch eine CC-CV geladen und entladen wird.

Um die dynamische Leistung, den ohmschen Zellwiderstand und den gesamten Innenwiderstand des Moduls zu bestimmen, wurde der Pulsleistungstest durchgeführt. Dieser wurde bei einem SoC von 50% durchgeführt. Zunächst wurde der SoC auf Basis des OCV eingestellt. Dann wurde das Modul mit CC $C/3$ entladen, bis die untere Spannungsgrenze erreicht ist, gefolgt von einer 10-minütigen Pause. Das Modul wurde mit CC $C/3$ geladen. Es folgt eine CV-Phase an der Zelle bis sich der Strom auf $C/200$ absinkt. Danach wurde das Modul 15 Minuten lang ruhen gelassen, bevor ein Entladepuls von $1C$ für 30 Sekunden durchgeführt wurde. Bevor der Ladestromimpuls eingeleitet wurde, wurde das Modul wieder auf die entnommene Ladungsmenge aufgeladen (Ausgleichsimpuls). Nach dem Entladepuls wurde eine Pause von 15 Minuten eingehalten, bevor die Ladungsmenge mit einem $C/3$ CC ausgeglichen wird. Wie beim Entladepuls wurde nach einer Pause von 15 Minuten ein Ladeimpuls von 30 Sekunden Dauer durchgeführt. Der Ablauf der Pulsleistungsprüfung ist in Abbildung 3.17 schematisch dargestellt.

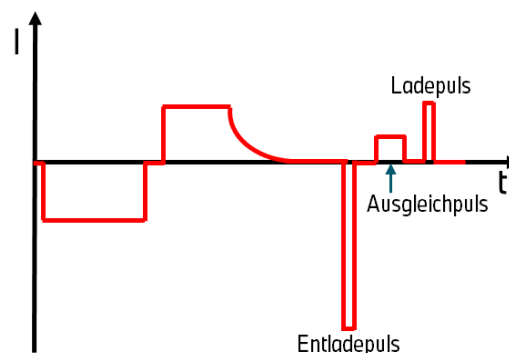


Abbildung 3.17: Schematischer Stromverlauf beim Pulsleistungstest, welcher Entladepuls, Ausgleichspuls und Ladeimpuls beinhaltet.

Die EIS-Messung wurde auf Modulebene durchgeführt, um den Polarisationswiderstand zu bestimmen. Dabei wurde die Messung für jede logische Zelle im Modul durchgeführt, insgesamt für 9 logische Zellen. Es wurden EIS-Messungen bei drei verschiedenen Ladezuständen (SoCs) durchgeführt: 70%, 40% und 10%. Zunächst wurde das Modul mit C/3 CC vollgeladen und auf die Ladeschlussspannung gebracht. Anschließend wurde eine CV-Phase bei der Spannung bis $I < C/200$ durchgeführt. Nach einer 30-minütigen Pause wurde das Modul auf den jeweiligen SOC eingestellt, basierend auf der zuvor durchgeführten Kapazitätsbestimmung. Danach wurde das Modul drei Stunden lang ruhen gelassen, um ein Gleichgewicht der jeweiligen Zelle im Modulverbund herzustellen. Anschließend wurden EIS-Messungen bei der jeweiligen SOC durchgeführt. Die Messungen erfolgten im Frequenzbereich von 100 mHz bis 5 kHz.

Im Zuge der Zyklisierung erfolgt eine Ladung des Moduls mit einem Ladestrom von C/3 sowie eine Entladung mit einem Entladestrom von C/2. Im Rahmen der Untersuchung werden insgesamt zehn Zyklen durchgeführt, wobei jeweils eine zehnminütige Pause zwischen dem Laden und Entladen liegt. Die ersten neun Zyklen wurden mit CC-Laden und CC-Entladen durchgeführt. Im Anschluss erfolgt der zehnte Zyklus mit einer CC-CV-Ladung und CC-Entladung. Die Zyklisierung ist in Abbildung 3.18 schematisch dargestellt, wobei die. Während der CC-Phasen sind jeweils die Lade- bzw. Entladeschlussspannungen angegeben. Während der CV-Phase wurde die C/200-Abbruchbedingung eingeführt. Vor der Zwischenprüfung wurde der in Abbildung xx schematisch dargestellte Ablauf fünfmal durchgeführt, insgesamt 50 Zyklen.

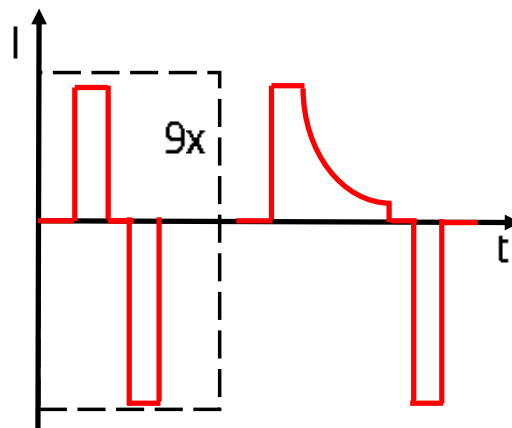


Abbildung 3.18: Schematischer Stromverlauf während der Zyklisierung, wobei dieser Ablauf fünfmal wiederholt wird, bevor die Zwischenprüfungen durchgeführt werden konnten.

4 Ergebnisse und Diskussion der Zell- und Modulversuche

4.1 Zellversuche

Im Folgenden werden die Ergebnisse der auf Zellebene durchgeführten Versuche präsentiert und diskutiert. Im Rahmen der durchgeführten Versuche erfolgte eine grundlegende Charakterisierung der Zelle sowie die Anwendung diverser Alterungsverfahren an der Zelle. Im Rahmen der Dissertation wurde eine Veröffentlichung über die zyklische Alterung der Zellen erstellt und angenommen. Die in der Veröffentlichung präsentierten Daten sind in den nachfolgenden Unterkapiteln in gleicher Form aufgeführt [146]. Die durchgeführten Zellversuche hatten zum Ziel, zunächst eine grundlegende Charakterisierung der Zelle vorzunehmen. Dabei sollte untersucht werden, wie sich Temperatur und Vorspannkraft initial auf die Zelle auswirken. Ein weiteres Ziel war die Analyse des Einflusses unterschiedlicher Alterungsverfahren auf die Alterung, Ausdehnung und das EIS-Spektrum der Zelle.

4.1.1 Grundcharakterisierung der Zelle

Im Rahmen der Grundcharakterisierung der Zelle wurden verschiedene grundlegende Charakterisierungsverfahren angewandt. Im Rahmen der Untersuchungen wurde zudem die BoL-Kapazität der Zellen analysiert sowie die pseudo-OCV-Bestimmung bei unterschiedlichen Vorspannkraften durchgeführt. Des Weiteren wurde ein Ratentest bei verschiedenen Vorspannkraften durchgeführt, wobei zudem die Temperatursensitivität analysiert wurde.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde der Einfluss der Vorspannkraft auf die Kapazität bestimmt. Die Abbildung 4.1 präsentiert die anfänglich bestimmte Kapazität der Zellen bei der zyklischen Alterung. Insgesamt wurden neun Zellen bei jeder Kraftstufe analysiert. In Abbildung 4.1 wird jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung der Kapazität über Kraftstufe gebildet.

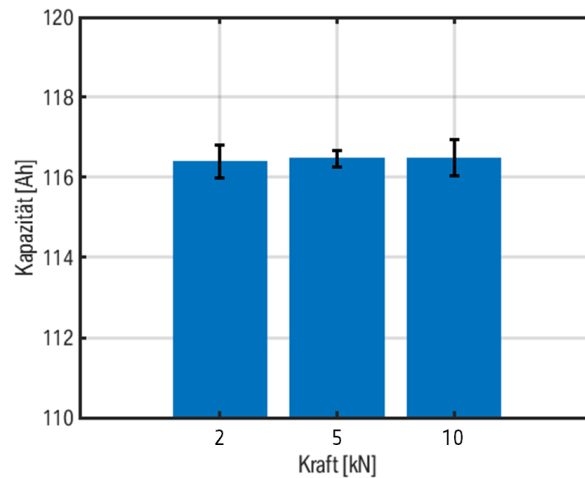


Abbildung 4.1: Einfluss der Vorspannkraft auf die Kapazität. Dargestellt jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung.

Der Mittelwert der Kapazität der mit 2 kN vorgespannten Zellen betrug 116,4 Ah, während dieser bei 5 kN und 10 kN minimal höher war und 116,5 Ah betrug. Die durchgeführte Untersuchung belegt, dass eine Vorspannkraft zwischen 2 und 10 kN keinen signifikanten Einfluss auf die Kapazität ausübt. Eine Gesamtbetrachtung der 27 Zellen ergibt einen Mittelwert der Kapazität von 116,45 Ah. Die Anfangskapazität wurde für jede Zelle bei 25 °C bestimmt, bevor mit der zyklischen Alterung bei den drei ausgewählten Temperaturen begonnen wurde. Die Kompressionskraft hatte nur einen minimalen Einfluss auf die Anfangskapazität, da die Zellen mit 10 kN nahezu die gleiche Kapazität aufwiesen wie die Zellen mit einer Vorspannkraft von 2 kN.

Darüber hinaus wurde die pseudo-OCV für die Zelle bei zwei unterschiedlichen Vorspannkraften analysiert, 2 kN und 10 kN. Dabei wurde die Zelle zunächst mit einer Stromstärke von $C/20$ geladen, bis die Ladeschlussspannung erreicht war. Nach einer 30-minütigen Pause erfolgte eine Entladung mit derselben Stromstärke, jedoch auf Entladeschlussspannung. Durch die Anwendung einer niedrigen C-Rate beim Laden bzw. Entladen werden die kinetischen Effekte minimiert, wodurch die thermodynamische Mitwirkung der gemessenen Spannungsantwort dominiert [147]. Der Verlauf der Zellspannung in Abhängigkeit von der geladenen bzw. entladenen Kapazität ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Vorspannkraft nahezu keinen Einfluss auf die pseudo-OCV hat, wobei die dargestellten Linien sich überlappen. Die erreichte Entladekapazität bei $C/20$ war bei 2 kN 119,64 Ah und bei 10 kN 119,94 Ah.

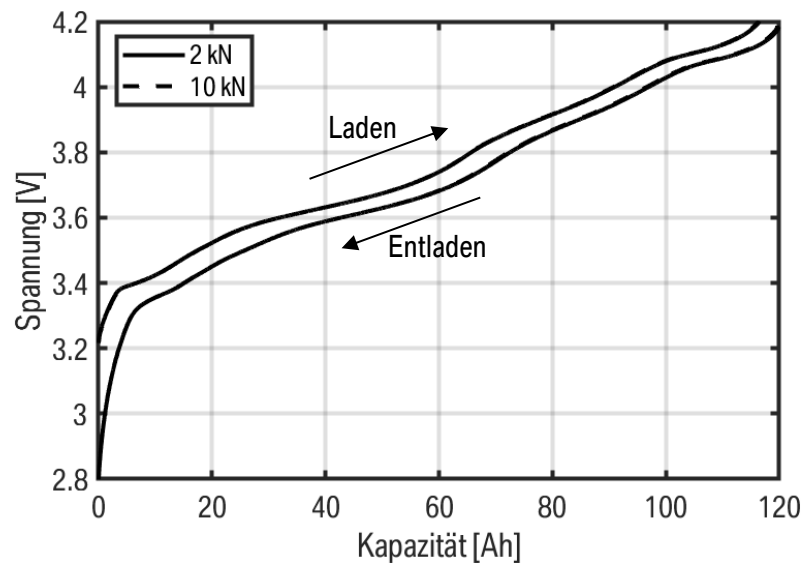


Abbildung 4.2: Zellspannung bei zwei unterschiedlichen Vorspannkraften, 2 kN durchgezogen und 10 kN gestrichelt, in Abhängigkeit der geladenen bzw. entladenen Kapazität.

Um die Zelle bei unterschiedlichen C-Raten zu untersuchen, wurde die Zelle bei verschiedenen C-Raten entladen, nämlich mit $C/3$, $C/2$, $1C$ und $2C$. Die Resultate des Ratentests sind in der nachfolgenden Abbildung 4.3 dargestellt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der 2 kN vorgespannten Zelle durchgehend dargestellt, während die 10 kN vorgespannte Zelle lediglich als Strichlinie aufgetragen ist. Es konnte festgestellt werden, dass sich ein minimaler Unterschied zwischen den Vorspannkraften beobachten lässt, wobei dieser mit steigender C-Rate nahezu verschwindet. Der maximale Unterschied beträgt 0,4 %. Bei einer Vorspannkraft von 10 kN und einer C-Rate von $2C$ ist die Kapazität um 0,05 % höher. Die Messwerte zeigen für beide Vorspannkraften eine Reduktion der Kapazität um etwa fünf Prozent bei einer Entladung mit $2C$ im Vergleich zu einer C-Rate von $C/3$.

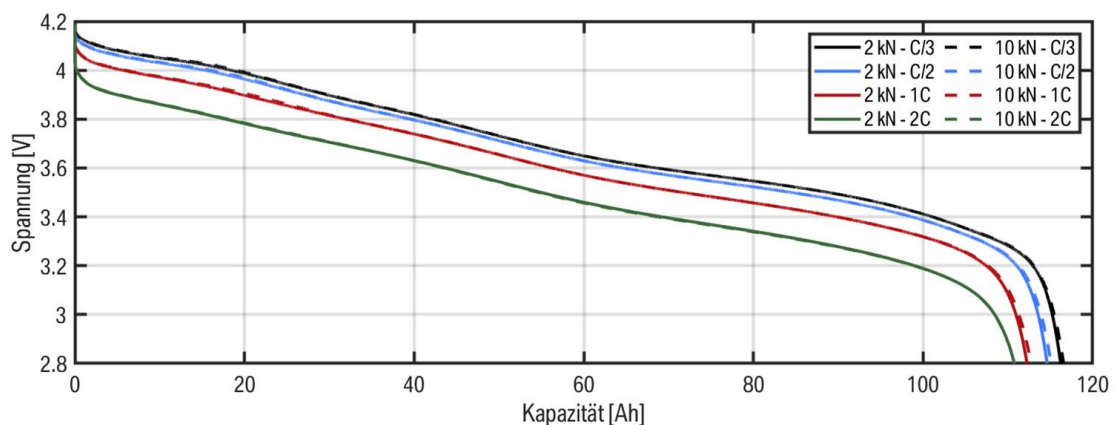


Abbildung 4.3: Ratentest der Zelle bei zwei unterschiedlichen Vorspannkraften, 2 kN durchgezogen und 10 kN gestrichelt. In schwarz Entladerate von $C/3$, in blau $C/2$, in rot $1C$ und in grün $2C$.

Des weiteren wurde die Temperatursensitivität der Zelle bei der EIS-Messung bei drei unterschiedlichen Temperaturen, bei 50 % SoC, analysiert. Die Messungen wurden an einer BoL Zelle durchgeführt. Die Resultate sind in der nachfolgenden Abbildung 4.4 dargestellt, wobei jeweils die Nyquist-Darstellung bei 20 °C in Rot, bei 15 °C in Blau und bei 10 °C in Schwarz eingezeichnet ist. Die Abbildung 4.4 veranschaulicht die signifikante Beeinflussung der EIS-Messung durch die Temperatur. Dabei zeigt es sich, dass der Halbkreis bei geringeren Temperaturen eine ausgeprägtere Form aufweist. Bei einer Temperatur von 20 °C ist der Halbkreis lediglich schwach erkennbar.

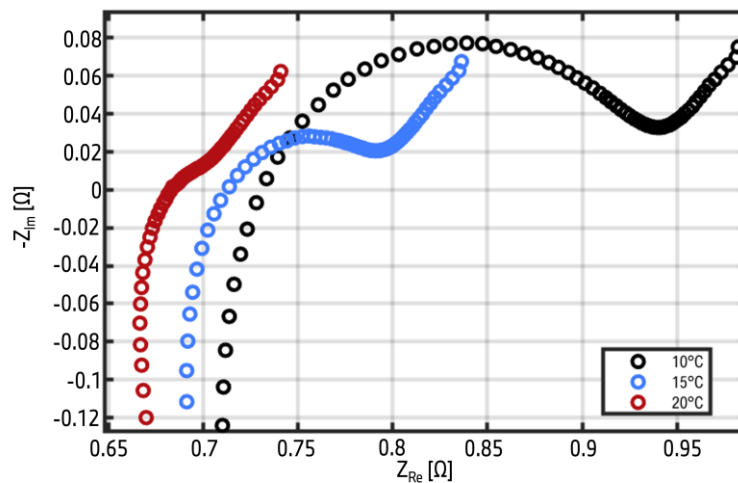


Abbildung 4.4: Temperatursensitivität des EIS-Spektrums der Zelle bei BoL und 50% SoC bei konstanter Vorspannkraft.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Vorspannkraft auf das EIS-Spektrum analysiert, wobei bei unterschiedlichen SoC EIS gemessen wurde. Die Resultate sind in Abbildung 4.5 in Form eines Nyquist-Plots dargestellt, wobei die Vorspannkraft farblich getrennt in Schwarz, Blau und Rot aufgetragen wurde. Dabei symbolisieren die Kreise ein SoC von 10 % und die Diamanten eine SoC von 100 %.

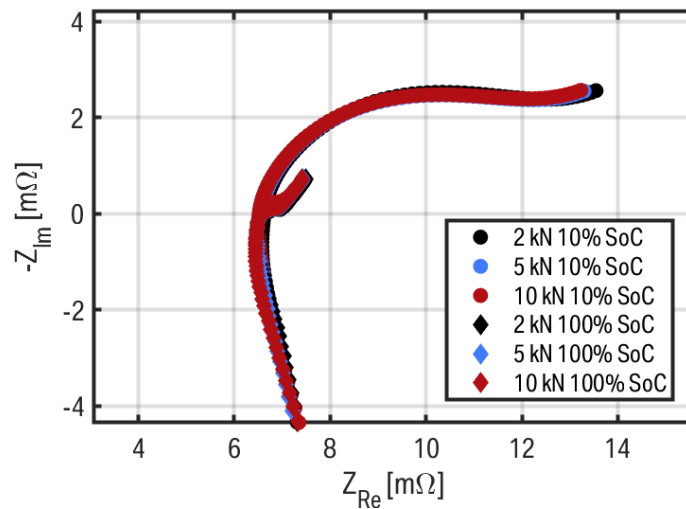


Abbildung 4.5: SoC-Sensitivität des EIS-Spektrums, sowie Einfluss von der Vorspannkraft. In schwarz 2 kN, in blau 5 kN und 10 kN in rot, während die SoC 10 % kreisförmig und SoC 100 % als Diamanten aufgetragen sind.

Wie aus Abbildung 4.5 ersichtlich ist, zeigt das EIS-Spektrum eine signifikante Abhängigkeit von der SoC. Mit zunehmender SoC verkleinert sich der Halbkreis im Nyquist-Diagramm, was auf eine Abnahme des Ladungstransferwiderstands zurückzuführen ist (vgl. [138], [148], [149]). Demgegenüber ist zwischen den beiden dargestellten SoC lediglich ein minimaler Einfluss des Ladezustands zu beobachten.

4.1.2 Zyklische Alterung

Im Rahmen der zyklischen Alterung wurden die Zellen bei unterschiedlichen Vorspannkraften und Temperaturen zyklisiert, wie bereits in 3.2.2 dargelegt wurde. Im Folgenden wird separat auf die Einflüsse von Vorspannkraft und Temperatur auf das SoH der Zellen, irreversible und reversible Ausdehnung sowie die Ergebnisse der durchgeführten EIS-Messungen eingegangen.

SoH Betrachtung

Die Abbildung 4.6 veranschaulicht den Verlauf des SoH über Zyklen bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen und Vorspannkraften. Die schwarze Linie repräsentiert dabei die niedrigste Vorspannkraft von 2 kN, die blaue Linie von 5 kN und die rote Linie die von 10 kN. Die Auswertung wurde für den entsprechenden Punkt gestoppt, sobald eine der drei Zellen den SoH-Wert von 80 % erreichte.

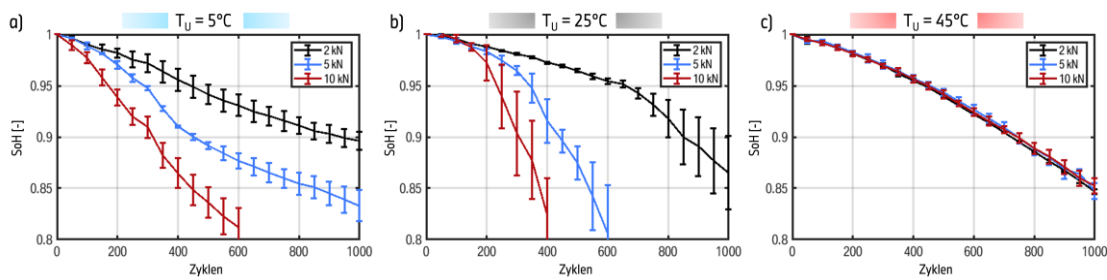


Abbildung 4.6: Verlauf und mit Standardabweichungen des SoH für alle untersuchten Vorspannkraften bei Umgebungstemperaturen von a) 5 °C, b) 25 °C und c) 45 °C, basierend auf den Werten der je drei Zellen bei jeder Vorspannkraft. Die Kapazität der Zellen wurde bei 25 °C bestimmt, um sie mit anderen Werten vergleichen zu können.

Die in Abbildung 4.6a dargestellten Ergebnisse wurden bei einer Umgebungstemperatur von 5 °C erzielt. Bei den beiden niedrigeren Vorspannkraften absolvierten sämtliche Zellen 1000 Zyklen, während bei einer Vorspannkraft von 10 kN mindestens eine Zelle den Grenzwert bzw. Abschlusskriterium von 80 % bereits nach 600 Zyklen erreichte. Nach einem initialen, rapiden Abfall der Kapazität innerhalb der ersten 400 Zyklen erreichen die Zellen einen Wendepunkt, an welchem der Kapazitätsabfall zwar weiterhin stattfindet, jedoch eine gewisse Stabilisierung eintritt [150]. Bei niedrigeren Umgebungstemperaturen wird das Lithium-Plating begünstigt, d. h. die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anode. Dies könnte die starke Reduzierung der Kapazität bis zu einem Wert von etwa 300 Zyklen erklären. Bei niedrigen Umgebungstemperaturen führt die Bildung von Lithiumbeschichtung während der Zyklisierung zu einem signifikanten und irreversiblen Verlust an aktivem Lithium. Dieser Prozess stört das Kapazitätsgleichgewicht zwischen Anode und Kathode und verschiebt die SOC-Fenster der Elektroden. Insbesondere der hochliegende SOC-Bereich der Anode wird durch den Verlust von aktivem Lithium zunehmend elektrochemisch unzugänglich. Nach Erreichen eines Wendepunkts verringert sich die Lithiumbeschichtung allmählich, was zu einer verlangsamten Kapazitätsabnahme führt. [102], [150], [151]. Die Reduktion der Lithiumabscheidung mindert gleichzeitig die Nebenreaktionen zwischen abgeschiedenem Lithium und dem Elektrolyten, was die Stabilisierung der Kapazitätsverluste erklären könnte.

Die Ergebnisse der Zellen, die bei einer Raumtemperatur von 25 °C zyklisiert wurden, sind in Abbildung 4.6b dargestellt. Ähnlich wie bei den Zellen, die bei 5 °C zyklisiert wurden, spielen die Vorspannkraften auch bei 25 °C eine entscheidende Rolle. Bei höheren Vorspannkraften ist eine signifikant schnellere Degradation des Gesundheitszustandes (SoH) festzustellen. Bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C und einer Vorspannkraft von 2 kN zeigt sich eine zunächst stabile und relativ langsame Abnahme der Kapazität über die ersten 700 Zyklen. In der Folge ist ein Roll-Over zu beobachten, wobei eine oder mehrere Zellen einer beschleunigten Alterung unterliegen [152]. Der Roll-over-Effekt zeigt sich bei höheren Vorspannkraften bereits zu einem früheren Zeitpunkt, nämlich bei 5 kN nach etwa 350 Zyklen und bei 10 kN nach etwa 200 Zyklen. Dies könnte auf ein verstärktes Lithium-Plating zurückzuführen sein. Mit steigender Vorspannkraft muss sich der Elektrolyt in den Elektroden verteilen, wodurch sich eine höhere Konzentration an Lithium bildet. Dies könnte eine verstärkte Bildung von lokalisiertem Lithium-Plating zur Folge haben, was sich nachteilig auf die Kapazität der Zellen auswirkt [153], [154].

Die in Abbildung 4.6c dargestellten Ergebnisse wurden bei einer Umgebungstemperatur von 45°C erzielt. Bei dieser hohen Temperatur wurde die Zahl von 1000 Zyklen von sämtlichen Zellen absolviert. Wie aus der Abbildung 4.6c ersichtlich ist, hat die Vorspannkraft nur einen geringfügigen Einfluss auf SoH, da alle Zellen eine nahezu identische Alterung aufweisen. Darüber hinaus konnte bei dieser hohen Temperatur kein Roll-Over beobachtet werden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass sowohl die Temperatur als auch die Vorspannkraft wesentliche Einflussfaktoren auf die Alterung der Zellen darstellen. Die Analyse ergab, dass Zellen, die bei einer Temperatur von 5 °C und einer Vorspannkraft von 2 kN betrieben wurden, die geringste Degradation aufwiesen. In diesem Fall wurde lediglich ein Kapazitätsverlust von 10 % festgestellt. Bei erhöhten Temperaturen hingegen spielt die Vorspannkraft eine untergeordnete Rolle, da die Zellen mit einer nahezu konstanten Alterungsrate degradierten. Bei 45 °C konnten keine Roll-Over-Effekte beobachtet werden, während diese Effekte bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C am stärksten ausgeprägt waren.

Vorspannkraft und Ausdehnung der Zellen

Im Rahmen der Untersuchung wurden drei Vorspannkraften untersucht, deren Werte über die Lebensdauer der Zellen möglichst konstant gehalten werden sollten. Die Abbildung 4.7 zeigt die Entwicklung der Vorspannkraft über die Lebensdauer der Zellen, die bei einer Umgebungstemperatur von 45 °C zyklisiert wurden. Diese Zellen erreichten jeweils 1000 Zyklen. Die in Abbildung 4.7 dargestellten Kraftverläufe verdeutlichen, dass die Vorspannkraft über die gesamte Lebensdauer der Zellen nahezu konstant blieb. Die Vorspannkraften sind farblich codiert: Zellen mit 2 kN Vorspannung sind in Schwarz dargestellt, solche mit 5 kN in Blau und mit 10 kN in Rot. Über 1000 Zyklen wurde eine maximale Kraftänderung von etwa 1 % beobachtet, was den definierten Anforderungen entsprach.

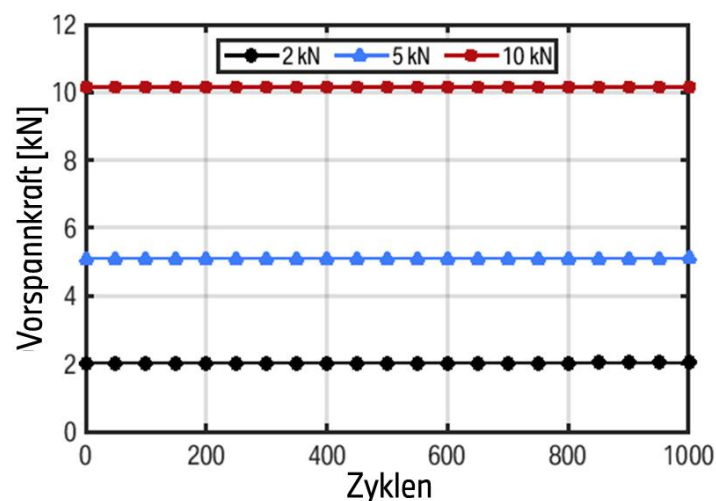


Abbildung 4.7: Vorspannkraft über die Zyklen für die gesamte Testzeit. Die Vorspannkraft wurde mit einer minimalen Änderung bei drei verschiedenen Kräften konstant gehalten.

Die Abbildung 4.8a präsentiert eine exemplarische Darstellung der ersten fünf Zyklen bei einer Umgebungstemperatur von 5 °C, welche als Beispiel für Dilatationsmessungen der drei Vorspannkraften dient. Dabei sind die Vorspannkraften farblich getrennt, wobei die mit 2 kN vorgespannten Zellen in Schwarz aufgetragen sind, 5 kN in Blau und 10 kN in Rot. Wie zu erwarten war, weisen die Zellen mit der höchsten Vorspannkraft die niedrigste absolute reversible Ausdehnung auf. Demgegenüber zeigt sich bei den Zellen mit einer Vorspannkraft von 2 kN die höchste Ausdehnung. In den ersten fünf Zyklen zeigen die Zellen jedoch einen sehr ähnlichen Ausdehnungsprozess. Während des Ladevorgangs lässt sich für jeden Zyklus ein lokales Maximum in der Ausdehnungskurve feststellen, gefolgt von einer Entspannungsphase, bevor die Zellen entladen werden. In ähnlicher Weise zeigt sich ein lokales Maximum in der Ausdehnungskurve während des Entladevorgangs. Bei einer Umgebungstemperatur von 5 °C zeigt sich, dass die maximale Ausdehnung beim Laden bei einem SoC von etwa 84 % auftritt, während sie beim Entladen bei einer DoD von etwa 7 % zu beobachten ist.

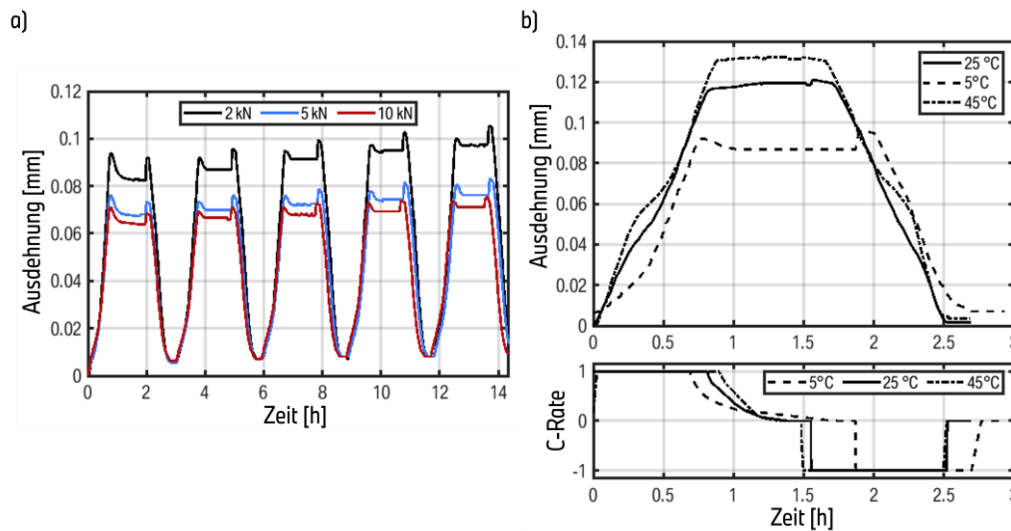


Abbildung 4.8: a) Die Dilatationsmessungen für die ersten fünf Zyklen, bei Zellen die bei 5 °C zyklisiert wurden, und b) Temperaturabhängigkeit der Zelldilatation bei Zellen mit einer Vorspannkraft von 2 kN.

Der Ausdehnungsprozess ist von der Temperatur abhängig, wie in Abbildung 4.8b dargestellt. Die Darstellung umfasst die Ausdehnung für alle drei Temperaturen bei einer Vorspannkraft von 2 kN während eines Zyklus. Die Temperaturen sind dabei strichliert getrennt, wobei die 25 °C zyklisierten Zellen in durchgestrichen, die 5 °C in strichliniert und die 45 °C in punktstrichliert aufgetragen sind. Es lässt sich beobachten, dass höhere Temperaturen zu einer verstärkten Ausdehnung der Zellen führen. Die Peaks sind bei einer Temperatur von 5 °C am stärksten ausgeprägt, nehmen jedoch bei einer Temperatur von 25 °C ab. Das Maximum liegt hierbei bei etwa 85 % SoC. Des Weiteren ist ein geringer Peak bei etwa 7 % DoD erkennbar. Bei einer Temperatur von 45 °C sind die Peaks nicht mehr sichtbar, jedoch wird das Maximum weiterhin bei etwa 85 % SoC erreicht. Sowohl bei 45 °C als auch bei 25 °C lässt sich nach etwa 0,3 und 2,3 Stunden eine Wölbung beobachten. Diese Beobachtung lässt sich auf eine Verschiebung der Interkalationsschritte von Lithium in Graphit und die anschließende Deinterkalation nach 2,3 Stunden zurückführen. Die deutlichste Wölbung wurde aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Kinetik bei 45 °C beobachtet, während sie aufgrund der langsameren Kinetik der Lithium-Ionen-Interkalation bei 5 °C nicht

nachweisbar ist [152]. Die Kapazität einer Zelle unterliegt einer temperaturabhängigen Beeinflussung, wobei mit steigender Temperatur eine Zunahme der Kapazität zu verzeichnen ist [155]. Ein Teil des Ausdehnungsunterschieds kann auf dieses Phänomen zurückgeführt werden, da die Kapazität einer Zelle, die bei 45 °C betrieben wurde, etwa 15 % höher ist als die einer Zelle, die bei 5 °C zyklisch betrieben wurde. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Expansion etwa 40 % höher ist. Ein Teil dieser Differenz könnte durch die Temperaturabhängigkeit der Kinetik erklärt werden.

Die irreversible Expansion der Zellen über Zyklen ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Dabei sind die Vorspannkraften farblich getrennt, wobei die mit 2 kN vorgespannten Zellen in Schwarz aufgetragen sind, 5 kN in Blau und 10 kN in Rot. Die Ausdehnung wurde aus Vergleichsgründen während des Kapazitätstests bestimmt, da die Temperatur die Kapazität sowie die Ausdehnung beeinflusst. Die irreversible Ausdehnung der Zelle wurde durch die Differenz zwischen der gemessenen Dicke einer vollständig geladenen Zelle (100 % SoC) im letzten Zyklus jeder Kapazitätsmessung und der vollständig geladenen Zelle bei der BoL-Messung ermittelt.

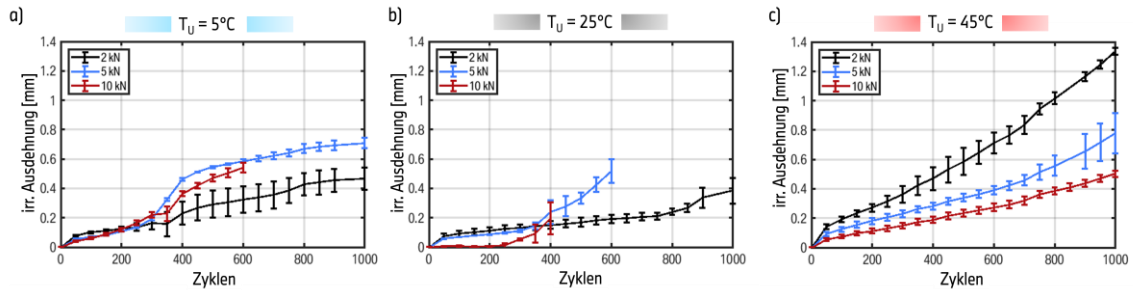


Abbildung 4.9: Verlauf und Standardabweichung der irreversiblen Ausdehnung für alle betrachteten Vorspannkraften bei einer Umgebungstemperatur von a) 5 °C, b) 25 °C und c) 45 °C, basierend auf den Werten der drei unterschiedlichen Zellen bei jeder Vorspannkraft. Die Kapazität wurde aus Vergleichsgründen bei 25 °C bestimmt.

Die irreversible Expansion der Zellen ist in Abbildung 4.9a für die unterschiedlichen Vorspannkraften dargestellt, wobei die Zellen bei einer Umgebungstemperatur von 5 °C zyklisiert wurden. Die Zellen, die der niedrigsten Vorspannkraft (2 kN) ausgesetzt waren, weisen nach 1000 Zyklen die geringste irreversible Expansion auf. Die maximale irreversible Ausdehnung wurde in den 5 kN vorgespannten Zellen beobachtet, wo die irreversible Ausdehnung ungefähr 0,7 mm betrug. Die Zellen, die einer Vorspannkraft von 10 kN ausgesetzt waren, wiesen eine irreversible Ausdehnung von rund 0,5 mm auf.

Die irreversible Expansion der Zellen bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C ist in Abbildung 4.9b dargestellt. Zellen, die einer Vorspannkraft von 2 kN bzw. 5 kN ausgesetzt wurden, zeigten bis zu 350 Zyklen eine ähnliche Expansion. Ab 350 Zyklen wurde bei den Zellen mit 5 kN Vorspannkraft ein signifikanter Anstieg der Expansion beobachtet, der mit dem in Abbildung 4.6 dargestellten Rollover-Punkt korreliert. Die maximale irreversible Ausdehnung wurde ebenfalls bei den 5 kN vorgespannten Zellen gemessen und betrug ca. 0,5 mm. Zellen mit einer Vorspannkraft von 10 kN zeigten hingegen in den ersten 200 Zyklen ein deutlich anderes Verhalten. Bis zum Erreichen des Rollover-Punktes im SoH war hier keine signifikante Expansion festzustellen.

(unter 0,05 mm). Die Zellen mit einer Vorspannkraft von 10 kN wiesen die geringste irreversible Expansion auf. Dies ist möglicherweise auf die kürzere Lebensdauer der Zellen zurückzuführen, da diese nur 400 Zyklen erreichten.

Die bei einer Umgebungstemperatur von 45 °C zyklisierten Zellen wiesen über einen Zeitraum von 50 Zyklen bis zu 700 Zyklen eine nahezu lineare und irreversible Expansion bei allen Vorspannkraften auf (siehe Abbildung 4.9c). Nach diesem Zeitpunkt erfolgt eine irreversible Expansion der Zellen mit einer beschleunigten Geschwindigkeit. Es konnte festgestellt werden, dass Zellen mit niedrigeren Vorspannkraften eine stärkere irreversible Ausdehnung aufweisen als Zellen mit höheren Vorspannkraften. Die mit 2 kN vorgespannten Zellen wiesen eine irreversible Ausdehnung von ca. 1,3 mm auf, während sich die 10 kN vorgespannten Zellen um etwa 0,5 mm ausdehnten. Die mit 5 kN vorgespannten Zellen wiesen eine irreversible Ausdehnung von etwa 0,8 mm auf.

Die Ergebnisse der Messungen der irreversiblen Ausdehnung lassen den Schluss zu, dass eine starke Abhängigkeit von Alterungsprozessen, Temperatureinflüssen und Vorspannkraft besteht. Es konnte festgestellt werden, dass Zellen, welche bei höheren Temperaturen zyklisch betrieben werden, eine schnellere und kontinuierlichere Expansion aufweisen als Zellen, die bei niedrigeren Temperaturen zyklisch betrieben werden. Mit einer beschleunigten Zunahme des Kapazitätsverlusts wurde eine verstärkte irreversible Ausdehnung der Zellen beobachtet.

Um eine detailliertere Analyse der Zellausdehnung zu ermöglichen, wurden die Zellen aus dem Dilatometer ausgebaut und anschließend computertomographische Aufnahmen (CT) durchgeführt. Es wurde jeweils zwei Zellen bei allen Temperaturen, eine 2 kN und eine 10 kN vorgespannte Zelle, einer CT-Untersuchung unterzogen. Im Rahmen des Ausbaus konnte eine Volumenzunahme der Zellen beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass der zuvor in den Zellen herrschende Druck zu einer verstärkten Ausdehnung der Zellen führte. Die entsprechenden CT-Aufnahmen sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Zur Ermittlung der Zellbreite wurden zwei Messschieber verwendet, wobei die Messung möglichst mittig erfolgte. Dies betraf sowohl die Breite des Elektrodenwickels als auch die Breite des Aluminiumgehäuses der Zellen. Dabei wurden die Zellen bei 25 °C (Abbildung 4.10a), 5 °C (Abbildung 4.10b) und 45 °C (Abbildung 4.10c) zyklisiert. Die Abbildung 4.10d präsentiert die Resultate einer BoL-Zelle. Es ist wichtig zu beachten, dass die CT-Aufnahmen an Zellen durchgeführt wurden, die sich in einem unverspannten Zustand befanden.

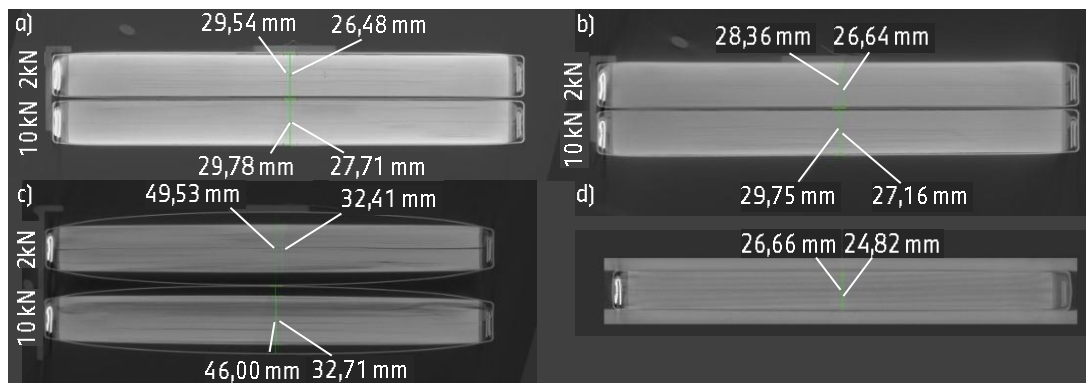


Abbildung 4.10: CT-Aufnahmen von sieben untersuchten Zellen. In a) sind die 2 kN (oben) und 10 kN (unten) welche bei 25°C zyklisiert wurden, in b) die 2 kN (oben) und 10 kN (unten) bei 5°C und c) die 2 kN (oben) und 10 kN (unten) bei 45°C. Abbildung d) zeigt eine BoL Referenzzelle.

Die CT-Aufnahmen zeigen eine Analogie zu den mittels Dilatometer erfassten irreversiblen Ausdehnungen. Demnach weisen die Zellen, die sich im verspannten Zustand stärker ausgedehnt haben, auch in den CT-Aufnahmen eine stärkere Ausbauchung auf. Bei einer Umgebungstemperatur von 45 °C konnte ein größerer Hohlraum beobachtet werden, was möglicherweise auf stärkere Bildung von Gasen in den Zellen zurückzuführen ist. Verglichen mit der Referenz-BoL-Zelle zeigen die Zellen, die bei 45 °C zyklisiert wurden, eine Verdopplung der Ausdehnung.

Des Weiteren wurde eine Penetration der Zellen vorgenommen, um den Druck innerhalb der Zellen zu ermitteln. Dabei wurden die gleichen Zellen analysiert, die bereits bei der CT-Aufnahme zum Einsatz kamen. Die Verbindung der Zellen erfolgte mittels des in der Abbildung 4.11 dargestellten Apparats. Dabei wird die Zelle links oben angestochen, Richtung Zellboden und der Druck wurde über das angeschlossene Messgerät gemessen (ATEQ-F620). Es sei darauf hingewiesen, dass die Zellen in einem unverspannten Zustand angestochen wurden. Dies bedeutet, dass der ermittelte Wert nicht den herrschenden Druck im vorgespannten Zustand widerspiegelt.

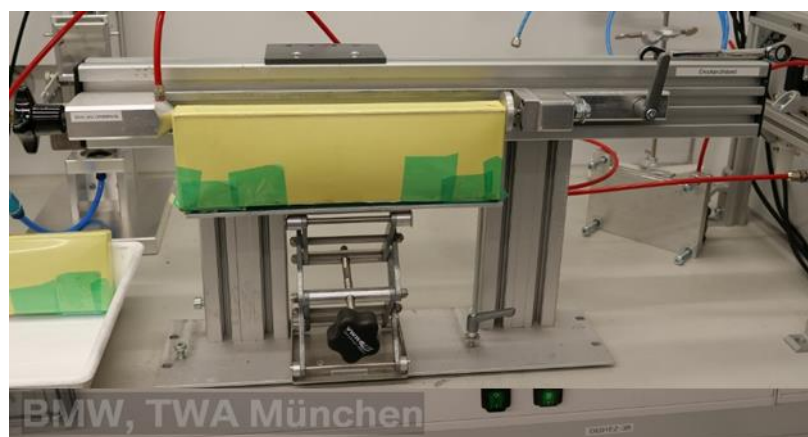


Abbildung 4.11: Vorrichtung des Druckmessgeräts. In gelb ist eine der untersuchten Zellen dargestellt.

Zur Ermittlung des internen Drucks wurden mehrere Annahmen getroffen. In Bezug auf die Ausdehnung der Zellen wurde angenommen, dass diese eine ellipsoide Verformung annehmen und dass Breite sowie Länge der Zellen während der Ausdehnung konstant bleiben. Im vorgespannten Zustand wurde zudem das Maximum der Ausdehnung gemessen, wobei dieser Maximalwert sowohl mittels CT-Bildgebung als auch im Dilatometer erfasst wurde. Das Hohlraumvolumen sowie der durch Alterung entstandene Gasdruck werden gemessen, sodass eine Bestimmung des internen Drucks unter Vorspannkraft möglich ist. Hierbei kommt das Boyle'sche Gesetz zur Anwendung. Dieses besagt, dass der Druck idealer Gase bei konstanter Temperatur und konstanter Stoffmenge umgekehrt proportional zum Volumen ist. Das heißt eine Erhöhung des Drucks führt zu einer Verringerung des Volumens, bedingt durch den erhöhten Druck. Umgekehrt führt eine Verringerung des Drucks zu einer Volumenvergrößerung [156]. Der interne Druck im vorgespannten Zustand lässt sich demnach wie folgt berechnen:

$$p_{\text{internal}} = \frac{p_{\text{gemessen}} \cdot h_{\text{CT}}}{h_{\text{Dilatometer}}} + p_{\text{Vorspannung}} \quad 4.1$$

Dabei bezeichnet p_{internal} den herrschenden Druck beim EoL im Dilatometer, $h_{\text{Dilatometer}}$ die durch Dilatometer ermittelte Ausdehnung der Zellen, h_{CT} die gemessene Ausdehnung der Zellen mittels CT und p_{gemessen} den durch Anstechen gemessenen Druck und $p_{\text{Vorspannung}}$ ist die im Dilatometer herrschende Vorspannung. Die Tabelle 4.1 stellt die Ergebnisse des internen Drucks der Zellen unter Vorspannung dar.

Tabelle 4.1: Ergebnisse des internen Drucks der Zellen unter Vorspannung.

	$F_{\text{Vorspannung}}$ [kN]	T_U [°C]	p_{gemessen} [bar]	$p_{\text{Vorspannung}}$ [bar]	$h_{\text{Dilatometer}}$ [mm]	h_{CT} [mm]	p_{Internal} [bar]
Zelle 1	2	25	0,16	0,73	0,51	29,54	0,89
Zelle 2	10	25	0,06	3,64	0,27	29,78	3,71
Zelle 3	2	5	0,07	0,73	0,56	28,36	0,80
Zelle 4	10	5	0,06	3,64	0,52	29,75	3,71
Zelle 5	2	45	1,47	0,73	1,33	49,53	3,35
Zelle 6	10	45	1,07	3,64	0,48	46,00	5,47

Wie aus Auswertung in Tabelle 4.1 hervorgeht, weisen die Zellen, die bei 45 °C zyklisiert wurden, die deutlichste Druckerhöhung auf. Insbesondere zeigt die Zelle, die unter 10 kN bei 45 °C zyklisiert wurde, den höchsten internen Druck. Dies deutet darauf hin, dass sowohl eine hohe Temperatur als auch eine hohe mechanische Belastung die Druckentwicklung innerhalb der Zellen signifikant beeinflussen. Ein möglicher Faktor dafür könnte die verstärkte Gasbildung innerhalb der Zelle bei höheren Temperaturen sein, die durch Nebenreaktionen verursacht wird. Bei hohen

mechanischen Belastungen könnte zudem eine veränderte Zellstruktur oder eine erhöhte Dekomposition von Elektrolyten eine Rolle spielen. Demgegenüber zeigen die Zellen, die bei niedrigeren Temperaturen zyklisiert wurden, nur eine geringfügige Druckerhöhung im Vergleich zur ursprünglichen Vorspannung. Ein bemerkenswerter Befund ist jedoch, dass die Zellen, die bei 10 kN unter 5 °C bzw. 25 °C zyklisiert wurden, ähnliche interne Druckwerte aufweisen wie die Zelle, die unter 2 kN bei 45 °C zyklisiert wurde. Dies legt nahe, dass die Temperatur zwar eine entscheidende Rolle spielt, aber auch die mechanische Belastung einen wesentlichen Beitrag zur Druckentwicklung leisten kann.

EIS-Messungen

Die Auswertung der EIS-Messungen erfolgte unter Anwendung der DRT-Methode. Diese ermöglichte zudem die Bestimmung des Polarisationswiderstands R_{pol} sowie des ohmschen Widerstands R_{ohm} . Zur Vergleichbarkeit wurden EIS-Messungen bei einer Temperatur von 10 °C für sämtliche

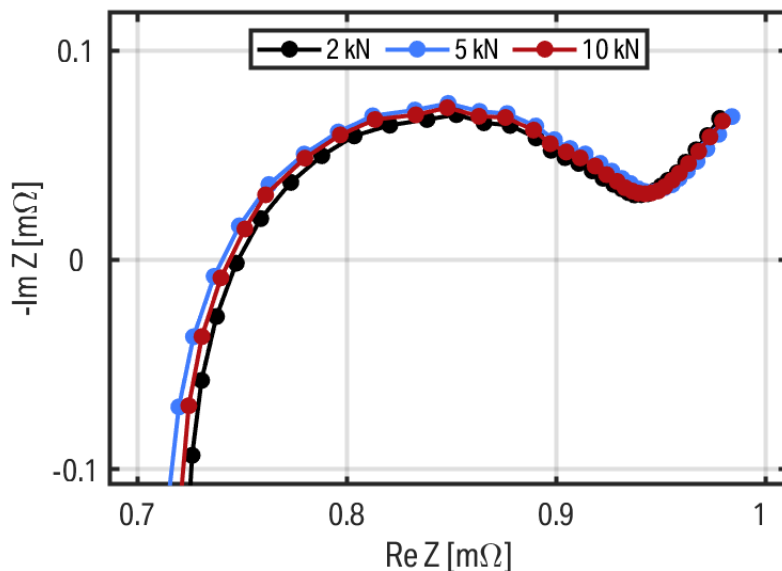


Abbildung 4.12: Nyquist-Diagramm für die drei Vorspannkraften bei BoL.

Zellen durchgeführt. Diese Temperatur wurde basierend auf der Grundcharakterisierung der Zelle ausgewählt, um möglichst deutliche Halbkreise über die gesamte Lebensdauer der Zellen zu erhalten (vgl. Abbildung 4.4). Im Rahmen der zyklischen Alterung wurden lediglich EIS-Daten nach einer Gesamtrelaxationszeit von drei Stunden berücksichtigt. Die Abbildung 4.12 präsentiert ein Nyquist-Diagramm, welches die EIS-Messungen bei BoL für die drei Vorspannkraften bei SoC 70 % visualisiert. Dabei ist festzustellen, dass die Vorspannkraft nur einen minimalen Einfluss auf das EIS-Spektrum am BoL aufweist, wie auch in Abbildung 4.5 ersichtlich ist.

Die Abbildung 4.13 präsentiert die Verteilung der Relaxationszeiten, welche aus den in Abbildung 4.12 dargestellten BoL-Daten abgeleitet wurden. Der Polarisationswiderstand wurde mittels Gleichung 2.23 aus dem vorliegenden DRT-Spektrum berechnet.

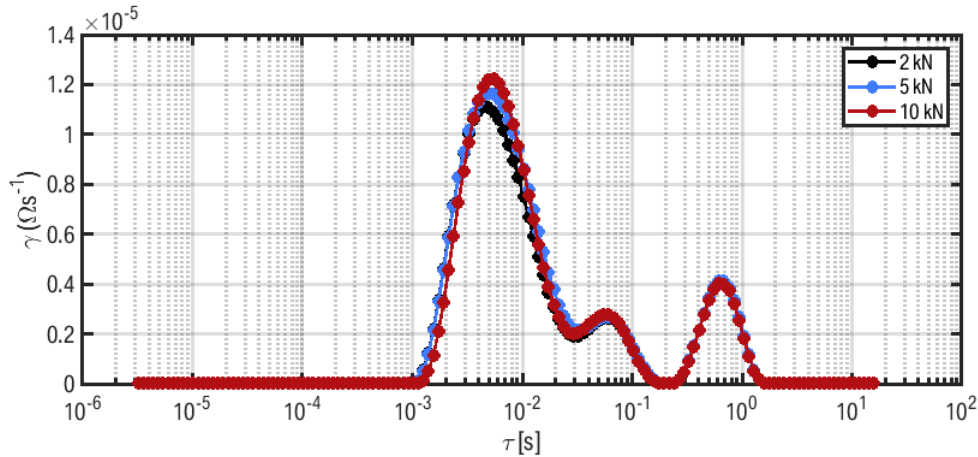


Abbildung 4.13: Verteilung der Relaxationszeiten für die drei Vorspannkraften bei BoL.

Die Übereinstimmung zwischen dem berechneten DRT-Spektrum und dem gemessenen Spektrum ist als sehr gut zu bezeichnen, da die normalisierten Residuen im gesamten Frequenzbereich einen Maximalwert von unter 0,8 % aufweisen, wie in Abbildung 4.14 dargestellt.

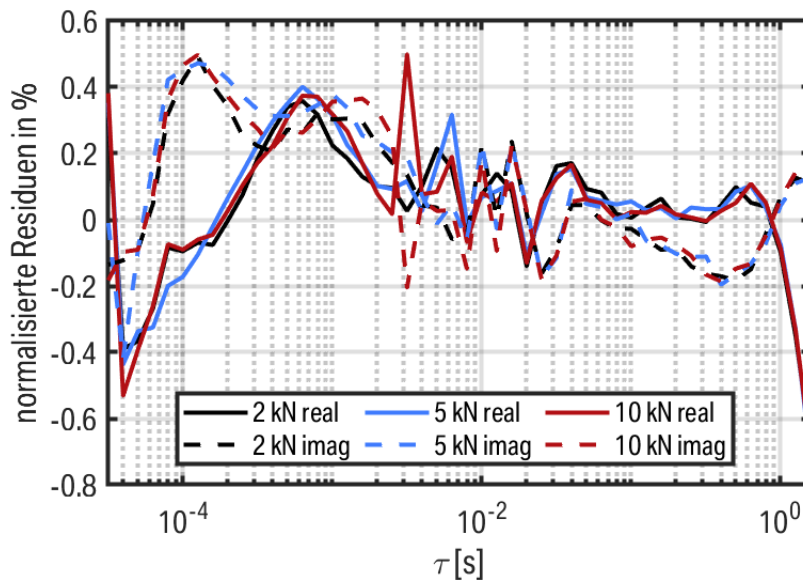


Abbildung 4.14: Normalisierte Werte von Real- und Imaginärteil des Impedanzspektrums mit der DRT-Methode.

Bei Zellen die 1000 Zyklen erreicht haben, sind bis zu 84 EIS-Datensätze angewendet worden. Die Abbildung 4.15 stellt für die drei Umgebungstemperaturen und drei Vorspannkraften die Ergebnisse dar. Dabei sind die Vorspannkraften farblich getrennt, wobei die 2 kN vorgespannten Zellen in Schwarz aufgetragen sind, 5 kN in Blau und 10 kN in Rot. Daraus kann festgestellt

werden, dass sich ein Rückgang des Widerstands um 20% nach den ersten 50 Zyklen für alle Temperaturen und Vorspannkkräfte beobachten lässt. Dieses Phänomen tritt häufig in den frühen Zyklen frischer Zellen auf und wird in der Regel auf eine verbesserte Elektrolytbenetzung während der frühen Zyklen zurückgeführt [157].

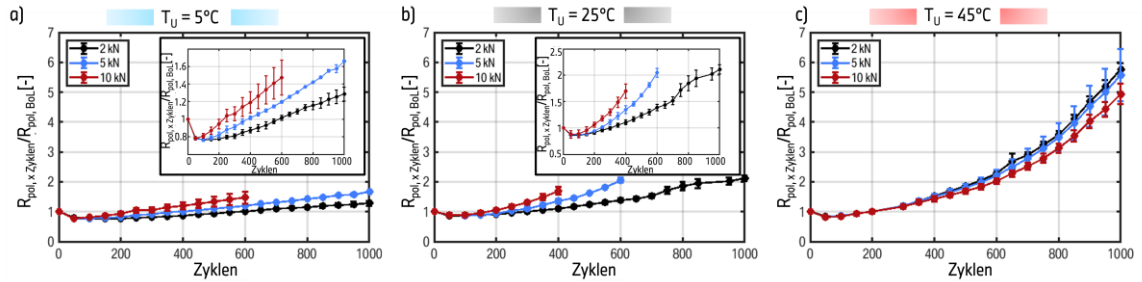


Abbildung 4.15: Verlauf und Standardabweichung des Polarisationswiderstands im Verhältnis zu BoL bei zyklischen Umgebungstemperaturen von a) 5°C , b) 25°C und c) 45°C , basierend auf den Werten der drei verschiedenen Zellen bei jeder untersuchten Vorspannkraft.

Die Abbildung 4.15a zeigt den Polarisationswiderstand in Relation zum BoL-Widerstand der Zellen, die bei einer Temperatur von 5°C zyklisiert wurden. Die mit 10 kN vorgespannten Zellen erreichen den BoL-Widerstand bereits nach etwa 250 Zyklen, während Zellen mit geringerer Vorspannkraft eine Lebensdauer von bis zu 600 Zyklen aufweisen. Es wird ein Anstieg des Polarisationswiderstands von etwa 20–60 % beobachtet, wobei die mit 5 kN vorgespannten Zellen den stärksten Anstieg zeigen. Die Zellen mit einer Vorspannkraft von 2 kN weisen hingegen nur einen Anstieg von 20 % auf. Die Abbildung 4.15b zeigt die Ergebnisse der Zellen, die bei einer Temperatur von 25°C zyklisiert wurden. Der Entwicklungsverlauf entspricht nahezu dem der Zellen bei 5°C , d. h., höhere Vorspannkkräfte führen zu einem schnelleren Erreichen des BoL-Widerstands. Im Vergleich dazu weisen die bei 45°C zyklisierten Zellen, wie in Abbildung 4.15c dargestellt, einen deutlich stärkeren Gesamtanstieg des Widerstands auf. Diese Zellen erreichen den BoL-Widerstand bereits nach 200 Zyklen und zeigen nach 1000 Zyklen einen bis zu sechsmal höheren Widerstand. Es lässt sich beobachten, dass der Polarisationswiderstand mit steigender Umgebungstemperatur signifikant zunimmt. Dies ist auf die Bildung einer dickeren SEI-Schicht sowie auf mögliche Oberflächenschädigungen der Elektroden zurückzuführen, die durch irreversible Dehnungen verursacht werden (vgl. [89], [158], [159]). In der Gesamtbetrachtung zeigt sich, dass die Zellen, welche bei 5°C zyklisiert wurden, den geringsten Anstieg des Polarisationswiderstands aufweisen. Dies korreliert mit dem geringsten Kapazitätsverlust, wie in der Abbildung 4.6a dargestellt. Demgegenüber zeigt sich bei den Zellen, die bei 45°C unter 2 kN zyklisiert wurden, der höchste Anstieg des Polarisationswiderstands. Wie schon erwähnt, wiesen diese Zellen auch die höchste irreversible Expansion auf (vgl. Abbildung 4.9c).

Die Abbildung 4.16 präsentiert den Verlauf des ohmschen Widerstands R_{ohm} im Verhältnis zum BoL-Widerstand $R_{ohm,BoL}$ für alle Zellen. Die Vorspannkkräfte werden dabei farblich getrennt dargestellt, wobei die mit 2 kN vorgespannten Zellen in Schwarz, die mit 5 kN in Blau und die mit 10 kN in Rot aufgetragen sind. Der ohmsche Widerstand ist in erster Linie von der Elektrolytleitfähigkeit, der Geometrie der Elektroden sowie den elektrischen Widerständen im Anoden- bzw.

Kathodenbereich und im Separator abhängig. Daher kann eine Veränderung der Elektrodengeometrie, beispielsweise in Form von Ausdehnung, Rissbildung oder Elektrolytverlust, zu einer Erhöhung des ohmschen Widerstands führen. Bei den Zellen, welche die 1000 Zyklen nicht erreichten, konnte ein rapider Anstieg des R_{ohm} beobachtet werden, was auf eine signifikante Alterung und eine irreversibel verlaufende Expansion hindeutet (vgl. Abbildung 4.6 und Abbildung 4.9). Diese Ausdehnung lässt sich unter anderem auf ein inhomogenes Lithium-Plating auf der Oberfläche der Anode zurückführen (vgl. [123], [160], [161]), welche ebenfalls für den raschen Anstieg des Kapazitätsverlusts verantwortlich ist und zu einer Zunahme der irreversiblen Zellexpansion beiträgt. Der Anstieg des ohmschen Widerstands bei 45 °C lässt sich mutmaßlich auf die durch die hohe Temperatur verursachte Elektrolytzersetzung zurückführen. Bei einer Temperatur von 5 °C konnte dieses Phänomen bei Zellen, die 1000 Zyklen durchliefen, nicht beobachtet werden.

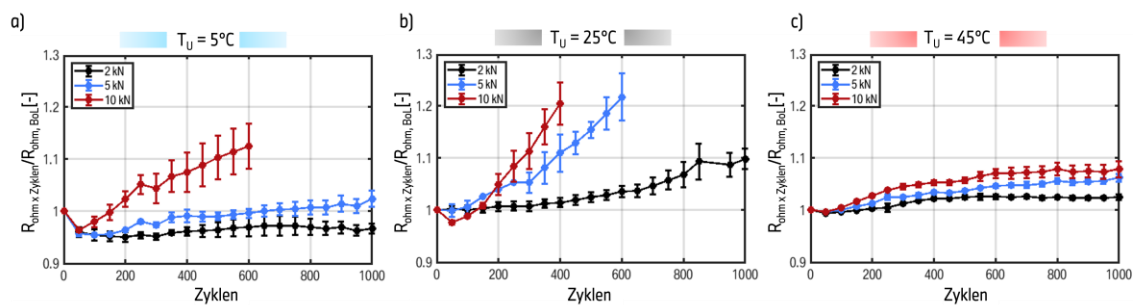


Abbildung 4.16: Verlauf und Standardabweichung des ohmschen Widerstands im Verhältnis zu BoL bei zyklischen Umgebungstemperaturen von a) 5 °C, b) 25 °C und c) 45 °C, basierend auf den Werten der drei verschiedenen Zellen bei jeder untersuchten Vorspannkraft.

4.1.3 Kalendarische Alterung

Im Rahmen der kalendarischen Alterung wurden die Zellen bei einer SoC von 100 % und einer Temperatur von 60 °C über einen Zeitraum von 300 Tagen gelagert. Dabei wurde nach einer Zeitspanne von jeweils 30 Tagen die Kapazität der Zellen bestimmt und eine EIS-Messung durchgeführt. Im Folgenden wird auf die Alterung, die irreversible Ausdehnung sowie die Ergebnisse der EIS-Messungen eingegangen.

SoH Betrachtung

Die Abbildung 4.17 zeigt die Resultate der kalendarischen Alterung der Zellen, dargestellt anhand des SoH-Wertes, wobei die Kapazität im Verhältnis zur BoL-Kapazität über die Zeit aufgetragen ist. Die Vorspannkraften werden dabei in unterschiedlichen Farben dargestellt, wobei die mit 2 kN vorgespannten Zellen in Schwarz, die mit 5 kN in Blau und die mit 10 kN in Rot aufgetragen sind. Die hauptsächlichen Ursachen für die kalendarische Alterung der Zellen sind chemische Reaktionen, insbesondere an den Elektrodenoberflächen. Zudem bildet sich an der Anode die sogenannte SEI, welche kontinuierlich an Größe zunimmt. An der Kathode finden Oxidationsreaktionen statt, welche zur Zersetzung des Elektrolyten führen können [162], [163].

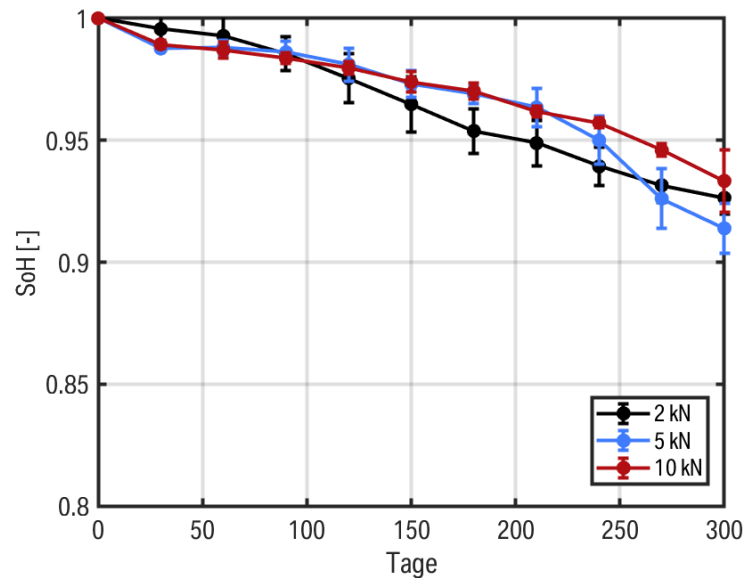


Abbildung 4.17: Verlauf und Standardabweichungen des SoH für alle untersuchten Vorspannkkräfte der kalendarischen Alterung. Die Lagerung erfolgte bei 60°C und 100 % SoC.

Nach einer Zeitspanne von 30 Tagen lässt sich bei den Zellen, die einer höheren Vorspannkraft ausgesetzt waren, eine etwa beschleunigte Alterung beobachten. Nach einer Zeitspanne von 300 Tagen weisen die Zellen eine nahezu identische Alterung auf. Dabei erreichen die Zellen einen SoH-Wert von 92–94 %. Im Mittel weisen die mit 5 kN vorgespannten Zellen die stärkste Alterung auf, während die mit 10 kN vorgespannten Zellen die geringste Alterung zeigen. Die mit 2 kN vorgespannten Zellen liegen dazwischen, jedoch mit nur minimalen Unterschieden. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Vorspannkraft nur einen geringen Einfluss auf die Alterung der Zellen hat. Die primären Faktoren für die Alterung sind die hohe Lagertemperatur und der Ladezustand von 100 % SoC. Die kalendarische Alterung wurde in diesem Fall maßgeblich durch die hohe Temperatur von 60°C und den vollständigen Ladezustand beeinflusst, was zu einer Beschleunigung der chemischen Degradationsreaktionen führte [78], [164], [165], [166], [167].

Ausdehnung der Zellen

Die Abbildung 4.18 zeigt die irreversible Ausdehnung der Zellen über die Lagerzeit bei der kalendarischen Alterung. Die Zellen mit 2 kN Vorspannung zeigten die größte irreversible Ausdehnung nach 300 Tagen Lagerung, wobei die Änderung gegenüber BoL etwa 1,7 mm betrug. Die Zellen mit einer Vorspannkraft von 10 kN zeigten eine Änderung von etwa 0,4 mm und die Zellen bei 5 kN eine Änderung von etwa 0,7 mm. Dabei zeigte sich, dass die Vorspannkraft bei der kalendarischen Alterung einen maßgeblichen Einfluss auf die irreversible Ausdehnung der Zellen hat, wobei sich die weniger verspannten Zellen sich stärker ausdehnen konnten. Damit sich die Zellen aber irreversibel ausdehnen konnten, mussten die Zellen erstmal die Vorspannung überwinden. Die irreversible Ausdehnung kann unter anderem zu einer verstärkten Bildung der SEI-Sicht an der Anode führen, die bei hohen Temperaturen besonders ausgeprägt ist. Darüber hinaus kommt es während der kalendarischen Alterung zu einer Gasentwicklung, wobei durch chemische

Reaktionen Sauerstoff, CO oder CO₂ entstehen können [78], [168], [169]. Diese könnten einen Beitrag zur Ausdehnung der Zellen leisten.

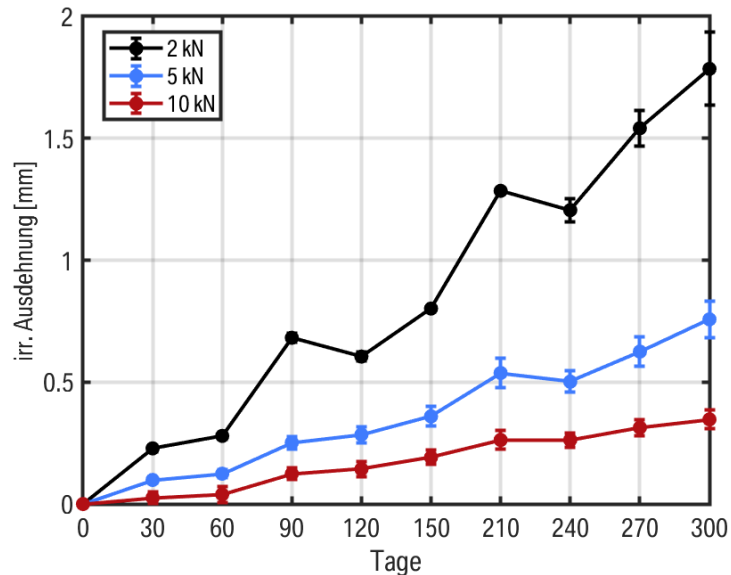


Abbildung 4.18: Verlauf und Standardabweichung der irreversiblen Ausdehnung für alle betrachteten Vorspannkraft bei der kalendarischen Alterung, wobei die Zellen bei 100 % SoC und 60°C gelagert wurden. In schwarz aufgetragen sind die mit 2 kN, in blau mit 5 kN und in rot mit 10 kN vorgespannten Zellen.

EIS-Messungen

Die EIS-Messungen wurden zu BoL sowie nach jeder 30-tägigen Lagerung durchgeführt. Die Auswertung erfolgte unter Anwendung der DRT-Methode, welche die Bestimmung des Polarisationswiderstands und des ohmschen Widerstands erlaubt. Die in der Abbildung 4.19 dargestellten Ergebnisse demonstrieren den Verlauf des Polarisationswiderstands in Abhängigkeit vom am BoL bestimmten Polarisationswiderstand.

Es konnte ein Widerstandabfall aller Zellen nach 30 Tagen beobachtet werden, wobei die Widerstände der Zellen bis zu 30 % niedriger waren. Dies könnte auf eine verbesserte Elektrolytbenetzung zurückzuführen sein [157], da für die Kapazitätsbestimmung sowie für die EIS-Messungen jeweils mehrere Zyklen gefahren wurden. Der BoL-Widerstand wurde von den mit 10 kN vorgespannten Zellen erst nach einer Lagerungszeit von 210 Tagen wieder erreicht, während die mit 2 kN und mit 5 kN vorgespannten Zellen hierfür eine Lagerungszeit von 240 bis 270 Tagen benötigten. Von 30 Tagen bis zu 120 Tagen blieb der Polarisationswiderstand nahezu konstant für alle Zellen. Nach 300 Tagen wies der Widerstand der Zellen einen um bis zu 30 % höheren Wert auf als der am BoL gemessene, wobei die stärker vorgespannten Zellen etwas höheren Widerstand zeigten.

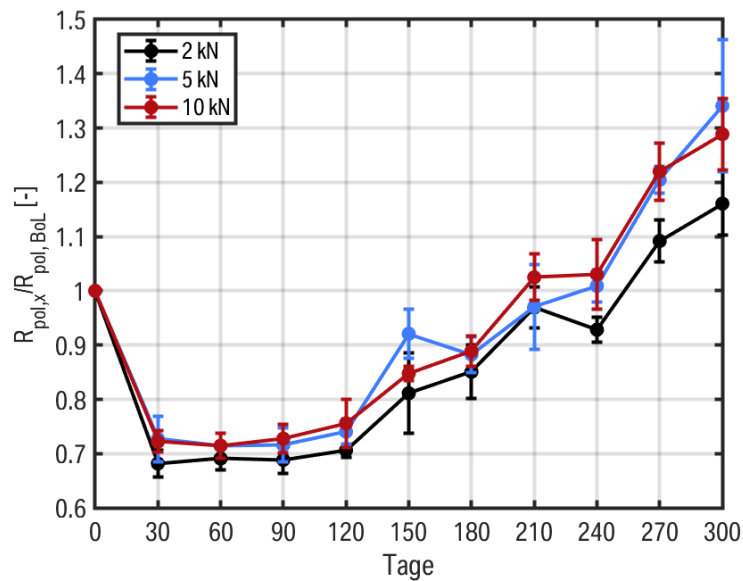


Abbildung 4.19: Verlauf und Standardabweichung der Polarisationswiderstand für alle betrachteten Vorspannkraften bei der kalendarischen Alterung, wobei die Zellen bei 100 % SoC und 60°C gelagert wurden. In schwarz aufgetragen ist die mit 2 kN, in blau mit 5 kN und in rot mit 10 kN vorgespannten Zellen.

Des Weiteren wurde der ohmsche Widerstand durch die DRT-Methode bestimmt. Die Abbildung 4.20 zeigt den Verlauf des ohmschen Widerstands in Abhängigkeit von dem am BoL bestimmten ohmschen Widerstand.

Wie aus der Abbildung 4.20 ersichtlich ist, zeigt sich, dass die Vorspannkraft keinen signifikanten Einfluss auf den ohmschen Widerstand nimmt. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass innerhalb der ersten 30 Tage kein Abfall des Widerstands zu verzeichnen ist. Der Kurvenverlauf ist durch eine hohe Linearität und einen kontinuierlichen Anstieg gekennzeichnet, was darauf hindeutet, dass die Beziehung zwischen dem Leitfähigkeitsverlust und dem Kapazitätsverlust nicht durch Alterungsbedingungen beeinflusst wird [162]. Es wurde aber ein Zusammenhang zwischen Kapazitätsverlust und Widerstandserhöhung nachgewiesen [170]. Nach einer Lagerungszeit von 300 Tagen wurde bei allen neun Zellen eine Erhöhung des Widerstands um etwa 30 % im Vergleich zum BoL festgestellt.

Die Resultate der kalendarischen Alterung zeigen eine ähnliche Tendenz wie in der Literatur beschrieben, wobei kein Abfall des ohmschen Widerstands erkennbar ist, da der Nulldurchgang des Nyquist-Plots nach rechts verschoben ist [171].

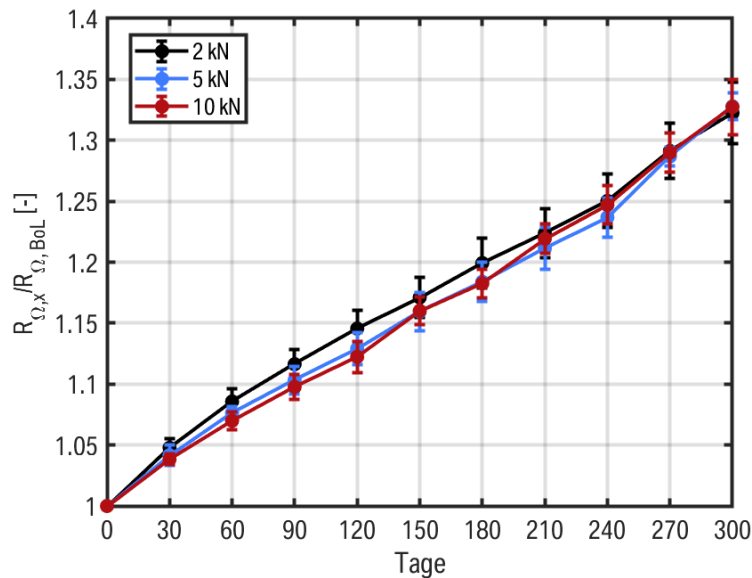


Abbildung 4.20: Verlauf und Standardabweichung des ohmschen Widerstands für alle betrachteten Vorspannkkräfte bei der kalendarischen Alterung, wobei die Zellen bei 100 % SoC und 60°C gelagert wurden. In schwarz aufgetragen sind die mit 2 kN vorgespannten Zellen, in blau mit 5 kN und in rot mit 10 kN.

4.1.4 Gemischte Alterung

Die zyklische Alterung sowie die kalendarische Alterung können beide als zwei extreme Szenarien betrachtet werden, in denen die Zellen einer andauernden Belastung bzw. einer langfristigen Lagerung ausgesetzt sind. Demgegenüber verbindet die gemischte Alterung die beiden Extreme, indem die Zellen zunächst zyklisiert und anschließend gelagert werden. Im Rahmen der Zyklisierung wurden 100 Zyklen durchgeführt, wobei nach 50 Zyklen eine Zwischenprüfung erfolgte. Im Anschluss wurden die Zellen für 30 Tage gelagert. Im Rahmen der Lagerung erfolgte eine Vollladung der Zellen bei hohen Temperaturen. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden die Alterung der Zellen, die irreversiblen Ausdehnungen sowie die EIS-Messungen betrachtet.

SoH Betrachtung

Die in Abbildung 4.21 dargestellten Ergebnisse der Alterung der Zellen werden anhand des SoH-Wertes präsentiert. Das SoH stellt das Verhältnis der Kapazität zur BoL-Kapazität dar, wobei für jede Kraftstufe drei Zellen getestet wurden. Der Mittelwert dieser Zellen und die Standardabweichung sind in der Abbildung 4.21 aufgetragen.

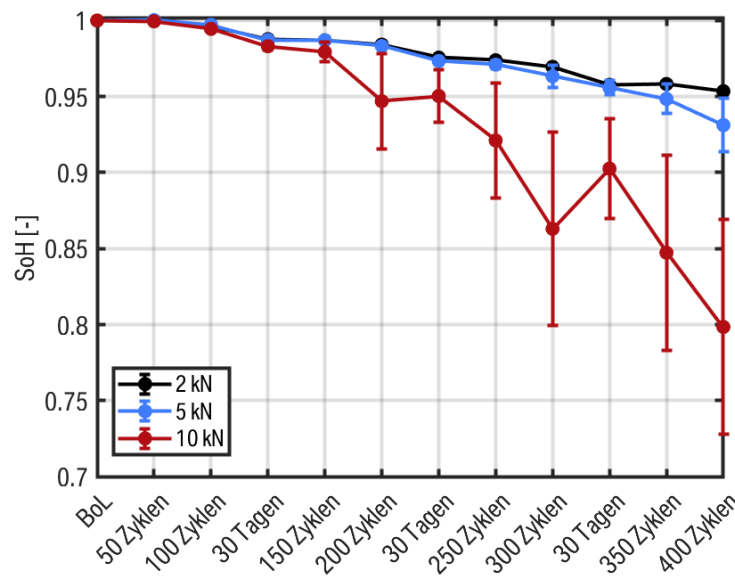


Abbildung 4.21: Verlauf der SoH bei der gemischten Alterung, wobei die Zellen abwechselnd zyklisiert und gelagert wurden. In schwarz sind der Mittelwert und die Standardabweichung der mit 2 kN vorgespannten Zellen, in blau mit 5 kN und in rot mit 10 kN aufgetragen.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Vorspannkraft einen Einfluss auf die Alterung der Zellen bei der gemischten Alterung ausübt. Nach einer Alterungszeit von 200 Zyklen und 30 Tagen kalendarischer Alterung konnte festgestellt werden, dass die Zellen, welche einer Vorspannung von 10 kN ausgesetzt waren, eine stärkere Alterung aufwiesen als die Zellen, die einer geringeren Vorspannung ausgesetzt waren. Die Zellen, die einer Vorspannung von 2 kN ausgesetzt waren, wiesen nach einer kalendarischen Alterung von 90 Tagen und 400 Zyklen einen Verlust von 5 % SoH auf, während die Zellen mit einer Vorspannung von 5 kN einen Verlust von 7 % SoH verzeichneten.

Nach Erreichen einer SoH von 95 %, zeigt sich bei der 10 kN Vorspannung ein anderes Verhalten, wobei sich die Kapazität der Zellen nach der kalendarischen Alterung 1-4 % Prozentpunkte erholt. Allerdings wurde bei der darauffolgenden Zyklisierung die Kapazität erneut schnell abgebaut. In der Literatur findet sich ein Nachweis für ein eigentümliches Verhalten von Zellen, welches ausschließlich bei großformatigen Lithium-Ionen-Zellen zu beobachten ist und als Kapazitätsrückgewinnung bezeichnet wird [153]. Sowohl für zylindrische als auch für prismatische Zellen wurde berichtet, dass ein erheblicher Teil des augenscheinlichen schnellen Kapazitätsverlustes wieder wettgemacht wird, wenn die Zellen nach der Zyklisierung über einen Zeitraum von mehreren Wochen bis Monate ruhen [172], [173], [174], [175]. Die wiedergewonnenen Kapazitäten liegen zwischen 8 und 30 % der gesamten Zellkapazität. Dieser Effekt lässt sich durch die Lithiierung/Delithierung des Anodenüberhangs erklären, wie in der Literatur beschrieben [173], [176]. Zudem ist eine signifikante Abnahme der Zellresistenz zu beobachten. Der Erholungseffekt ist stark von der DoD abhängig [173], [174] und nimmt mit höheren C-Raten zu [174], [175].

Ausdehnung der Zellen

Die Abbildung 4.22 zeigt die Resultate der irreversiblen Ausdehnung der Zellen im Rahmen der gemischten Alterung über den zeitlichen Verlauf der Testreihe, wobei eine farbliche Differenzierung der Vorspannkkräfte erfolgt. Dabei sind jeweils der Mittelwert und Standardabweichung der Zellen dargestellt.

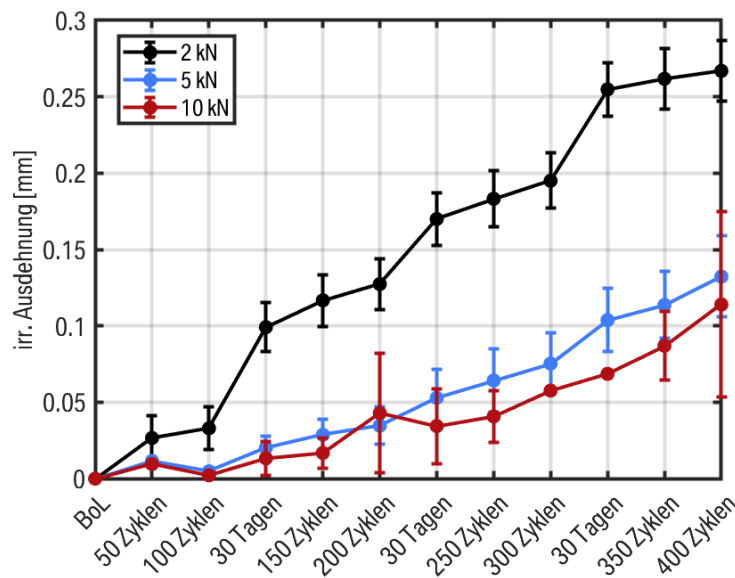


Abbildung 4.22: Verlauf der irreversiblen Ausdehnung bei der gemischten Alterung, wobei die Zellen abwechselnd zyklisiert und gelagert wurden. In schwarz sind der Mittelwert und Standardabweichung der 2 kN Zellen, in blau 5 kN und in rot 10 kN aufgetragen.

Wie in der Abbildung 4.22 dargestellt, zeigt sich bei einer Vorspannkraft von 2 kN die höchste irreversible Ausdehnung der Zellen, mit einer durchschnittlichen Ausdehnung von etwa 0,27 mm. Höhere Vorspannkkräfte von 5 kN und 10 kN führen hingegen zu einer geringeren irreversiblen Ausdehnung. Im Durchschnitt weisen die Zellen bei 5 kN eine Ausdehnung von 0,13 mm und bei 10 kN eine Ausdehnung von 0,11 mm auf.

Des Weiteren lässt sich feststellen, dass bei der kalendarischen Alterung die irreversible Ausdehnung stärker zunimmt, was auf die hohen Temperaturen zurückzuführen ist, insbesondere bei den Zellen, die bei 2 kN vorgespannt wurden. Bei den stärker vorgespannten Zellen zeigt sich bei den 5 kN-Zellen ein ähnlicher Verlauf, wenngleich weniger ausgeprägt als bei den 2 kN-Zellen. Demgegenüber weisen die 10 kN-Zellen eine kontinuierliche Steigung auf, wobei kein signifikanter Unterschied zwischen der kalendarischen und zyklischen Alterung bei der Mischung zu beobachten ist.

EIS-Messung

In der Abbildung 4.23 ist der Polarisationswiderstand im Verhältnis zum BoL-Polarisationswiderstand über die Testdauer aufgetragen. Die Bestimmung des Polarisationswiderstands erfolgte mittels EIS-Messung und DRT-Auswertung. Für jede Kraftstufe wurden drei Zellen getestet, deren Mittelwerte und Standardabweichungen in Abbildung 4.23 dargestellt sind.

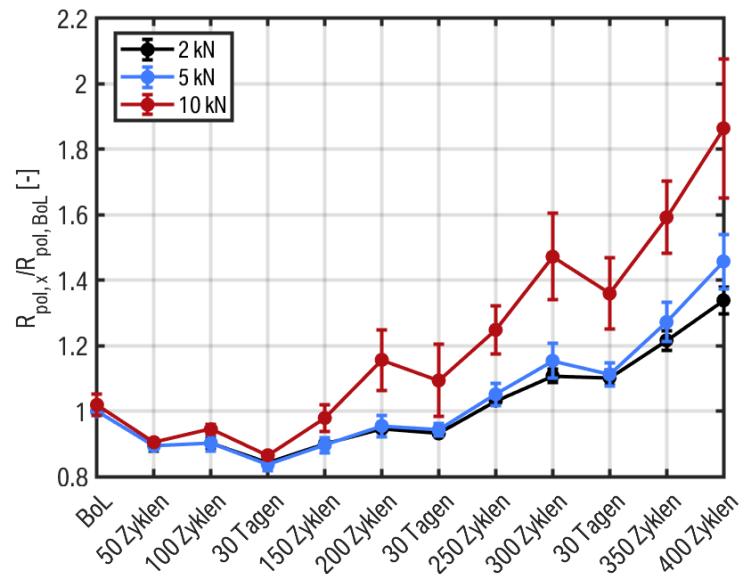


Abbildung 4.23: Verlauf und Standardabweichung der Polarisationswiderstand für alle betrachteten Vorspannkraften bei gemischter Alterung, wobei die Zellen abwechselnd zyklisiert und bei 100 % SoC und 60°C wurden. In schwarz aufgetragen ist die 2 kN vorgespannten Zellen, in blau 5 kN vorgespannten Zelle und in rot 10 kN Zellen.

In der Folge dessen ist ein Abfall des Polarisationswiderstands, um etwa 10 % nach den ersten 50 Zyklen zu verzeichnen. Diese Beobachtung lässt sich möglicherweise auf eine verbesserte Elektrolytvernetzung in der Zelle zurückführen [157]. Des Weiteren lässt sich beobachten, dass der Polarisationswiderstand jeweils nach der 30-tägigen kalendarischen Alterung fällt, was möglicherweise aufgrund der Lithiierung/Delithierung des Anodenüberhangs zurückzuführen ist, wie in der Literatur beschrieben [173], [176]. Wobei eine signifikante Abnahme der Zellresistenz zu beobachten ist. Nach einer Gesamtzahl von 400 Zyklen und einer Lagerungsdauer von 90 Tagen ist der Polarisationswiderstand für die 2 kN um etwa 30 % angestiegen. Demgegenüber weisen die mit 10 kN vorgespannten Zellen einen im Durchschnitt etwa 80 % größeren Polarisationswiderstand als gegenüber den gemessenen Polarisationswiderstand bei BoL auf.

Im Rahmen der DRT-Auswertung wurde zudem der ohmsche Widerstand bestimmt. Die Ergebnisse für die gemischte Alterung sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Dabei sind die Mittelwerte der drei Zellen sowie die Standardabweichung über die Testdauer aufgetragen.

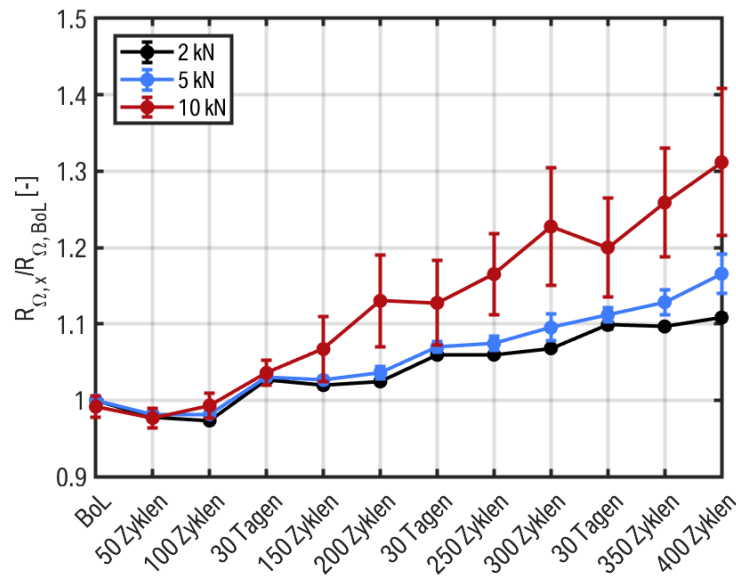


Abbildung 4.24: Verlauf und Standardabweichung des ohmschen Widerstands für alle betrachteten Vorspannkraften bei gemischter Alterung, wobei die Zellen abwechselnd zyklisiert und bei 100 % SoC und 60°C gelagert wurden. In schwarz aufgetragen ist die 2 kN vorgespannten Zellen, in blau 5 kN vorgespannten Zelle und in rot 10 kN Zellen.

Wie aus der Abbildung 4.24 ersichtlich ist, manifestiert sich nach den ersten 50 Zyklen ein Abfall des ohmschen Widerstands. Die stärkste Steigung des ohmschen Widerstands ist im Mittel bei den mit 10 kN vorgespannten Zellen zu beobachten, wobei eine Erhöhung um 30 % festzustellen ist. Bei den mit 2 kN vorgespannten Zellen ist lediglich eine Erhöhung von 10 % zu verzeichnen, während die 5 kN Zellen eine Erhöhung von etwa 13 % aufweisen. Obgleich sich zwischen der 2 kN und 5 kN kein signifikanter Unterschied manifestiert, lässt sich dennoch eine leichte Korrelation zwischen der Höhe der Vorspannkraft und der Intensität des Anstiegs des ohmschen Widerstands über die Testzeit und Lebensdauer der Zellen beobachten.

4.1.5 Vergleich der unterschiedlichen Alterungsmethoden

Im Rahmen der Untersuchung wurde zudem das Ziel verfolgt, die unterschiedlichen Alterungsmethoden zu vergleichen und deren Einfluss auf die Ausdehnung der Zellen, deren Alterung sowie auf das EIS-Spektrum bzw. die daraus bestimmten Widerstände zu evaluieren. Die untersuchten Alterungsmethoden umfassten die zyklische Alterung, bei der die Zellen zyklischen Belastungen ausgesetzt wurden, die kalendarische Alterung, bei der die Zellen bei hohen Temperaturen gelagert wurden, sowie die gemischte Alterung, die eine Kombination der beiden erstgenannten Methoden darstellt. Die Zellen wurden dabei unter drei unterschiedlichen Vorspannkraften von 2 kN, 5 kN bzw. 10 kN untersucht.

Wie aus den Abbildung 4.9c und Abbildung 4.18 ersichtlich ist, übt die Temperatur einen maßgeblichen Einfluss auf die irreversiblen Ausdehnungen der Zellen aus. Dies trifft sowohl auf die Zyklisierung bei 45 °C als auch auf die kalendarische Alterung der Zellen bei 60 °C zu. Bei

Umgebungstemperaturen von 5 °C und 25 °C ist eine Zunahme der irreversiblen Ausdehnung erst bei einer signifikanten Alterung zu verzeichnen. Die Ergebnisse der gemischten Alterung weisen ebenfalls auf einen signifikanten Temperatureinfluss auf die irreversiblen Ausdehnungen hin. Hierbei ist eine verstärkte irreversible Ausdehnung nach der kalendarischen Lagerung bei 60 °C für die 2 kN- und 5 kN-vorspannte Zellen zu beobachten.

Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die Vorspannkraft lediglich einen geringen Einfluss auf die kalendarische Alterung der Zellen hat. Dies lässt den Schluss zu, dass die hohe Temperatur maßgeblich die Ergebnisse beeinflusst hat. Im Rahmen einer zyklischen Alterung bei 45°C (s. Abbildung 4.6) konnte ebenso kein signifikanter Einfluss der Vorspannkraft auf die Alterung der Zellen festgestellt werden. Die Resultate deuten darauf hin, dass trotz der kalendarischen Alterung die zyklische Belastung der Zelle während der Zyklisierung einen deutlich stärkeren Einfluss auf deren Alterung hat. Diese Erkenntnis konnte ebenfalls bei der gemischten Alterung gewonnen werden. Es konnte festgestellt werden, dass bei einer hohen Vorspannkraft und einer vorangegangenen Alterung der Zellen der SoH nach der kalendarischen Alterung ansteigt. Im Rahmen der zyklischen Alterung bei Umgebungstemperaturen von 5 °C und 25 °C konnte ein signifikanter Einfluss der Vorspannkraft auf die Zellen festgestellt werden. Dabei zeigte sich, dass mit einer Erhöhung der Vorspannkraft eine Beschleunigung des Alterungsprozesses der Zellen einhergeht. Diese Beobachtung konnte ebenfalls bei der gemischten Alterung gemacht werden.

Es stellt sich die Frage, ob die Ergebnisse der verschiedenen Alterungsmethoden auf den Polarisationswiderstand und den ohmschen Widerstand einen einheitlichen Effekt zeigen. Dazu soll untersucht werden, ob der Polarisationswiderstand nach der ersten 50-tägigen zyklischen Alterung bzw. nach 30 Tagen Lagerung abnimmt. Die zyklische Alterung zeigt eine Abnahme von bis zu 20 %, während die gemischte Alterung, bei der zunächst eine Zyklisierung erfolgt, eine Abnahme von etwa 10 % zeigt. Im Gegensatz dazu zeigt die kalendarische Alterung nach einer Lagerung von 30 Tagen eine stärkere Abnahme des Polarisationswiderstands um ca. 30 %. Sowohl bei der zyklischen als auch bei der gemischten Alterung zeigt der ohmsche Widerstand bei der ersten Zwischenprüfung nach 50 Zyklen eine Abnahme, wobei diese bei der zyklischen Alterung bei 45 °C am geringsten ist. Bei der kalendarischen Alterung nimmt der ohmsche Widerstand nicht ab, sondern direkt kontinuierlich zu, wobei die Vorspannung keine Rolle spielt. Bei der zyklischen Alterung und der gemischten Alterung spielen die Vorspannung und die Alterung der Zellen eine Rolle für den Anstieg des ohmschen Widerstands.

Die durchgeführten Untersuchungen belegen, dass die Anwendung unterschiedlicher Alterungsmethoden zu divergierenden Resultaten hinsichtlich der Betrachtung der Alterung, irreversiblen Ausdehnung und Widerständen führt.

4.2 Modulversuche

Ziel der Untersuchung auf Modulebene ist die möglichst zerstörungsfreie Bestimmung bzw. Detektion von Swelling-Phänomenen. Die Untersuchung wurde an vier Modulen durchgeführt, die unterschiedlich gealtert wurden. Nämlich an drei Modulen aus dem Fahrzeug, die als Dauerrücklaufmodule bezeichnet werden, sowie an einem mit Messtechnik ausgestatteten Modul. Im

Rahmen der vorliegenden Untersuchung sollen die Swelling-Phänomene auf Modulebene mit den zerstörungsfreien Messmethoden EIS, DMS und DMF sowie mit der elektrochemischen Charakterisierung hinsichtlich der Kraftentwicklung analysiert und im Hinblick auf mögliche zerstörungsfreie Messmethoden bewertet werden.

4.2.1 Dauerrückläufer

Im Rahmen der Untersuchung wurden die drei Dauerrückläufermodule aus einem Fahrzeug entnommen, um eine nachträgliche Analyse der Swelling-Effekte zu ermöglichen. Für die Untersuchungen wurde die Fahrzeugbezeichnung der Module behalten, und zwar Modul 4, Modul 8 und Modul 9. Die Module, die jeweils aus neun logischen Zellen bestehen, wurden sowohl mit zerstörungsfreien Methoden wie EIS und DMS als auch mit zerstörenden Methoden untersucht, wobei eine Demontage der Module erfolgte. Das Ziel dieser Untersuchung bestand unter anderem darin, die Eignung der zerstörungsfreien Methoden durch die Anwendung der zerstörenden Methoden zu bestätigen. Im Rahmen der zerstörungsfreien Untersuchung wurde zudem eine Korrelation zwischen der EIS-Messung und dem Swelling-Phänomen analysiert.

4.2.1.1 Kapazitätsbestimmung und SoH

Zur Ermittlung der Modulkapazität wurden die Module auf einem Prüfstand betrieben und mit einem Strom von $C/3$ CCCV geladen sowie entladen, wie in Kapitel 3.3.2 näher erläutert. Sobald eine logische Zelle im Modul die Ladeschluss- bzw. Entladeschlussspannung und die Stromkriterien erreicht hatte, wurde die Stromzufuhr unterbrochen. Auf diese Weise konnte die Gesamtkapazität des Moduls ermittelt werden. Die Kapazität der logischen Zellen innerhalb des Moduls wurde anhand der OCV-Kurve berechnet und auf Nennkapazität bezogen, um auf die SoH zu ermitteln. Die Abbildung 4.25 zeigt den SoH der logischen Zellen, wobei die Module 4, 8 und 9 untersucht wurden. Im Rahmen der Untersuchung wurden insgesamt 27 logische Zellen in drei Modulen gemessen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Alterung der Zellen innerhalb der Module inhomogen ist. Der SoH der Zellen liegt bei etwa 80–100 %, obschon die Module sämtlich die gleiche Laufleistung aufweisen.

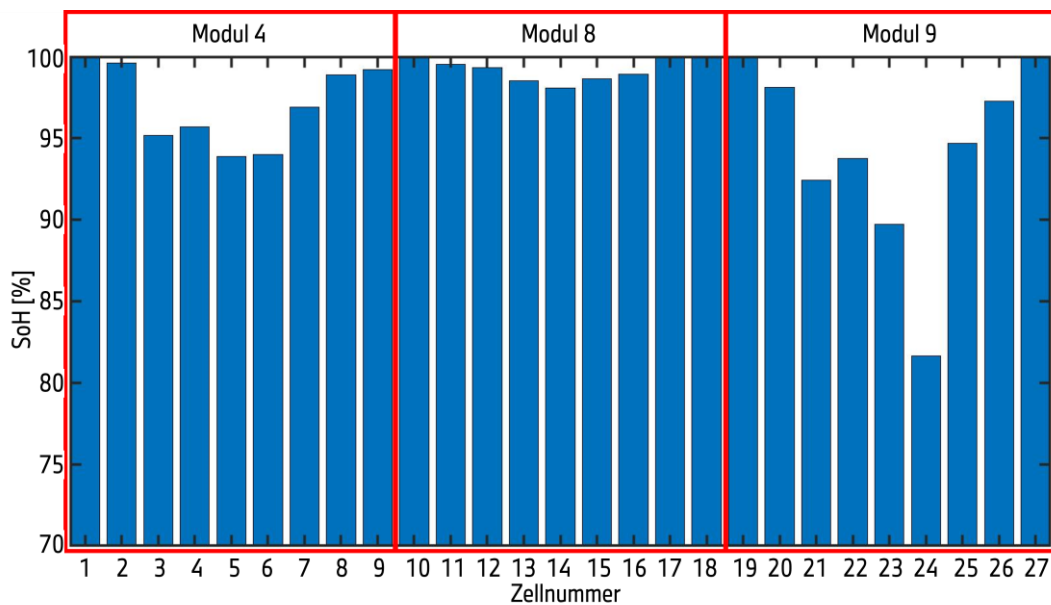


Abbildung 4.25: Die SoH-Werte der logischen Zellen innerhalb der drei Module dargestellt, welche durch rote Kästchen voneinander getrennt sind.

Wie aus der Abbildung 4.25 ersichtlich ist, zeigt sich im Vergleich zu den Zellen am Modulrand eine stärkere Abnahme des SoH bei den mittleren Zellen der Module. Dies ist bemerkenswert, da alle Zellen bzw. Module dem gleichen Alterungsprofil ausgesetzt waren. Die auf Zellebene durchgeführten Untersuchungen belegen, dass sowohl die Temperatur als auch die Vorspannkraft einen Einfluss auf die Alterung haben. Zudem wurde eine Ausdehnung der Zellen beobachtet. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob diese Entwicklung den Kapazitäts- bzw. SoH-Werte bei den Modulen erklären könnte.

4.2.1.2 EIS-Messungen

Im Rahmen der Untersuchung wurde eine möglichst zerstörungsfreie Detektion des Swelling-Phänomens der Zellen im Modul angestrebt. Als zerstörungsfreie Messmethode wurde die EIS-Messung durchgeführt. Zudem erfolgte eine Auswertung mittels DRT. Um die EIS-Messung an den Zellen im Modulverbund durchzuführen, wurden Kontaktstellen aus PE-Materialien verwendet, um den Kontakt zwischen EIS-Messgerät und Zellen zu gewährleisten. Eine detaillierte Beschreibung des Testaufbaus und der -durchführung findet sich in Kapitel 3.3.

In der Abbildung 4.26 sind die Ergebnisse der EIS-Messung beispielsweise für Modul 9 bei einem SoC 40% dargestellt. Dabei umfasst die Abbildung 4.26a den Nyquist-Plot für die insgesamt neun logischen Zellen. In der Abbildung 4.26b sind die Rohdaten für die Zellen 9 hervorgerufen, um die Güte des Fittings zu zeigen, welches mittels der DRT-Auswertung durchgeführt wurde. In der Abbildung 4.26c sind die aus Abbildung 4.26a zugehörigen Verteilungen der Relaxationszeiten (DRT) abgebildet.

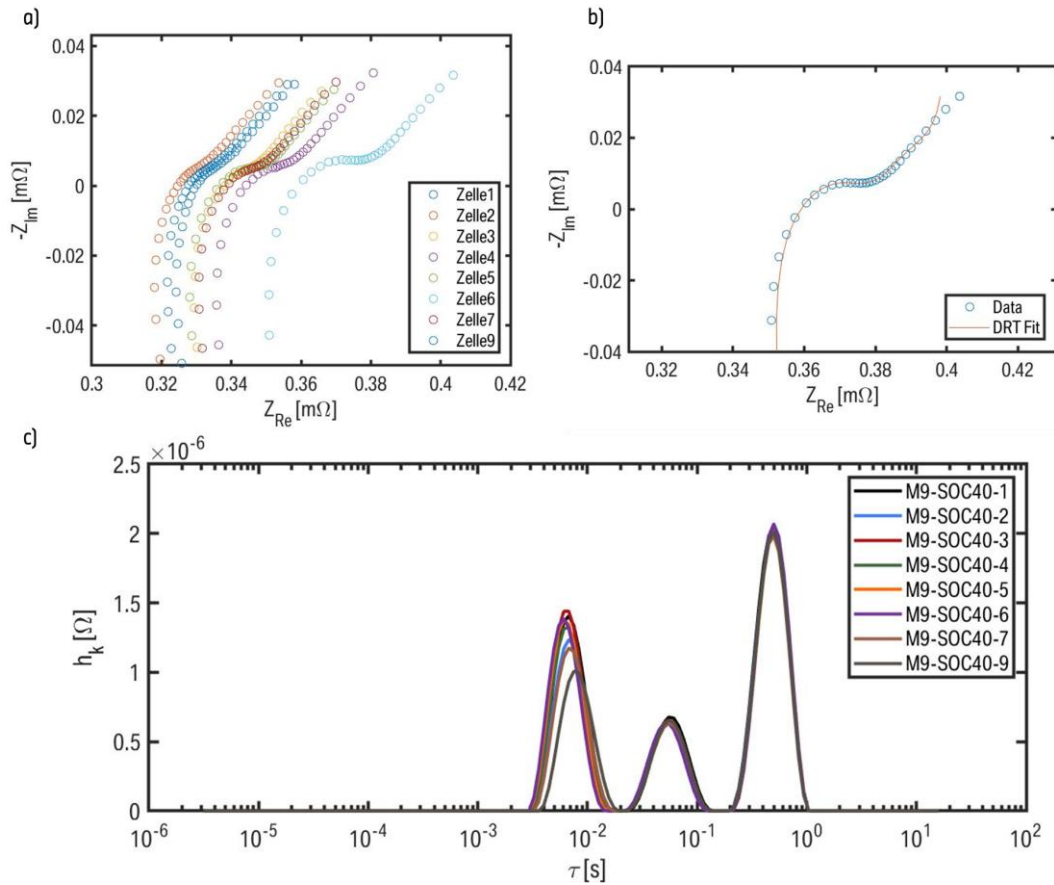


Abbildung 4.26: Ergebnisse der EIS-Messung bei einem SoC. In a) Nyquist Darstellung der neun logischen Zellen. In b) Rohdaten und DRT Fit beispielsweise für Zelle 9. In c) Verteilung der Relaxationszeiten (DRT).

Die Auswertung mittels DRT ermöglichte die Bestimmung des Polarisationswiderstands sowie des ohmschen Widerstands. In der Abbildung 4.27 sind die Ergebnisse des Polarisationswiderstands bei den drei Modulen bei unterschiedlichen SoC dargestellt. Dabei sind die SoC farblich getrennt, wobei SoC 40 % in Blau, SoC 70 % in Orange und SoC 90 % in Gelb aufgetragen sind. In der Abbildung 4.27a sind die Polarisationswiderstände des Moduls 4, in der Abbildung 4.27b die des Moduls 8 und in der Abbildung 4.27c die des Moduls 9 dargestellt. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass bei den SoC 70 % und 40 % der Kontakt zur logischen Zelle 8 in Modul 9 verloren ging. Um eine Vergleichbarkeit der Abbildungen zu gewährleisten, wurden die Achsen entsprechend gesetzt.

Wie aus der Abbildung 4.27 ersichtlich ist, zeigen die mittleren Zellen der Module 4 (Abbildung 4.27a) und 9 (Abbildung 4.27c) einen höheren Widerstand als die Zellen am Rand. Hinsichtlich des Moduls 8 lässt sich eine homogene Verteilung des Widerstands entlang des Moduls feststellen. Bei einer Gegenüberstellung der Abbildung 4.25 und Abbildung 4.27 hinsichtlich Alterung lässt sich ein möglicher Zusammenhang zwischen dem Polarisationswiderstand und der Alterung der Zellen ableiten. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass beim Modul 4 und 9 ebenso eher die mittleren Zellen stärker gealtert sind, während das Modul 8 eher homogen altert. Mit steigendem SoC ist für alle Module ein Anstieg des Polarisationswiderstands zu verzeichnen.

Die Abbildung 4.27 zeigt die ohmschen Widerstände, die mithilfe der DRT-Methode bestimmt wurden. Analog zur Untersuchung der Polarisationswiderstände wurden drei Ladezustände (SoC) betrachtet, die farblich differenziert sind: Blau für SoC 40 %, Orange für SoC 70 % und Gelb für SoC 90 %.

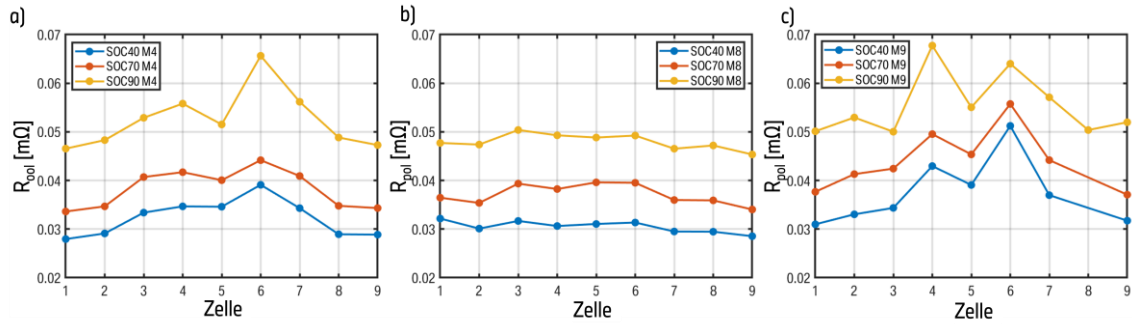


Abbildung 4.27: Polarisationswiderstände, welche mittels DRT bestimmt wurden, für drei SoC. In blau SoC 40 % in orange SoC 70 % und in gelb SoC 90 %. In a) sind die Polarisationswiderstände für die logische Zellen in Modul 4, in b) Modul 8 und c) Modul 9.

Die Bestimmung der ohmschen Widerstände erfolgte für drei Module: Modul 4 (Abbildung 4.28a), Modul 8 (Abbildung 4.28b) und Modul 9 (Abbildung 4.28c). Zur besseren Vergleichbarkeit der Abbildungen wurden die Achsen einheitlich skaliert.

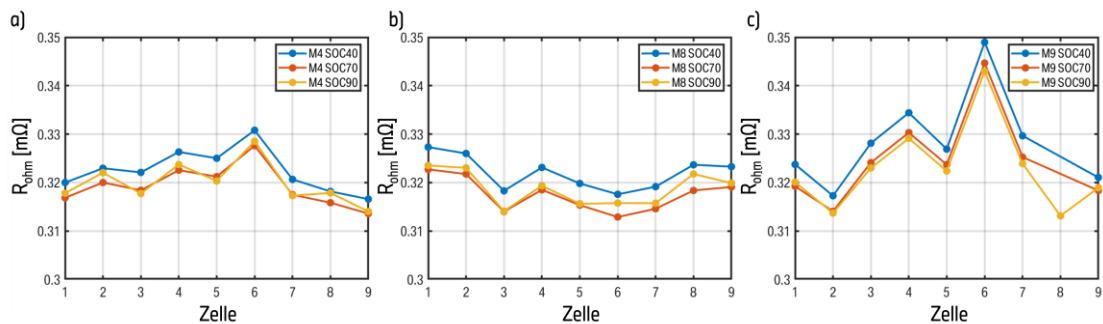


Abbildung 4.28: Verlauf der ohmschen Widerstände, welche mittels DRT bestimmt wurden, für drei SoC. In blau SoC 40 % in orange SoC 70 % und in gelb SoC 90 %. In a) sind die ohmschen Widerstände für die logische Zellen in Modul 4, in b) Modul 8 und c) Modul 9.

Wie die Abbildung 4.28 zeigt, nimmt der ohmsche Widerstand mit steigendem SoC leicht ab (< 1 %). Modul 9 (Abbildung 4.28c) weist dabei den höchsten ohmschen Widerstand auf. Im Durchschnitt liegt der Widerstand dieses Moduls etwa 1,7 % über dem von Modul 4 und 2,2 % über dem von Modul 8.

Die EIS-Messung an den Dauerrückläufermodulen konnte insgesamt erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings wurde eine etwas aufwendige Methode verwendet, um den Kontakt zwischen dem EIS-Messgerät und den Modulen herzustellen. Dies eröffnet die Möglichkeit, im Rahmen einer weiterführenden Verwendung Optimierungsarbeiten zu leisten.

4.2.1.3 DMS-Messungen

Die DMS-Methode erweist sich insbesondere für die zerstörungsfreie Messung als besonders geeignet. Mittels DMS kann die lokale Dehnung bzw. Stauchung der Materialien gemessen werden. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchung wurden insgesamt 24 DMS an drei Modulen appliziert, wobei ein Modul mit 14 DMS und die beiden anderen Module mit jeweils fünf DMS bestückt wurden. Die vorliegende Untersuchung zielt darauf ab, die Eignung der DMS als nachträglich einsetzbare, zerstörungsfreie Messmethode zur Quantifizierung von Swelling-Kräften innerhalb des Moduls zu analysieren.

Die in der Abbildung 4.29 dargestellten Verläufe der Zyklisierung von insgesamt vier Zyklen demonstrieren zum einen den Stromverlauf des Moduls in schwarz und zum anderen den Verlauf, beispielsweise für einen DMS, in blau. Es wird ersichtlich, dass sich der Modulrahmen während des Ladevorgangs ausdehnt, wobei eine mechanische Spannung von etwa 38 MPa erreicht wird. Während des Entladens kommt es zu einer Rückstauchung des Modulrahmens, sodass der Ausgangszustand nahezu wiederhergestellt wird. Des Weiteren ist ein Peak bei etwa 80 % SoC bzw. etwa 10 % DoD erkennbar, welcher auch auf Zellebene nachgewiesen wurde (s. Abbildung 4.8).

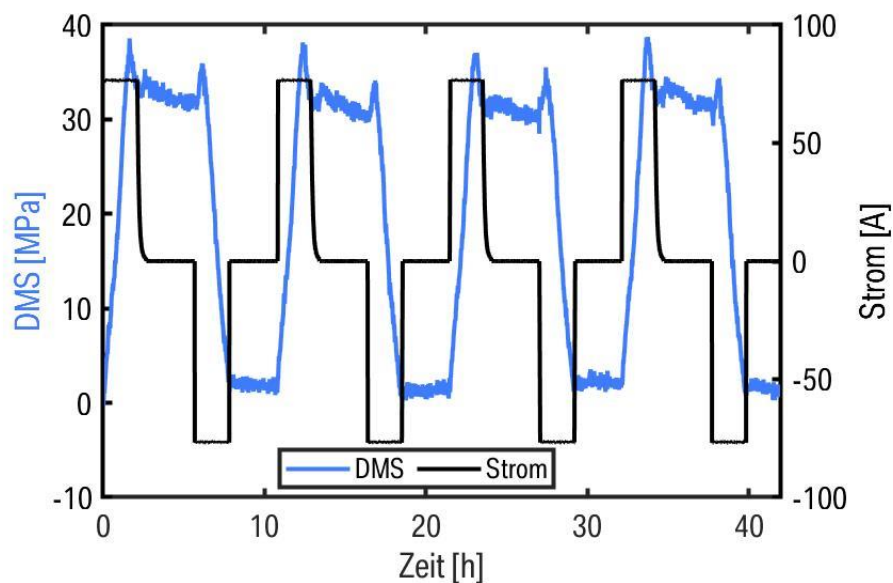


Abbildung 4.29: Verlauf des DMS-Signals (blau), während der Zyklisierung und in schwarz der Stromverlauf von insgesamt vier Zyklen.

Im Rahmen der Auswertung der DMS wurde der SoC-Hub von vollgeladenem Modul (SoC 100 %) zu leerem Modul (SoC 0 %) betrachtet und ausgewertet (vgl. Abbildung 4.31). Im Rahmen der Auswertung wurde, der in der Abbildung 4.31 rot eingekreiste Teil jeweils nach der Relaxation betrachtet.

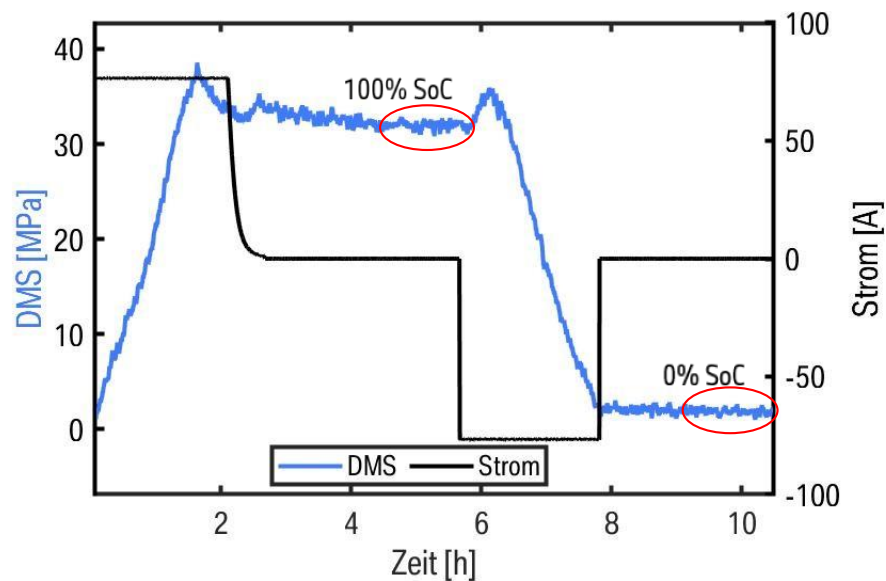


Abbildung 4.31: Der betrachtete Bereich bei der DMS-Auswertung, wobei ein Zyklus jeweils bei 100 % SoC und 0 % SoC.

Die in Abbildung 4.31 gezeigte Auswertung wurde für alle DMS durchgeführt, die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Dabei sind Modul 9 in Rot, Modul 8 in Blau und Modul 4 in Schwarz über der Zugankerposition bzw. der Schichtanzahl aufgetragen. Die Angabe der Schichtanzahl an der Zugankerposition ermöglicht eine direkte Gegenüberstellung mit den in Grün dargestellten Simulationsergebnissen. Die Simulation (vgl. Abbildung 3.9) basiert auf der Annahme, dass auf die Druckplatte eine Kraft von 24 kN wirkt und alle Zellen innerhalb des Moduls eine homogene Ausdehnung aufweisen. Zusätzlich wurde die Simulation für

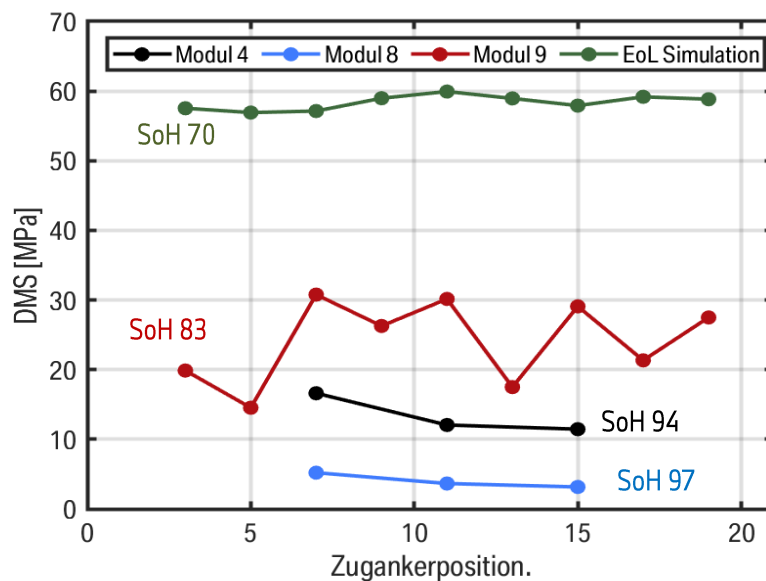


Abbildung 4.30: Ergebnisse der DMS-Messungen an den Dauerrückläufermodulen Modul 4 in schwarz, Modul 8 in Blau und Modul 9 in rot dargestellt. Die grüne Kurve zeigt die simulierte mechanische Spannung im Zuganker.

einen SoH-Wert von 70 % durchgeführt. Basiert auf die Simulation wurden die Position der DMS bestimmt.

Die Simulation ergab eine mechanische Spannung von etwa 58 MPa über den Zuganker. Im Vergleich dazu zeigte Modul 9 einen Wert von etwa 25 MPa, während bei den Modulen 4 und 8 geringfügig niedrigere mechanische Spannungen von etwa 12 MPa bzw. 5 MPa festgestellt wurden. Daraus ergibt sich, dass ein Anstieg des Kapazitätsverlustes mit einer Erhöhung der mechanischen Spannung im Zuganker korreliert. Die durchgeführten DMS-Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den simulierten mechanischen Spannungen entlang der Zuganker, wobei ein SoH-Wert von 70 % berücksichtigt wurde. Darüber hinaus zeigt die Messung, gegenüber der Simulation, wie empfindlich die DMS-Messung ist und ist abhängig davon wie genau appliziert wird da diese nur lokale Änderungen misst.

Im Rahmen der Demontage der Module wurden darüber hinaus die DMS-Signale erfasst. In der Folge wurden die Module von den Druckplatten mittels Winkelschleifer getrennt. Im Rahmen der Untersuchung wurde zudem die absolute Änderung der mechanischen Spannung mitgemessen. Es konnte festgestellt werden, dass innerhalb des Moduls 9 höhere Drücke bzw. Kräfte wirken als bei den beiden anderen Modulen. Die Messung der mechanischen Spannung ergab für Modul 9 einen durchschnittlichen Wert von 24 MPa, während die beiden anderen eine mechanische Spannung von 18 bzw. 14 MPa aufwiesen.

4.2.1.4 Nachträgliche Ausdehnungsmessungen

Im Anschluss an die Demontage der Module wurden sämtliche logischen Zellen entnommen und eine nachträgliche Messung der Dicke durchgeführt. An fünf Stellen wurde eine Messung mit einem Schiebemesser durchgeführt, wobei die Positionen in der Abbildung 4.32 schematisch dargestellt sind. Die Positionen 1 und 2 befinden sich auf der Innenseite der Kontaktierungstabs. Die Positionen 3 und 4 wurden mit einer mittigen Messung auf der rechten und linken Seite bestimmt, während die Position 5 von unten mittig gemessen wurde. An jeder Position wurde die vollständige Höhe des festen Messschenkels als Orientierung verwendet.

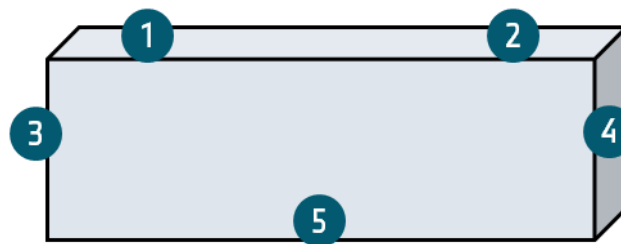


Abbildung 4.32: Schematische Darstellung der Messpositionen der der Messung der resultierenden Ausdehnung der logischen Zellen.

Die in Abbildung 4.33 dargestellten Ergebnisse der Messungen der tatsächlichen Breite der logischen Zellen nach der Demontage zeigen die entsprechenden Werte. Dabei wurden die Positionen farblich getrennt, wobei die von oben gemessenen Dicken in blau und schwarz, die rechts und links gemessenen Dicken in rot und grün und die von unten gemessene Dicke in orange aufgetragen wurden.

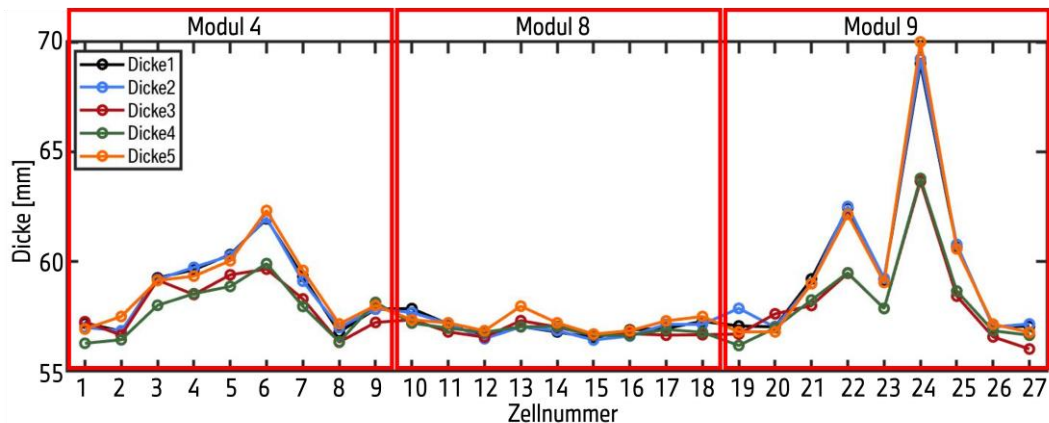


Abbildung 4.33: Ergebnisse der Ausdehnungsmessungen der logischen Zellen, welche am fünf Messpunkten durchgeführt wurde.

Wie in der Abbildung 4.33 ersichtlich ist, zeigt sich beim Modul 4 sowie beim Modul 9 jeweils die stärkste Ausdehnung bzw. die höchste Dickenmessung eher im mittleren Bereich. Die anfängliche Dicke der logischen Zellen betrug gemäß Produktionsdaten im Mittel $55,65 \text{ mm} \pm 0,22 \text{ mm}$. Das Modul 8 zeigt nur einen geringfügigen Unterschied in der Dickenmessung innerhalb des Moduls. Zudem lässt sich feststellen, dass Modul 8 die geringste Dickenänderung der Zellen aufweist, während Modul 9 den größten Wert in dieser Hinsicht verzeichnet.

4.2.1.5 Korrelationsanalyse zwischen EIS und Swelling

Die Analyse wurde auf Basis von drei unterschiedlichen Modulen durchgeführt, deren Daten einer nachträglichen Untersuchung bezüglich der Ausdehnung logischer Zellen unterzogen wurden. Im Rahmen der Untersuchung wurden EIS-Messungen durchgeführt sowie der Alterungszustand der Module bzw. deren logischen Zellen bestimmt. Ziel war die Analyse eines etwaigen Zusammenhangs zwischen EIS und Swelling. In Abbildung 4.34 sind die SoH-Werte der einzelnen logischen Zellen in den Modulen in Rot dargestellt, während die irreversible Expansion der Zellen in Schwarz in Bezug auf deren Ausgangsdicke angezeigt wird. Die mittels EIS ermittelten Polarisationswiderstände der logischen Zellen sind auf der rechten y-Achse in Blau dargestellt.

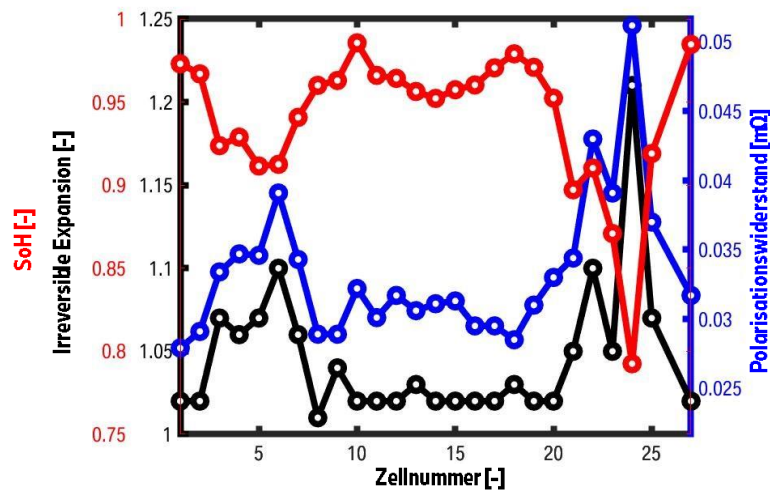


Abbildung 4.34: Gesamtdarstellung der SoH (in rot), Polarisationswiderstand (in blau) und die irreversible Expansion (in schwarz) der logischen Zellen von insgesamt drei Modulen.

Eine grobe Erfassung der Zusammenhänge wird durch Abbildung 4.34 ermöglicht, aus der ersichtlich wird, dass Zellen mit einer stärkeren irreversiblen Ausdehnung der logischen Zelle einen größeren Polarisationswiderstand aufweisen. Dies lässt auf einen möglichen linearen Zusammenhang schließen. Zudem lässt sich beobachten, dass der SoH-Verlauf ein entgegengesetztes Muster zeigt: Mit zunehmendem SoH-Verlust steigt der Polarisationswiderstand, was mit einer irreversiblen Ausdehnung einhergeht.

Die Korrelation zwischen den drei Parametern Kapazität, Ausdehnung und dem mittels EIS gemessenen Polarisationswiderstand wurde mithilfe der Pearson-Korrelation analysiert. Die Pearson-Korrelation stellt ein statistisches Maß zur Messung des linearen Zusammenhangs zwischen zwei Variablen dar [177]. Die Anwendung der Pearson-Korrelation erfolgt in der empirischen Forschungspraxis mit dem Ziel, den Zusammenhang zwischen zwei Merkmalen oder Eigenschaften zu untersuchen. Der Pearson-Korrelationskoeffizient, R , kann Werte zwischen -1 und +1 annehmen. Ein Wert von +1 bedeutet, dass die beiden Variablen perfekt positiv korreliert sind, während ein Wert von -1 bedeutet, dass die beiden Variablen perfekt negativ korreliert sind. Dies impliziert, dass bei einer Zunahme der einen Variable eine Abnahme der anderen zu beobachten ist.

Die Abbildung 4.35 zeigt die Korrelation zwischen den drei Parametern Kapazität, Ausdehnung und dem mittels EIS gemessenen Polarisationswiderstand. In Abbildung 4.35a wird der Polarisationswiderstand über der Kapazität aufgetragen, in Abbildung 4.35b die Ausdehnung logischer Zellen über die Kapazität und in Abbildung 4.35c der Polarisationswiderstand über der Ausdehnung logischer Zellen.

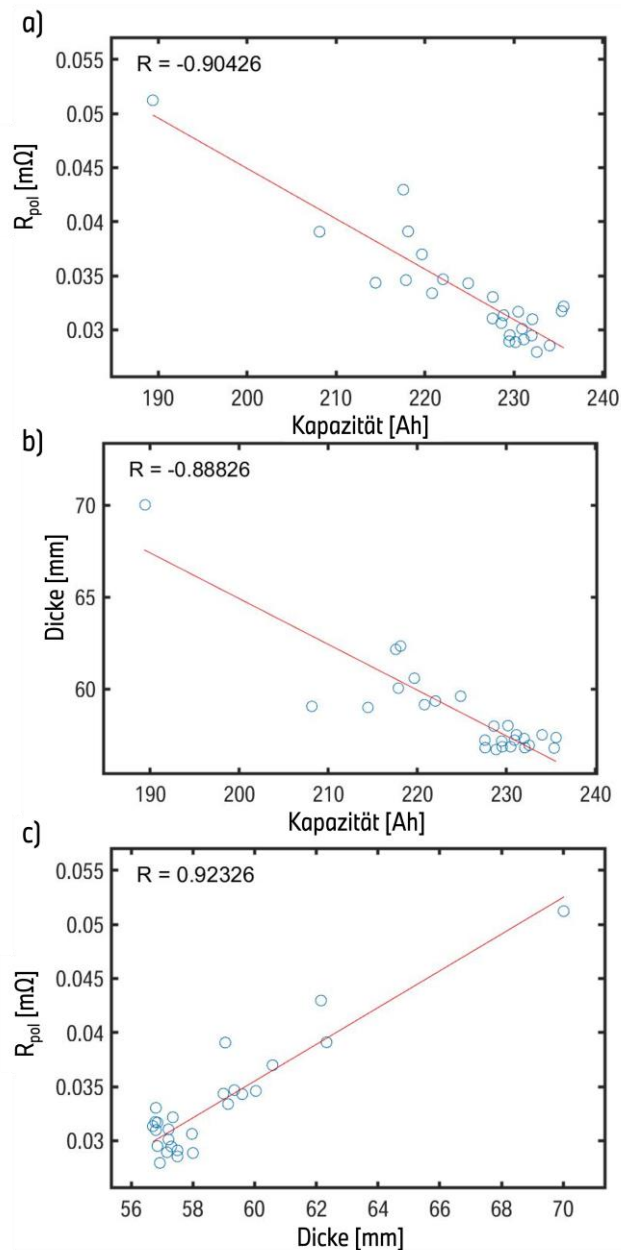


Abbildung 4.35: Korrelationsanalyse nach Pearson [177] zwischen den Variablen Kapazität, irreversibel Expansion und Polarisationswiderstands der Zellen aus Dauerrückläufermodulen. In a) Korrelation zwischen Polarisationswiderstand und Kapazität, in b) zwischen irreversibler Expansion bzw. Dicke und Kapazität und c) Polarisationswiderstand und Dicke.

Wie in Abbildung 4.35 dargestellt, zeigt die Korrelationsanalyse eine signifikante negative Korrelation zwischen dem Polarisationswiderstand und der Kapazität. Der Korrelationsfaktor beträgt $-0,90$. Weiterhin ist eine signifikante Korrelation zwischen der Dicke und der Kapazität mit einem Faktor von $-0,89$ festzustellen. Die höchste Korrelation innerhalb der Korrelationsanalyse wurde für die Variablen Polarisationswiderstand und Ausdehnung der Zellen beobachtet. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde der Polarisationswiderstand in dem vorliegenden, nicht geöffneten Modul gemessen. Da diese Messung ohne Zerstörung des Moduls durchgeführt werden kann, handelt es sich um eine zerstörungsfreie Methode. Durch die Korrelationsanalyse wurde festgestellt, dass die ermittelten Werte der Kapazität, des mit EIS gemessenen Polarisationswiderstands und der irreversiblen Ausdehnung der Zellen miteinander korrelieren. Die irreversible Zellausdehnung wurde jedoch mit einer zerstörenden Methode bestimmt. Insgesamt hat die Analyse der Dauerrückläufermodulen gezeigt, dass die EIS-Methode eine mögliche zerstörungsfreie Methode zur Analyse des Swelling-Phänomens auf Modulebene ist.

4.2.2 Modulalterung mit diverser Swelling-Messtechnik

Um das Swelling-Phänomen auf Modulebene weiter und umfassender zu analysieren und zu detektieren, wurde ein Modul mit unterschiedlicher Messtechnik ausgestattet. Das Modul wurde mit einer Kraftmessdose sowie Druckmessfolien versehen, und an den Zugankern wurden Dehnungsmessstreifen angebracht. Darüber hinaus wurden alle logischen Zellen, mit Ausnahme einer, mit Temperatursensoren ausgestattet. Des Weiteren wurden EIS-Messungen über die Lebensdauer durchgeführt, um diese Methode auch auf einem Modul mit bekannter Historie anzuwenden und zu evaluieren. Ziel der Messungen ist es, die Kraftentwicklung auf Modulebene genauer zu analysieren, die verschiedenen Messmethoden zu bewerten und, wenn möglich, mit dem Dauerrückläufer zu vergleichen.

4.2.2.1 Alterung

Im Rahmen der Untersuchung wurde die Kapazität des Moduls in je 50 Zyklen bestimmt. Die Abbildung 4.36 zeigt die SoH über die Zyklen des Moduls, wobei die Kapazität auf die Anfangskapazität bezogen ist. In den ersten 400 Zyklen ist eine moderate Abnahme der Kapazität zu beobachten. Im Anschluss ist eine relativ steile Abnahme der Kapazität zu verzeichnen. Nach 50 Zyklen bei der Zyklisierung ist eine leichte Steigerung der SoH zu verzeichnen. Eine mögliche Ursache hierfür könnte in der Betrachtung der gemischten Alterung auf Zellebene (vgl. Abbildung 4.21) liegen. Hierbei ist zu vermuten, dass die Relaxationspause zwischen der Kapazitätsprüfung und der Zyklisierung nach 850 Zyklen möglicherweise ausreichend war, sodass sich die Kapazität wieder erholen konnte [173]. Auch bei hohem Druck konnte bei der gemischten Alterung auf Zellebene eine solche Erholung beobachtet werden.

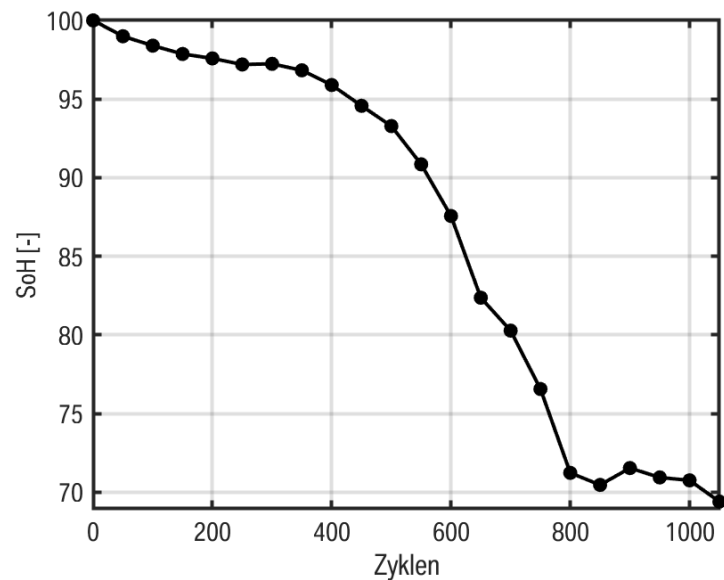


Abbildung 4.36: SoH-Verlauf des Moduls bei der zyklischen Alterung.

Im Falle der Erreichung des Abschaltkriteriums während der Kapazitätsbestimmung durch eine logische Zelle im Modul, obgleich nicht alle Zellen im Modul die volle Kapazität erreicht haben, erfolgt eine Berechnung der Kapazität bzw. des SoH der einzelnen logischen Zellen innerhalb des Moduls mittels der Ruhespannung. Die Abbildung 4.37 präsentiert die SoH der einzelnen logischen Zellen über Zyklen. Dabei ist Zelle 1 an der normalen Druckplatte und Zelle 9 an der Kraftmessdose positioniert.

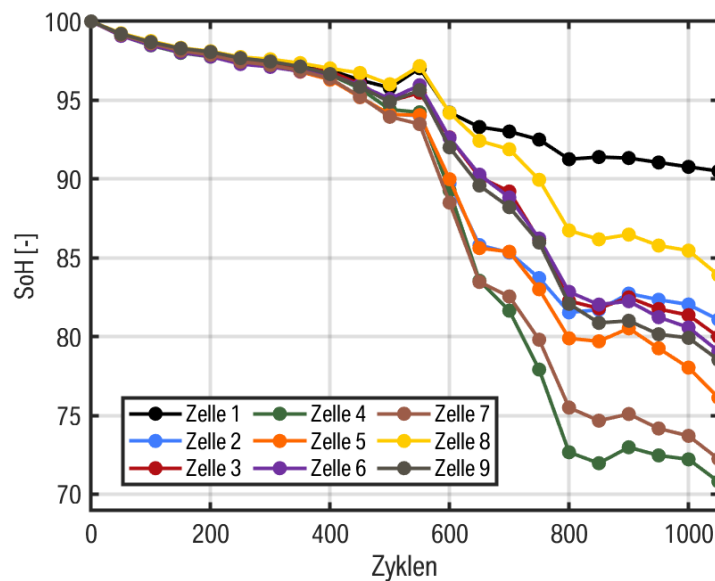


Abbildung 4.37: SoH-Verlauf der logischen Zellen im Modul bei der zyklischen Alterung.

Wie aus der Abbildung 4.37 ersichtlich, unterliegen die logischen Zellen initial einem relativ gleichförmigen Alterungsprozess, der sich bis zum Erreichen 400 Zyklen beobachten lässt. Im Anschluss ist eine zunehmende Spreizung der logischen Zellen zu verzeichnen. Die logische Zelle 1, die sich an der normalen Druckplatte befindet, zeigt eine lineare Abnahme des SoH bis zum Ende, wobei am Ende noch ein SoH von 90 % festzustellen ist. Die logischen Zellen 4 und 7 weisen einen signifikant steilen Abfall zwischen 400 und 800 Zyklen auf, wobei das SoH von etwa 95 % auf 73–75 % abnimmt. Auch die übrigen Zellen weisen einen vergleichweisen steilen Abfall auf, wobei sie sich jedoch alle innerhalb der genannten Extreme bewegen.

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Alterung der Zellen maßgeblich durch den Kraft-Einfluss bestimmt wird. Dies zeigt sich insbesondere bei den Tests, die bei 25 °C durchgeführt wurden (vgl. Abbildung 4.6c). Der Verlauf bei den höheren Drücken ähnelt demjenigen der Alterung auf Modulebene.

4.2.2.2 Temperatur

Im Rahmen der Untersuchung wurden sämtliche logischen Zellen, mit Ausnahme der Zelle 7, am Minuspol mit Temperatursensoren ausgestattet. Ziel war es, den Temperatureinfluss auf Modulebene zu erfassen, da festgestellt wurde, dass die Temperatur auf Zellebene einen starken Einfluss auf das Swelling-Verhalten der Zelle hat. Bei Erreichen einer Temperatur von über 40 °C wurde eine aktive Kühlung initiiert. Abbildung 4.38 zeigt die maximale Temperatur in Rot und die minimale Temperatur in Blau während eines Zyklisierungsblocks in Bezug auf die Zellkontaktiersystemnummer (ZKS). Hierbei ist zu beobachten, dass die maximale Temperatur bei der logischen Zelle 4 am höchsten und an den beiden Druckplatten am niedrigsten ist.

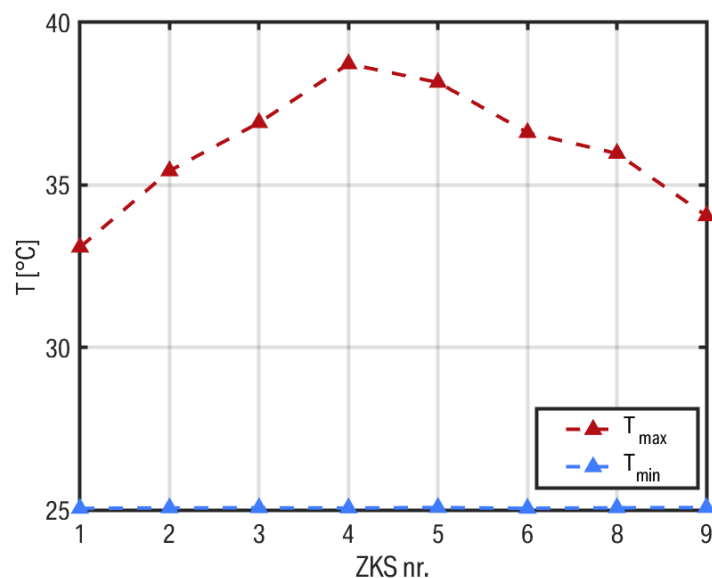


Abbildung 4.38: Maximum (in rot) und Minimum (in blau) der gemessenen Temperatur während eines Zyklisierungsblocks von 50 Zyklen, wobei auf jede logische Zelle bis auf die Zelle 7 ein Temperatursensor auf dem Minuspol mitgemessen hat.

4.2.2.3 PLT

Im Rahmen der Zwischenprüfungen auf Modulebene wurde der Pulsleistungstest (PLT) durchgeführt. Der Pulsleistungstest stellt eine Methode zur Evaluierung der Kapazität von Batterien dar, kurzzeitig hohe Leistungen abgeben zu können. Im Rahmen der Untersuchung wurde das Modul mit einem kurzen, jedoch intensiven Stromimpuls belastet, woraufhin die resultierende Spannung gemessen wurde. Die ermittelten Werte für Strom und Spannung dienten der Berechnung des resultierenden PLT-Widerstands. Dies konnte sowohl für jede einzelne logische Zelle im Modul als auch für das gesamte Modul bestimmt werden.

In der Abbildung 4.39 ist der Widerstand des gesamten Moduls über die Zyklen dargestellt. Dabei bezieht sich der jeweilige Wert auf den BoL-Widerstand. Zu Beginn ist eine Abnahme des Widerstands zu beobachten, die nach 200 Zyklen wieder den BoL-Zustand erreicht. Bis zu 600 Zyklen ist ein stetiger Anstieg des Widerstands erkennbar. Zwischen 600 Zyklen und EoL zeigt sich ein kontinuierlicher, jedoch rauschender Anstieg. Die gesamte Widerstandserhöhung beträgt 65 %.

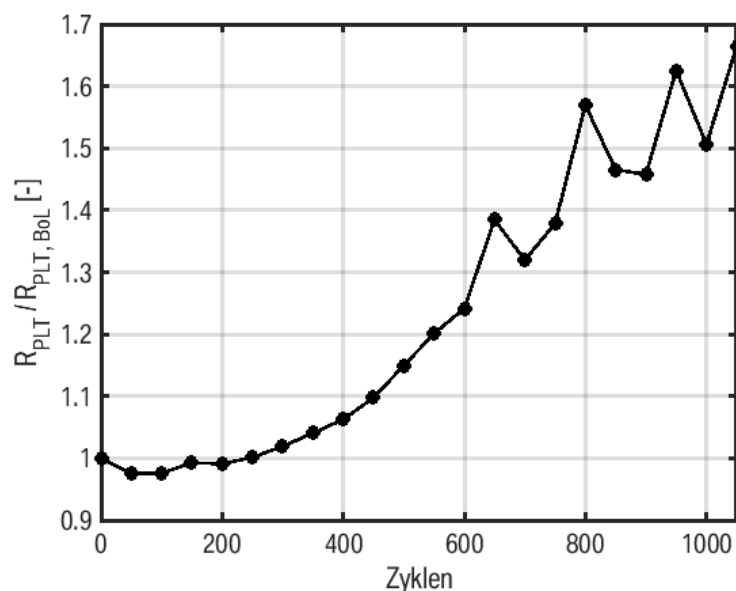


Abbildung 4.39: Verlauf der R_{PLT} bezogen auf BoL über Zyklen für das Gesamt-Modul.

Die gleiche Auswertung wie in Abbildung 4.39 wurde für jede logische Zelle durchgeführt und die Ergebnisse sind in Abbildung 4.40 dargestellt. Der Verlauf des Widerstands, bezogen auf den jeweiligen BoL-Widerstand, ist über die Lebensdauer des Moduls in Abhängigkeit von den Zyklen aufgetragen. Die Zellen wurden farblich getrennt, wie in der Legende erläutert.

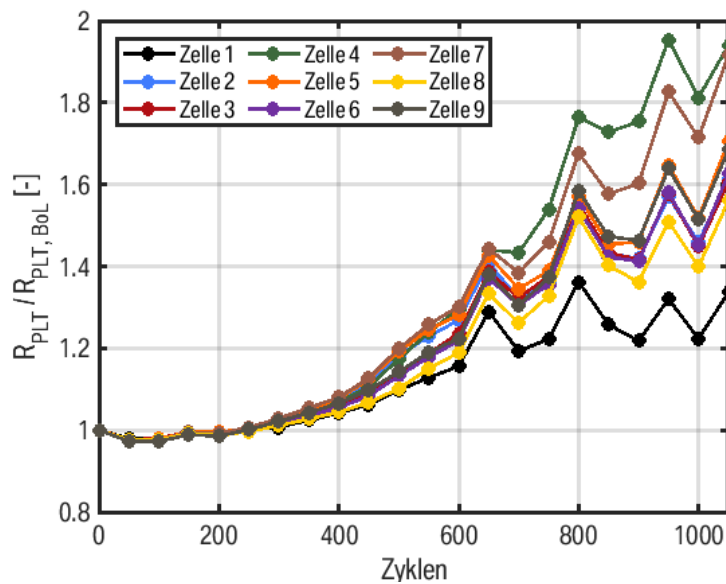


Abbildung 4.40: Verlauf der R_{PLT} bezogen auf BoL über Zyklen für jede logische Zelle im Modul.

Wie aus der Abbildung 4.40 ersichtlich ist, erfolgt eine Streuung der Zellen innerhalb von Modul ab einer Anzahl von etwa 500 Zyklen. Beim End-of-Life-Zeitpunkt wies die Zelle 1 eine Erhöhung von etwa 35 % gegenüber dem Base-Line-Zeitpunkt auf, während die Zellen 4 und 7 eine nahezu 100 %ige Erhöhung zeigten. Die übrigen Zellen sind zwischen den beiden Maxima und dem Minimum der Erhöhung gegenüber dem BoL zu verorten.

4.2.2.4 Kraftentwicklung

Im Rahmen der Modulmontage wurde das Modul verpresst, wobei der zeitliche Verlauf der Verpresskraft in Abbildung 4.41 dargestellt ist. Die maximale Kraft, welche dabei gemessen wurde, betrug etwa 2,7 kN. Nach einer zehnmütigen Relaxationsphase wurde ein Wert von etwa 2,0 kN gemessen. Die Kraftmessung wurde nicht über die eingebrachte Kraftmessdose, sondern während der Montage mitgemessen.

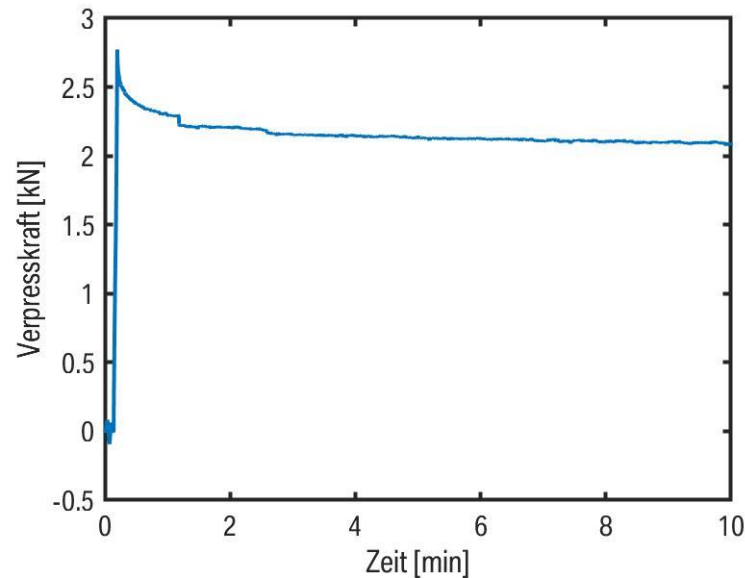


Abbildung 4.41: Zeitlicher Verlauf der Verpresskraft während der Montage des Moduls.

Bis zum Einbringen des Moduls in die Klimakammer konnte eine Relaxation der Kraft auf etwa 1 kN beobachtet werden, welche mittels der eingebrachten Kraftmessdose festgestellt wurde. Die Abbildung 4.42 präsentiert den Kraft- bzw. Stromverlauf in den initialen Zyklen des Moduls. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Kraft beim Laden erhöht und während des Entladens wieder reduziert.

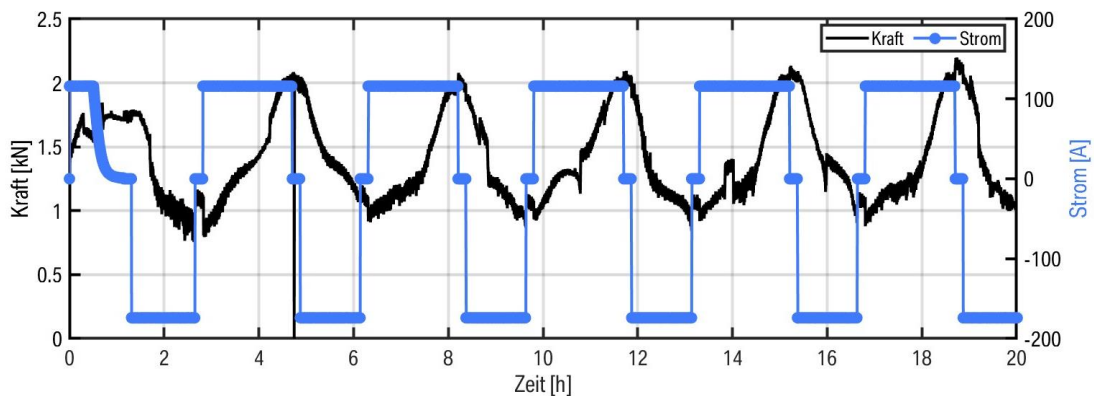


Abbildung 4.42: Kraft- und Stromverlauf der ersten Zyklen des Moduls. In blau ist der Strom und in schwarz die Kraft aufgetragen.

Im Rahmen der Untersuchung wurden in jedem Zyklusblock, der insgesamt 50 Zyklen umfasst, Zwischenprüfungen am Modul durchgeführt. Dabei wurden die maximale und minimale Kraft festgestellt. Der Verlauf der maximalen Kraft ist in Schwarz und der der minimalen Kraft in Blau in Abbildung 4.43 dargestellt. Wird der Verlauf der minimalen Kraft betrachtet, zeigt sich, dass diese über die ersten 500 Zyklen hinweg nahezu konstant bei 1–2 kN bleibt. Anschließend ist ein deutlicher Anstieg bis zu einem Wert von 850 Zyklen zu verzeichnen, wobei die Kraft von 2 kN

auf 8 kN ansteigt. Ab einer Anzahl von 850 Zyklen verlangsamt sich dieser Zuwachs, sodass die minimale Kraft für die verbleibenden Zyklen nur noch um insgesamt 1 kN steigt. Die maximale Kraft liegt in den ersten 50 Zyklen bei etwa 3 kN und steigt bis 500 Zyklen nahezu linear auf etwa 9 kN an. Danach wird ein steilerer Anstieg festgestellt, wobei die maximale Kraft am Ende etwa 24 kN beträgt.

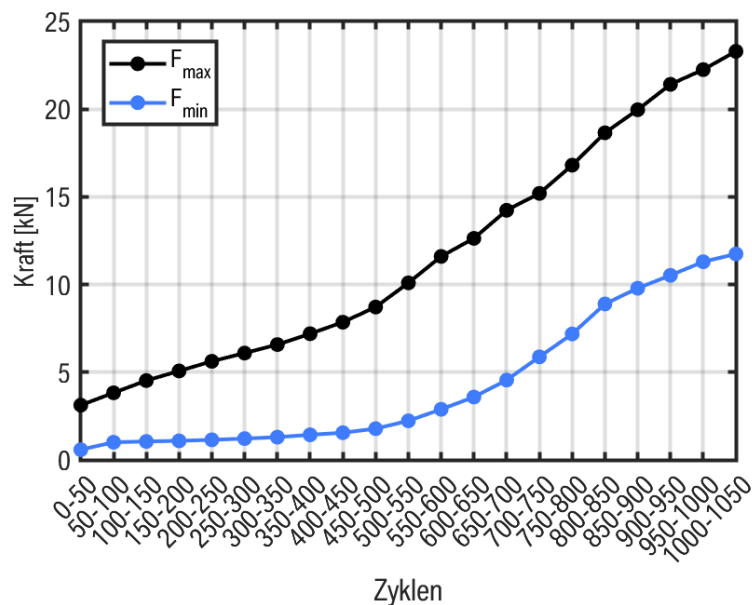


Abbildung 4.43: Verlauf der maximalen und minimalen Kraft der Kraftmessdose über die Lebensdauer des Moduls. Maximum (in schwarz) und Minimum (in blau) Kraft jeweils während einem Zyklisierungsblock von 50 Zyklen.

Diese Kraftentwicklung deutet darauf hin, dass bis zu 500 Zyklen keine signifikante Veränderung der minimalen Kraft auftrat, was darauf schließen lässt, dass die Zellen innerhalb des Moduls ausreichend Platz für eine Ausdehnung hatten. Erst danach ist ein deutlicher Anstieg der Kompressionskraft zu erkennen. Auf Zellebene wurde festgestellt, dass die Vorspannkraft bei mittleren Umgebungstemperaturen eine entscheidende Rolle in der Zellalterung spielt. Dieser Zusammenhang zeigt sich auch auf Modulebene, da ab 400 Zyklen eine starke Abnahme des SoH beobachtet wird.

4.2.2.5 EIS

Im Rahmen der Untersuchung wurde eine zerstörungsfreie Messmethode evaluiert, wobei die EIS-Messung als potenziell geeignet identifiziert wurde. Analog zur EIS-Messung auf Zellebene erfolgte die Bestimmung des Polarisationswiderstands und des ohmschen Widerstands mithilfe der Methode der Verteilung der Relaxationszeiten (DRT), wie in Abschnitt 2.2.4 erläutert wurde. Der Aufbau und die Durchführung der EIS-Messung sind in Kapitel 3.3.1 im Detail erläutert. Die Messungen wurden bei drei unterschiedlichen SoC durchgeführt, wobei die Zwischenprüfungen alle 50 Zyklen stattfanden.

In der Abbildung 4.44 sind die Nyquist-Plots dargestellt, die aus den EIS-Messungen resultierten. Zur besseren Veranschaulichung wurden lediglich zwei Zellen, nämlich Zelle 4 und Zelle 9, für jeweils einige Stützstellen, BoL, nach 650 Zyklen sowie am EoL dargestellt. Die Stützstellen sind durch Symbole voneinander unterschieden.

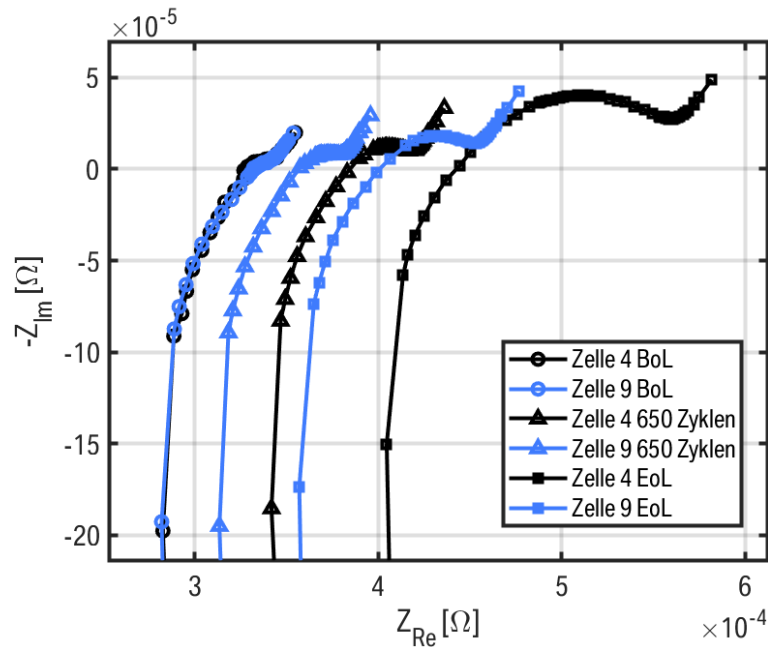


Abbildung 4.44: Nyquist-Darstellung von zwei logischen Zellen, Zelle 4 in schwarz und Zelle 9 in blau. Aufgetragen sind drei Stützstellen, kreisförmig BoL, nach 650 Zyklen dreieckig und mit rechteckig am EoL

Wie die Abbildung 4.44 darstellt, vergrößert sich der Halbkreis mit steigender Alterung. Darüber hinaus wandern die Verläufe nach rechts mit steigender Alterung. Mit den gewonnenen Daten wurde der Polarisationswiderstand aller Zellen innerhalb des Moduls bestimmt. Die Abbildung 4.45 präsentiert den Verlauf des Polarisationswiderstands für jede logische Zelle über die Zyklen bei SoC 70 %, wobei der Wert des BoL-Polarisationswiderstands als Referenz dient. Die farbliche Trennung der Zellen ist der Legende zu entnehmen.

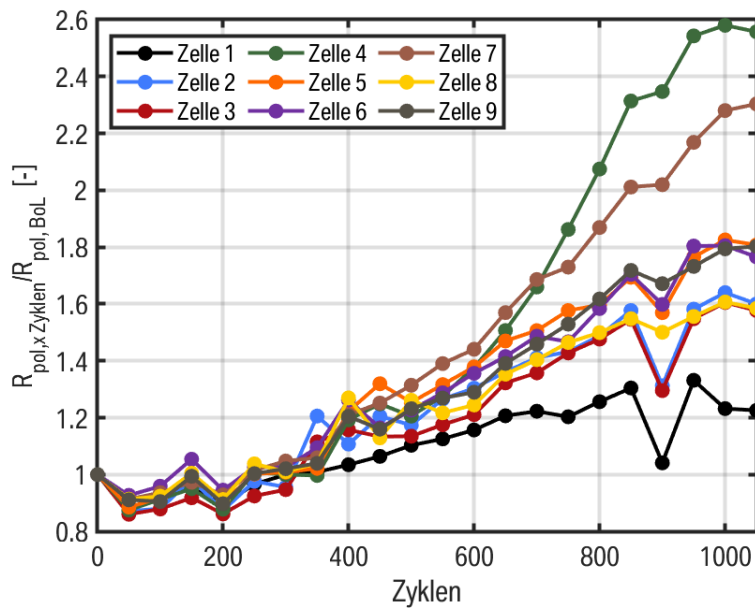


Abbildung 4.45: Verlauf des Polarisationswiderstands bezogen auf BoL über Zyklen aufgetragen für sämtliche Zellen des Moduls.

Wie in der Abbildung 4.45 dargestellt, ist bei sämtlichen Zellen ein anfänglicher Abfall des Widerstands zu beobachten. Nach 300 Zyklen wird der BoL-Widerstand erreicht. Zwischen 400 und 650 Zyklen ist eine leichte Zunahme der Differenz zwischen den einzelnen Zellen zu erkennen, die sich ab 600 Zyklen stärker erhöht. Dabei weisen die Zellen 4 und 7 eine Erhöhung von über 100 % gegenüber dem BoL-Widerstand auf, während die Zelle 1 lediglich eine Erhöhung von 20 % zeigt.

Mittels der DRT-Auswertung wurde der ohmsche Widerstand jeder Zelle innerhalb des Moduls bestimmt. Wie aus Abbildung 4.44 ersichtlich wird, zeigt der Nyquist-Plot eine Bewegung nach rechts mit zunehmender Zyklisierung, was auf einen ansteigenden ohmschen Widerstand hindeutet. Die Ergebnisse sowie der Verlauf des ohmschen Widerstands sind in Abbildung 4.46 dargestellt. Dabei werden die Resultate für die neun logischen Zellen innerhalb des Moduls präsentiert, wobei eine farbliche Trennung der Zellen vorgenommen wurde, deren genaue Zuordnung der Legende entnommen werden kann. Es zeigt sich, dass der ohmsche Widerstand bis zu 400 Zyklen minimal abfällt, jedoch mit steigender Alterung wieder ansteigt. Die Zelle 1 in schwarz, welche die geringste Alterung aufweist, zeigt lediglich eine 10-prozentige Erhöhung gegenüber dem Basis-Ladungswert. Darüber hinaus fällt diese nach 800 Zyklen ab, genau zu dem Zeitpunkt, zu dem die Alterung des Moduls auch langsamer bzw. wieder ansteigt. Allerdings ist dies nicht bei allen Zellen zu beobachten. Insgesamt zeigen die zwei Zellen, die am stärksten gealtert sind, auch die stärkste Erhöhung, nämlich bis zu 45 %.

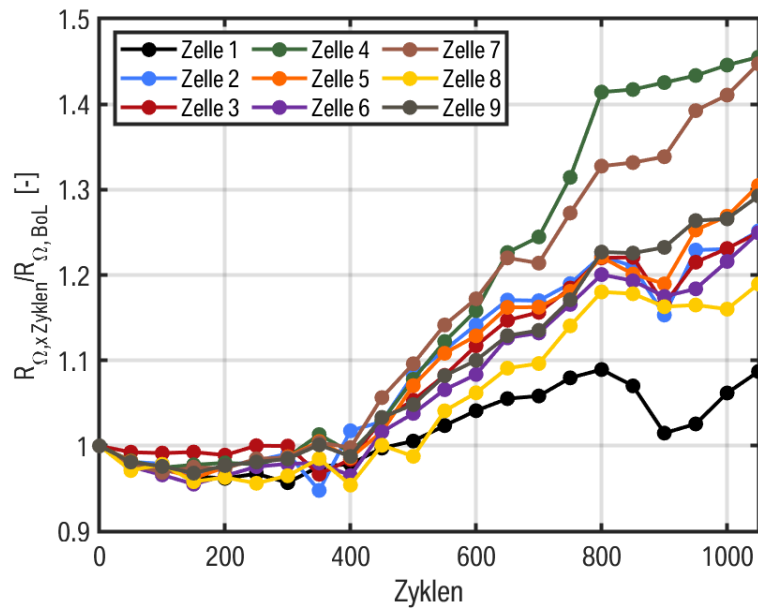


Abbildung 4.46: Verlauf des ohmschen Widerstands bezogen auf BoL über Zyklen aufgetragen für sämtliche Zellen des Moduls.

Die Ergebnisse der EIS-Messungen zeigten eine konsistente Darstellung, die mit den auf Zellebene gemessenen Werten übereinstimmte. Es ist zudem anzumerken, dass die Resultate der Polarisationswiderstandsmessung sowie der ohmschen Widerstandsmessung auf Modulebene über die Lebensdauer hinweg eine ähnliche Tendenz aufweisen wie die Ergebnisse auf Zellebene. Diese Übereinstimmung kann als Grundlage für eine potenzielle Modellierung des Swelling-Verhaltens des Moduls mittels EIS dienen.

4.2.2.6 DMS-Messungen

Analog zu den Dauerrückläufermodulen wurden an das Modul mit nahezu identischen Positionen Dehnungsmessstreifen (DMS) appliziert. Diese können die Analyse des Swelling-Verhaltens des Moduls im Betrieb ermöglichen. Insgesamt wurden 14 DMS an das Modul appliziert, wobei 13 davon auf die beiden Zuganker appliziert wurden und ein DMS auf die Druckplatte, welche sich auf der gegenüberliegenden Seite der Kraftmessdose befindet. In Abbildung 4.48a ist der Stromverlauf während der Kapazitätsüberprüfung dargestellt. Die zwei Datenpunkte, welche bei der Auswertung weiterverwendet wurden, sind in der Abbildung rot eingekreist. Es wurden ein geladenes und ein vollständig entladenes Modul bei jeder Kapazitätsbestimmung untersucht. Die Position der applizierten Dehnungsmessstreifen ist in Abbildung 4.48b schematisch dargestellt.

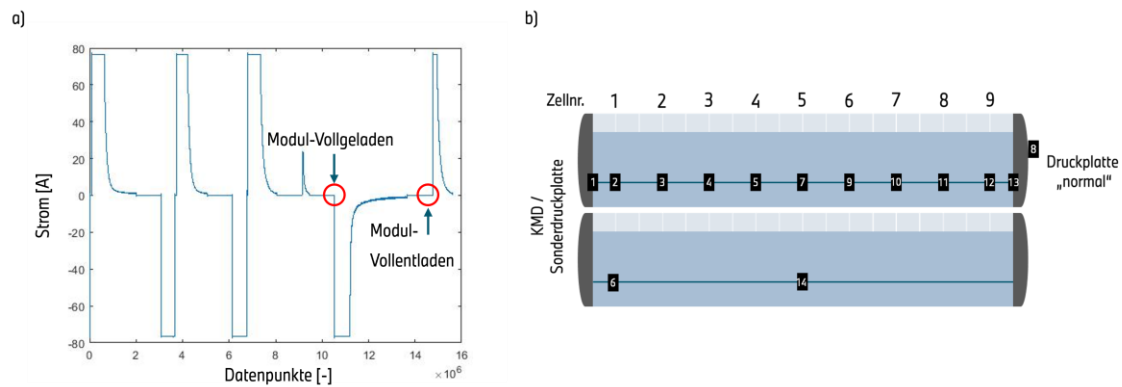


Abbildung 4.48: a) Stromverlauf bei einer Kapazitätsüberprüfung. Eingekreist sind die zwei betrachteten Datenpunkte bei der Auswertung, einmal ein vollgeladenes Modul und ein vollentladenes Modul. b) Schematische Darstellung der Positionen der insgesamt 14 DMS.

Die in der Abbildung 4.47 dargestellten Ergebnisse demonstrieren den Verlauf der DMS 1 und DMS 13, welche sich an der Schweißnaht zwischen Druckplatte und Zuganker befinden. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass bei einem vollständig geladenen Modul eine Stauchung der DMS stattfindet, nicht jedoch die erwartete Dehnung. Die Schweißnaht könnte hierfür verantwortlich sein, da an dieser Stelle eine Änderung des Materials aufgrund des Wärmeinflusses bei der Schweißung stattgefunden hat.

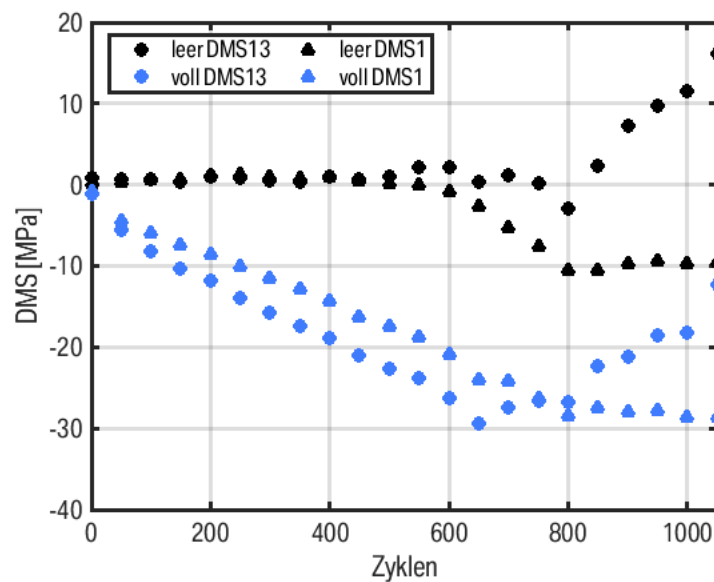


Abbildung 4.47: Verlauf der DMS 1 (in blau) und DMS 13 (in schwarz) welche sich an der Schweißnaht zwischen Druckplatte und Zuganker befindet. Kreise stellen das DMS-Signal beim vollentladenen Modul und die Dreiecke beim vollgeladenen Modul.

In der Abbildung 4.49 werden die Ergebnisse von DMS 3, 7 und 11 exemplarisch für die übrigen Zuganker-DMS dargestellt. DMS 7 ist dabei mittig auf dem Zuganker positioniert, während DMS 3 und DMS 11 sich jeweils rechts und links davon befinden. Diesbezüglich ist zu konstatieren, dass der Verlauf der Minimum- und Maximum-Kurven eine hohe Ähnlichkeit mit dem Verlauf der Kraftmessdose (siehe Abbildung 4.43) aufweist. Die drei DMS zeigen am Ende eine mechanische Spannung von etwa 50 MPa, welche durch die Materialdehnung der Aluminiumzuganker bedingt ist.

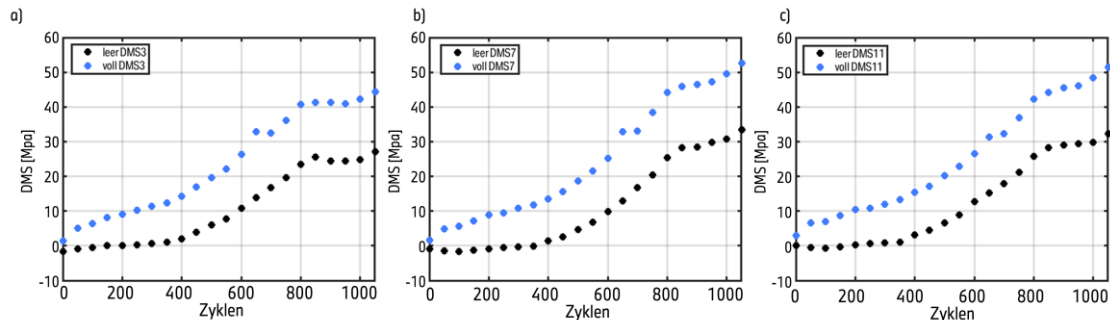


Abbildung 4.49: Verlauf von drei DMS, wobei die lokal gemessene mechanische Spannung am Zuganker über Zyklen aufgetragen ist. Dabei ist das vollgeladene Modul in blau und das vollentladene Modul in schwarz.

Da sich der Kurvenverlauf der DMS und der Kraftmessdose im Verlauf der Lebensdauer des Moduls ähnelt, wurde das Datenset der Gesamtuntersuchung unterzogen, um einen linearen Zusammenhang zu ermitteln. In der Folge wurde die mechanische Spannung mittels insgesamt acht DMS über die Kraft der Kraftmessdose aufgetragen, wie in Abbildung 4.50 dargestellt. Im Rahmen der Untersuchung wurde beschlossen, die DMS-Signale der DMS 3–11 und DMS 14 zu analysieren, um eine homogene Verteilung entlang des Zugankers zu gewährleisten. Die Messdaten sind in schwarz, der lineare Zusammenhang hingegen in rot dargestellt. Der Korrelationskoeffizient R^2 erreicht einen Wert von 0,9788, was auf einen exzellenten Zusammenhang hindeutet.

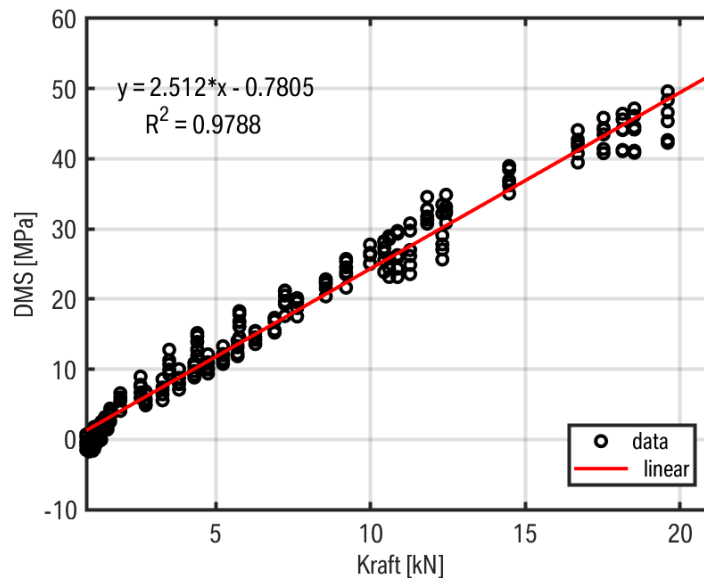


Abbildung 4.50: Korrelationsanalyse und linearer Zusammenhang zwischen der mittels DMS gemessenen mechanischen Spannung, und der mittels Kraftmessdose ermittelten Kraft.

Die Abbildung 4.51 zeigt den Alterungsverlauf entlang des Zugankers über fünf SoH-Stützstellen, die farblich getrennt sind. Dabei werden die DMS-Signale 2–5 und 7–12 dargestellt, die entlang des Zugankers appliziert wurden. Es lässt sich ableiten, dass mit einer höheren Zyklenzahl und steigendem SoH-Verlust die mechanische Spannung im Zuganker zunimmt, was auf eine Krafterhöhung im Modul hindeutet. Zudem ist eine nahezu homogene Verteilung der mechanischen Spannung zu beobachten, mit Ausnahme der durch DMS 2 und DMS 12 gemessenen Werte, die eine höhere mechanische Spannung aufweisen. Dies könnte möglicherweise auf die Schweißung in der näheren Umgebung zurückzuführen sein. Darüber hinaus könnte es auch an der Struktur des Moduls liegen, wie in [178] dargestellt. Die gemessene mechanische Spannung im Zuganker bei DMS 1 und 2 sowie 12 und 13 zeigen, dass die Position der DMS einen signifikanten Einfluss auf die Messergebnisse hat.

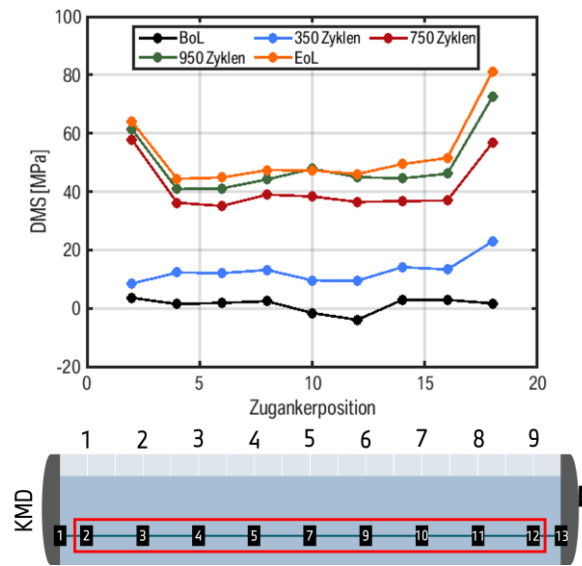


Abbildung 4.51: Verlauf der mechanischen Spannung entlang dem Zuganker an paar Stützstellen. Das BoL ist schwarz aufgetragen, in blau nach 350 Zyklen, in rot nach 750 Zyklen, in grün nach 950 Zyklen und in orange das EoL. Das untere Bild zeigt die Position der DMS innerhalb des Moduls.

Die durchgeführte Simulation, die zur Bestimmung der Position der DMS verwendet wurde, diente zugleich als Vergleich zwischen Experiment und Simulation. Die Messergebnisse zeigen eine weitgehende Übereinstimmung, insbesondere hinsichtlich des Verlaufs entlang des Zugankers, wie in Abbildung 4.52 dargestellt. Die orangefarbene Linie veranschaulicht den Verlauf entlang des Zugankers bei einem SoH-Wert von 70 %, wobei dieselben SoH-Bedingungen wie in der Simulation zugrunde gelegt wurden. Für den Vergleich wurden die mittleren DMS-Werte für EoL am Modul herangezogen. Die Simulation wurde um zwei logische Zellen erweitert, und die Position des Zugankers entsprechend angepasst, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Ergebnisse der Messung und der Simulation liegen im gleichen Potenzialbereich, weisen jedoch eine Differenz von bis zu 12 MPa auf, was laut Abbildung 4.51 Abbildung 4.50 etwa 5 kN entspricht. Diese Abweichung kann auf die in der Simulation getroffenen Annahmen zurückgeführt werden. Es wurde angenommen, dass sich alle Zellen gleichmäßig ausdehnen, während der Einfluss des Klebers vernachlässigt wurde.

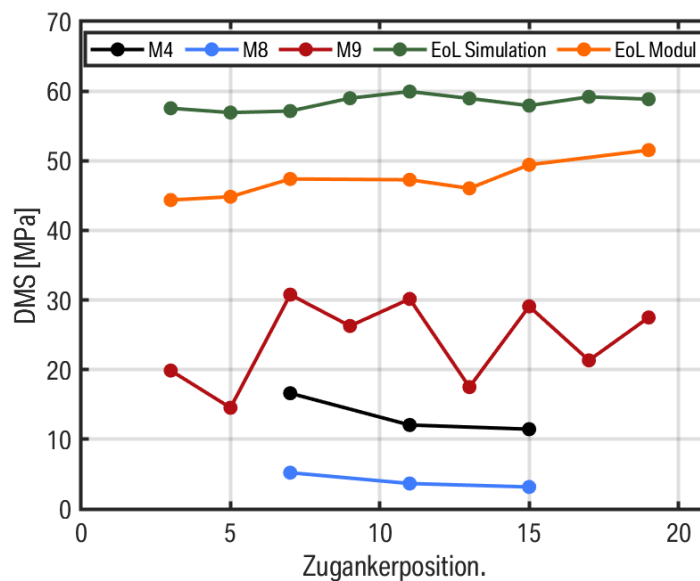


Abbildung 4.52: Vergleich der Simulation der mechanischen Spannung im Zuganker (in Grün) am EoL gegenüber der gemessenen mechanischen Spannung (in Orange) über EoL im Modul. Darüber hinaus sind die mechanischen Spannungen, welche nachträglich bestimmt wurden in rot, schwarz und blau aufgetragen.

Die DMS-Messung liefert präzise, valide und zuverlässige Ergebnisse sowohl hinsichtlich des Verlaufs als auch des erfassten Wertebereichs. Dies ermöglicht eine detaillierte Analyse und Bewertung des Swelling-Verhaltens des Moduls unter verschiedenen Betriebsbedingungen. Da die Messstreifen vergleichsweise klein sind, dienen sie der Erfassung lokaler Dehnungsänderungen, was eine gezielte Platzierung und sorgfältige Applikation erfordert, um Messungenauigkeiten zu minimieren. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode ist, dass sie zerstörungsfrei ist, wodurch sie sich besonders gut für Langzeituntersuchungen und wiederholte Messungen eignet. Allerdings ist die Implementierung mit einem gewissen Aufwand verbunden, insbesondere wenn die Messung nicht nur unter Laborbedingungen am Prüfstand, sondern direkt im Betrieb erfolgen soll. Hierbei müssen äußere Einflüsse wie Temperaturänderungen, mechanische Belastungen oder Umgebungsbedingungen berücksichtigt werden, um eine hohe Messgenauigkeit zu gewährleisten. Im Gegensatz zum Einbau einer Kraftmessdose erfordert die DMS-Messung keine Anpassung des Modulaufbaus, wodurch sie eine flexible und vergleichsweise einfache Methode zur Untersuchung mechanischer Veränderungen darstellt. Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit und der Möglichkeit, präzise lokale Daten zu erfassen, stellt sie eine wertvolle Messtechnik für die Untersuchung von Material- und Strukturverhalten in unterschiedlichen Anwendungsbereichen dar.

4.2.2.7 DMF-Messungen

Im Rahmen der Moduluntersuchung erfolgte eine Analyse der Druckverteilung zwischen den Zellen im Modulverbund unter Zuhilfenahme von Druckmessfolien (DMF). Die Untersuchung zielte darauf ab, die Druckverteilung über die Lebensdauer im Modulverbund zu erfassen und auf dieser Grundlage Rückschlüsse auf die Kraft zu ziehen. Im Rahmen der Untersuchung wurden insgesamt zehn Druckmessfolien bei der Montage in das zu untersuchende Modul eingebaut, die auf

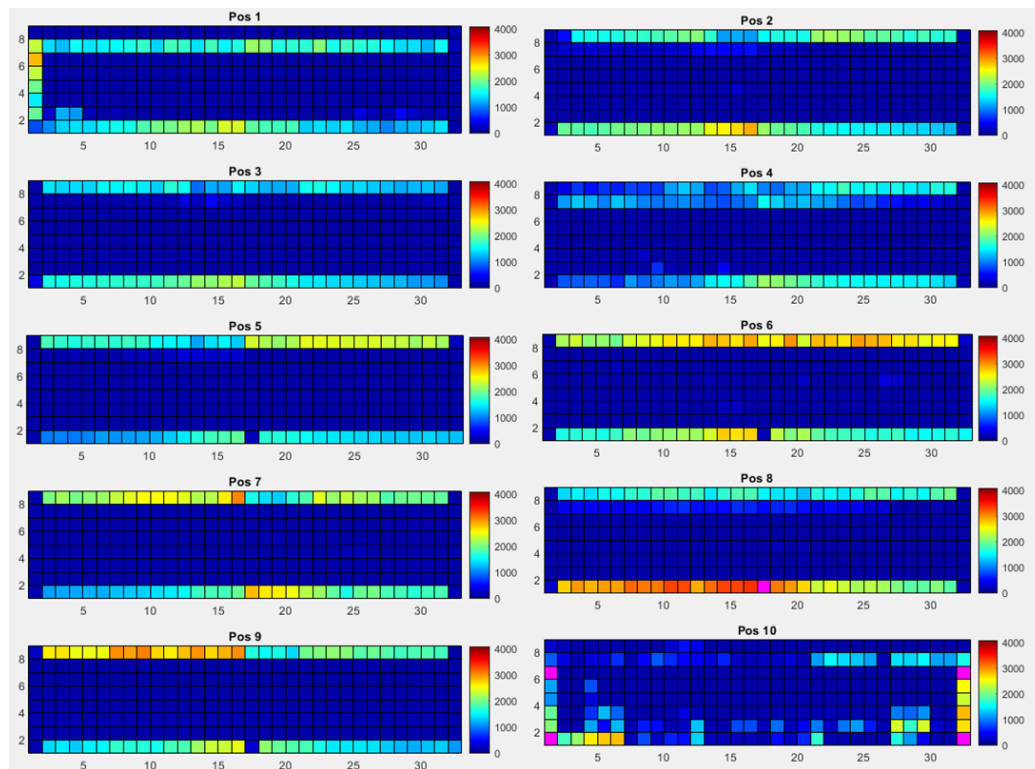


Abbildung 4.54: Plausibilisierungs- und Funktionalitätstest der Druckmessfolien nach der Montage des Moduls.

Die Referenzspannung, deren Wertebereich zwischen 0 und 2,5 Volt liegt, spielt bei der Verwendung von Druckmessfolien eine entscheidende Rolle. Es besteht eine inverse Korrelation zwischen der Referenzspannung und der Empfindlichkeit der Druckmessung. Eine Erhöhung der Referenzspannung führt zu einer Steigerung der Empfindlichkeit, was eine frühere Erreichung des maximalen Messwerts von 4096 zur Folge hat. Sobald dieser Wert erreicht wird, zeigt die Messung keine Änderung, wenn ein höherer Druck als zuvor aufgebracht wird. Eine geringe Referenzspannung erlaubt eine größere Messspanne hinsichtlich der Kraftbelastung, was sich in einer niedrigeren Genauigkeit der Messergebnisse niederschlägt. Im Rahmen der Lebensdauertests wurde die Referenzspannung durch eine Durchmessermessung der Folien bei unterschiedlichen Referenzspannungen ermittelt. Unter der Voraussetzung, dass die Messsignale bis zu einer Gesamtkraft von 30 kN messen können, sollte eine Auflösung von 118 N/Pixel möglich sein. In der Abbildung 4.55 wird lediglich die Folie 1 innerhalb des Moduls betrachtet, wobei Referenzspannungen von 0,02 bis 0,50 V untersucht werden. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, zeigt die Messung bei einer Referenzspannung von 0,50 V eine überwiegend rosa gefärbte Druckverteilung am Spacer. Dies ist in diesem Fall auf eine zu hohe Referenzspannung zurückzuführen. Des Weiteren ist zu konstatieren, dass bei einer Referenzspannung von 0,02 V keine Farbänderung zu verzeichnen ist. Es wurde eine Referenzspannung von 0,07 V festgelegt, die zwischen den beiden Darstellungen in der zweiten Reihe von oben dargestellt ist. Dadurch lässt sich eine leichte Farbänderung am BoL feststellen, wobei ein ausreichender Spielraum für eine steigende Druckwerte angenommen werden kann.

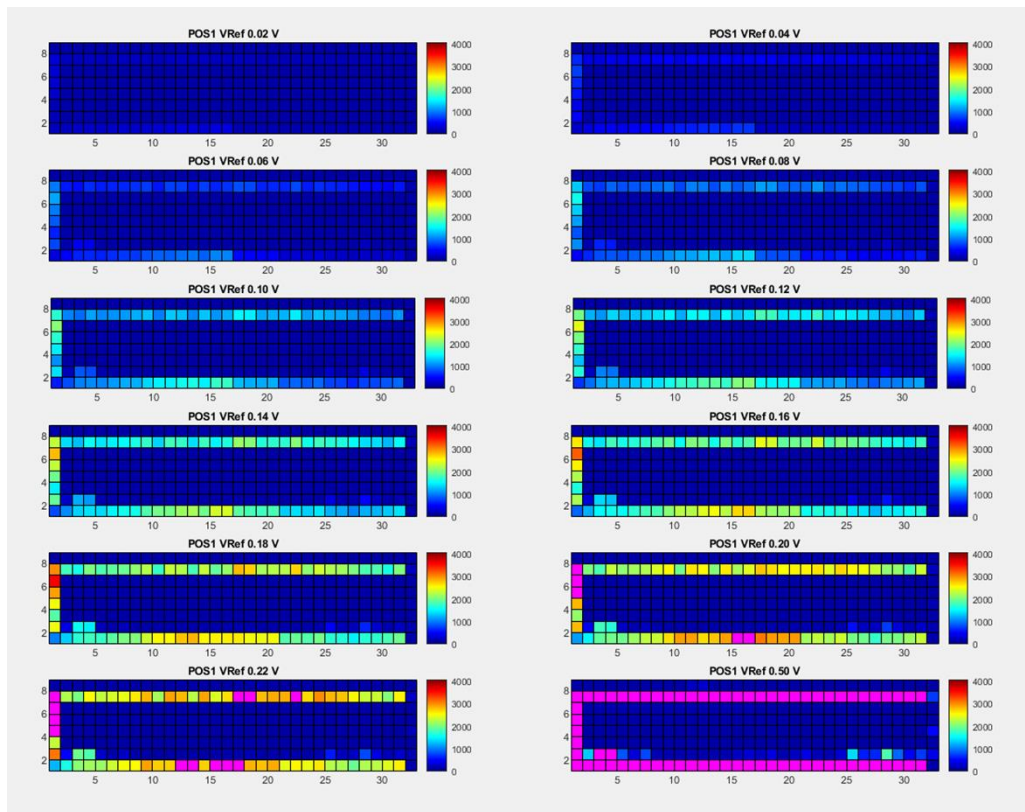


Abbildung 4.55: Untersuchung wegen Auswahl und Festlegung der Referenzspannung.

Obschon die Folien mit einer Abtastrate von einer Messung pro Minute ausgelesen wurden, musste aufgrund der Datenmenge eine Selektion getroffen werden. Im Rahmen dieser Selektion wurden jeweils eine Messung bei einem vollen Modul und einem leeren Modul während der Kapazitätsüberprüfung berücksichtigt. In der Abbildung 4.56 sind die Druckmessfolien bei einem vollgeladenen Modul von BoL bis EoL dargestellt. Die Druckverteilung wird nach einer bestimmten Zyklenzahl gezeigt, wobei unterschiedliche Abstände bis zum EoL berücksichtigt werden. Die Darstellung erfolgt als Einheitslos, wobei Dunkelblau den Wert 0 und Rot das Maximum repräsentiert. Es sind jeweils zehn Folien abgebildet. Die Farbskala dient der Darstellung des Drucks, wobei kalte Farben (z. B. Blau) niedrige Druckwerte und warme Farben (z. B. Rot) hohe Druckwerte symbolisieren.

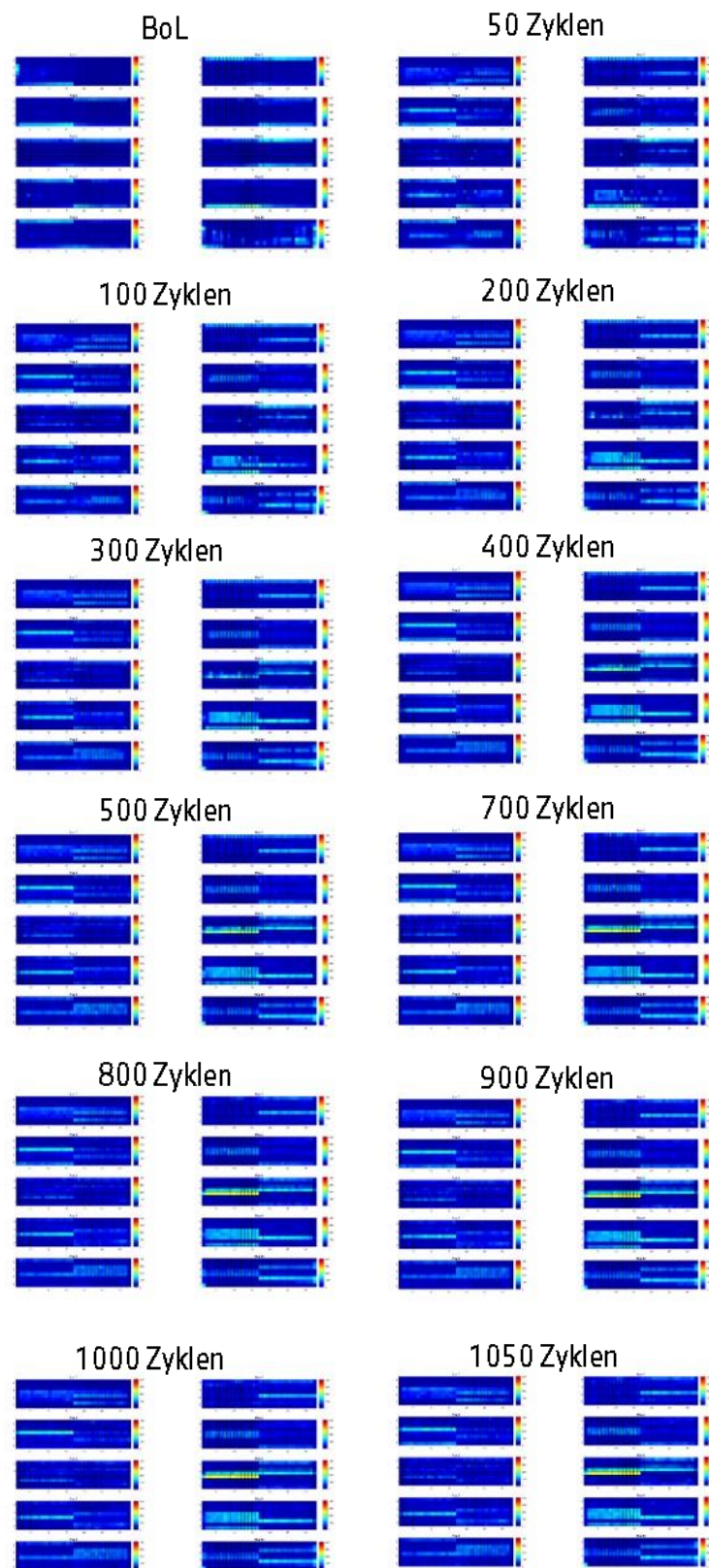


Abbildung 4.56: Druckverteilung innerhalb des Moduls von BoL bis 1050 Zyklen, jeweils bei einem vollgeladenen Modul. Für jede Zwischenprüfung sind 10 Folien abgebildet. Die Darstellung erfolgt als Einheitslos, wobei dunkelblau den Wert 0 und Rot das Maximum darstellt.

Wie in der Abbildung 4.56 dargestellt, zeigt sich eine Veränderung der farblichen Darstellung der Druckverteilung in Abhängigkeit von der Lebensdauer des Moduls. Es lässt sich eine Veränderung der Verteilung mit zunehmender Anzahl der Zyklen beobachten, die auf die Entwicklung von Verschleiß oder strukturellen Veränderungen im Material hindeutet. Ferner lässt sich insbesondere in der Mitte der Folien eine Druckerhöhung beobachten, was darauf hindeutet, dass sich die Zellen in der Mitte am stärksten ausdehnen. Des Weiteren lässt sich eine inhomogene Druckverteilung entlang des Moduls feststellen. Zu Beginn der Zyklisierung, während der ersten Kapazitätsbestimmung, stehen die Zellen nur in geringem Maß miteinander in Kontakt. Dies zeigt sich daran, dass lediglich an den beiden Spacern ein Druck gemessen worden ist. Direkt nach 50 Zyklen ist eine leichte Berührung der Zellen zu beobachten, die sich bis zu etwa 500 Zyklen verstärkt, jedoch nach 500 Zyklen keine signifikante Änderung zeigt. Es kann angenommen werden, dass die Folien bei einer Kraft von 10 kN in Sättigung sind (vgl. Abbildung 4.43).

Wie aus der Abbildung 4.43 ersichtlich ist, steigt die minimale Kraftentwicklung des Moduls von etwa 1 kN bis zu etwa 10 kN an. Dieser Bereich entspricht zudem der Druckverteilung der Druckmessfolien, bei der keine Sättigung zu beobachten ist. Vor diesem Hintergrund ist es von besonderem Interesse, die Druckmessfolien eines vollentladenen Moduls über der gesamten Lebensdauer hinweg, von BoL bis zu EoL, zu analysieren. Diese Analyse ist in Abbildung 4.57 dargestellt und erfolgt analog zur Abbildung 4.56, als Einheitslos zu betrachten, wobei dunkelblaue Bereiche einem Wert von 0 und rote Bereiche dem Maximum entsprechen.

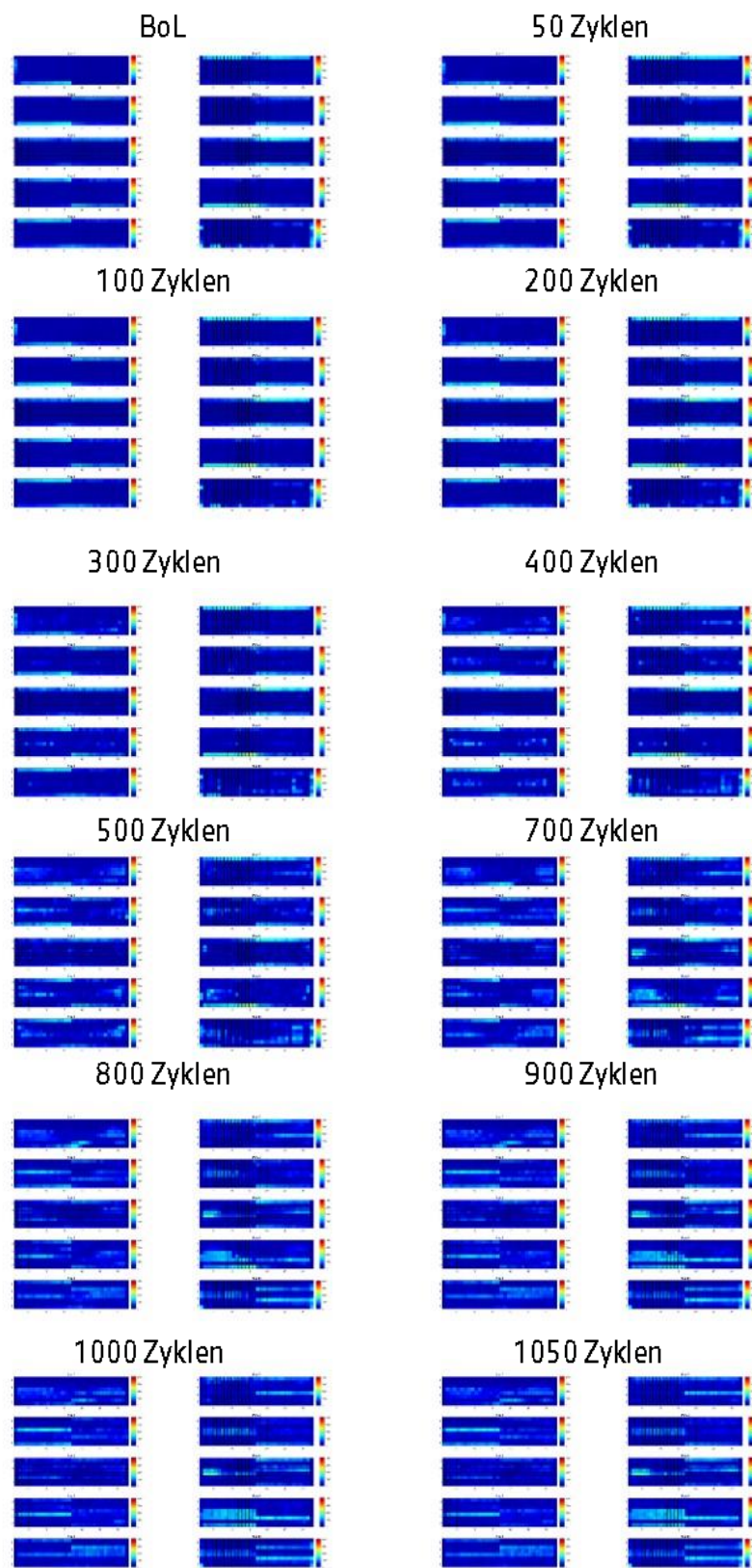


Abbildung 4.57: Druckverteilung innerhalb des Moduls von BoL bis 1050 Zyklen, jeweils bei einem vollentladenen Modul. Für jede Zwischenprüfung sind 10 Folien abgebildet. Die Darstellung erfolgt als Einheitslos, wobei dunkelblau den Wert 0 und Rot das Maximum darstellt.

Wie in Abbildung 4.57 ersichtlich, kommt es innerhalb des Moduls erst nach etwa 300 Zyklen zu einer Berührung der entladenen Zellen, wobei ein Druck zwischen den Zellen detektiert wurde. Bis zu 450 Zyklen ist eine leichte Zunahme der Werte zu verzeichnen, was mit der in Abbildung 4.43 dargestellten Kraftentwicklung übereinstimmt. Auch hier zeigt sich eine moderate Zunahme der Kraft. Ab etwa 400 bis 500 Zyklen wurde sowohl bei den Druckmessfolien als auch bei der mittels Kraftmessdose erfassten Kraft eine signifikante Zunahme beobachtet, was auf eine irreversible Kraftentwicklung hindeutet. Darüber hinaus wurde eine inhomogene Druckverteilung entlang des Moduls beobachtet. Besonders ausgeprägt war dies bei den Folien 4 sowie 6 bis 8, deren Zellen, Zellen 4 bis 7, die stärkste Alterung aufwiesen (vgl. Abbildung 4.37) und zugleich die deutlichste Farbänderung zeigten. Dies deutet darauf hin, dass die durch das Swelling entstehenden Kräfte einen erheblichen Einfluss auf die Alterung der logischen Zellen des Moduls haben. Die Folie 5, welche sich mittig der logischen Zelle 4 befindet, wies im Verlauf der Lebensdauer nahezu keine Veränderungen auf. Dies könnte auf eine Fehlmessung oder eine defekte Folie zurückzuführen sein.

Die durchgeführte Messung der Druckverteilung ergab insgesamt ein zufriedenstellendes Ergebnis hinsichtlich der Funktionsfähigkeit. Die Analyse zeigte, dass die Zellen unterschiedlichen Belastungen ausgesetzt sind, wodurch eine homogene Druckverteilung ausgeschlossen werden kann. Diese Erkenntnis entspricht den in [178] dargestellten Ergebnissen. Allerdings war eine direkte Bestimmung der wirkenden Kraft nicht möglich, da die Messfolien ab einer Belastung von etwa 8 kN signifikante Änderungen in den erfassten Daten aufwiesen, was auf eine Sättigung der Folien hindeuten könnte. Die ermittelten Daten zur Druckverteilung ermöglichen dennoch eine Bewertung des Swelling-Verhaltens des Moduls, wobei die verwendete Methode als zerstörungsfrei gilt. Aufgrund der erforderlichen Eingriffe in das Modul sowie des komplexen Einbaus sind diese Messverfahren für den Betrieb jedoch nicht vorgesehen. Eine Optimierung des Sättigungspunkts der Folien könnte jedoch zu einer genaueren Analyse des Swelling-Verhaltens der Zellen innerhalb des Moduls beitragen. Zusätzlich stellt der notwendige Eingriff in das Modul einen weiteren Nachteil dar. Dennoch lieferten die Druckmessfolien wertvolle Einblicke in das mechanische Verhalten innerhalb des Moduls und bestätigten, dass Swelling bzw. Ausdehnung und Kraftentwicklung der Zellen die Lebensdauer sowie das Gesamtverhalten des Moduls maßgeblich beeinflussen.

5 Datengetriebene Modellierung zur Prognose der Swelling-Kraft

In der modernen Materialforschung und -entwicklung hat sich die datengetriebene Modellierung als zentrales Instrument zur Analyse komplexer Systemverhalten etabliert. Gerade im Kontext elektrochemischer Energiespeichersysteme bedingt die gezielte Beeinflussung makroskopischer Eigenschaften ein tiefgreifendes Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse auf Zellebene. In diesem Kapitel wird auf die in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten physikalisch-chemischen Grundlagen sowie die experimentellen Untersuchungen zum Swelling-Verhalten aufbauend eine datengetriebene Modellierung zur Vorhersage der resultierenden Swelling-Kraft untersucht.

Das Ziel besteht in der Entwicklung einer Methodik zur datenbasierten Prognose der Swelling-Kraft, die auf zellinternen Prozessen basiert und deren Auswirkungen auf Modulebene abbildbar macht. Zu diesem Zweck werden zellbasierte Messdaten mit makroskopischen Modellansätzen verknüpft. Die Methodik integriert physikalisch-chemisches Domänenwissen sowie Verfahren des maschinellen Lernens, um eine robuste und generalisierbare Vorhersage der Swelling-Kraft unter verschiedenen Betriebsbedingungen zu ermöglichen.

Die Abbildung 5.1 dient der Veranschaulichung der Vorgehensweise der Modellierung. Im ersten Schritt wird auf Zellebene ein Vorhersagemodell entwickelt, welches die Ausdehnung der Zelle prognostizieren kann. In einem nächsten Schritt wird das zuvor entwickelte Modell verwendet, um die Ausdehnungen auf Modulebene zu bestimmen. In der Folge wird durch ein mechanisches Modell die herrschende Kraft ermittelt. Ein Vergleich und eine Bewertung der mittels Modells ermittelten Swelling-Kraft und der mittels Kraftmessdose gemessenen Kraft sind möglich.

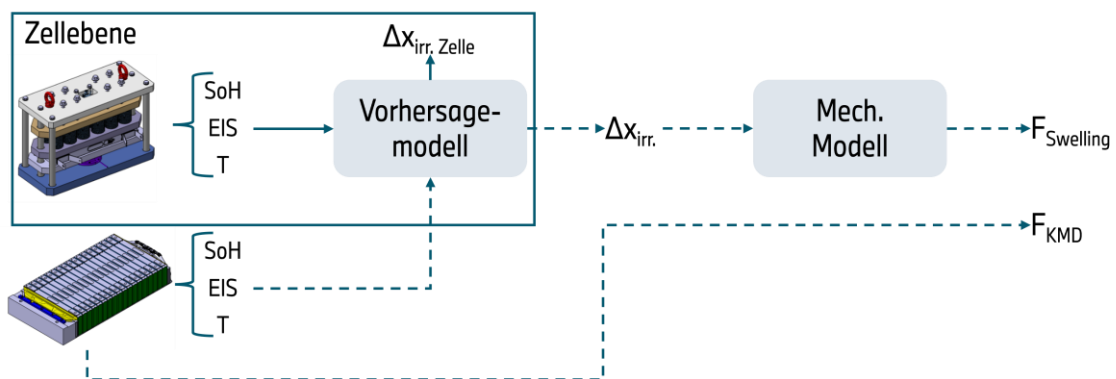


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung vom Aufbau der Modellierung der Swelling Kraft. Auf Zellebene wird ein Vorhersagemodell für die irreversible Ausdehnung erstellt. Die gestrichelten Linien stellen den Prozess auf Modulebene dar, wobei die irreversible Ausdehnung mittels dem auf Zellebene entwickelten Vorhersagemodell ermittelt werden. Die Ergebnisse dieses Prozesses können mit der Kraftmessdose verglichen werden.

5.1 Modellierung der Ausdehnung auf Zellebene

Die Ausdehnung auf Zellebene wurde mit den erfassten Daten modelliert, wobei maschinelles Lernen (ML) verwendet wurde. Auf Modulebene wurde ein linearer Zusammenhang zwischen mehreren Variablen, welche die Ausdehnung der Zelle beeinflussen, festgestellt (vgl. Abbildung 4.35). Darüber hinaus zeigt die Abbildung 5.2 die Zusammenhänge zwischen Temperatur, Polarisationswiderstand, irreversibler Ausdehnung und Alterung. Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, weisen die Ergebnisse auf Zellebene ebenso einen linearen Zusammenhang auf. Für die Modellierung bietet sich in diesem Fall die Regressionsanalyse als Analyseverfahren an. Diese stellt einen Zusammenhang zwischen zwei oder mehr Variablen dar und setzt die Existenz eines gerichteten linearen Zusammenhangs voraus, d. h. die Existenz einer abhängigen und mindestens einer unabhängigen Variable.

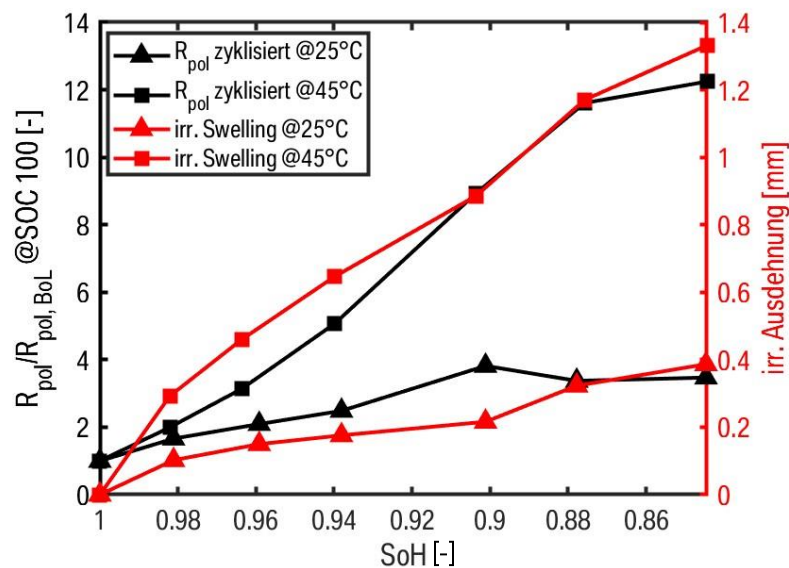


Abbildung 5.2: Darstellung der linearen Zusammenhänge zwischen Alterung (SoH), Polarisationswiderstands, irr. Ausdehnung und Temperatur auf Zellebene.

Das Ziel der hier beschriebenen Modellierung besteht in der Prognose der Ausdehnungslängen der Zelle unter Berücksichtigung unterschiedlicher Randbedingungen. Das Modell basiert auf multifaktoriellen Daten und prognostiziert ein einzelnes Ergebnis, nämlich die irreversible Ausdehnung der Zellen unter den gegebenen Randbedingungen. Dazu ist die Bestimmung eines adäquaten Regressionsgleichungsmodells erforderlich.

5.1.1 Datenvorbereitung

Die Qualität der Daten ist maßgeblich für die Leistungsfähigkeit maschineller Lernverfahren. Vor dem Modelltraining müssen die Daten daher sorgfältig aufbereitet werden, um den spezifischen Anforderungen des gewählten Ansatzes zu entsprechen. Dieser Schritt umfasst unter anderem die Bereinigung fehlerhafter oder fehlender Werte, die Auswahl relevanter Merkmale sowie die

Normalisierung einzelner Variablen. Ziel ist es, eine konsistente und verlässliche Datenbasis zu schaffen, die eine optimale Modellbildung ermöglicht.

Grundlage des Modells sind Daten auf Zellebene, die mithilfe eines Dilatometers erfasst wurden, vgl. (Abschnitt 4.1.2). Berücksichtigt wurden dabei der State of Health (SoH), Messwerte aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) sowie die Umgebungstemperatur während des Alterungsprozesses. Zur Modellierung reversibler Effekte erfolgte eine Kategorisierung der Daten in drei Ladezustände (State of Charge, SoC): 70 %, 40 % und 10 %.

Nach Abschluss der Datenvorverarbeitung standen insgesamt 4650 validierte Datensätze zur Verfügung. Diese wurden hinsichtlich Vollständigkeit, Konsistenz und Relevanz überprüft. Die Merkmalsauswahl und Datenstruktur sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Diese Datenbasis dient als Input für das anschließende Training des Regressionsmodells.

Tabelle 5.1: Übersicht der verfügbaren und erfassten Daten auf Zellebene nach der Datenverarbeitung.

Temperatur	Vorspannkraft	Datenmenge
5°C	2 kN	63 x 10
	5 kN	46 x 10
	10 kN	46 x 10
25°C	2 kN	63 x 10
	5 kN	40 x 10
	10 kN	18 x 10
45°C	2 kN	63 x 10
	5 kN	63 x 10
	10 kN	63 x 10
Gesamt		465 x 10

Zur Sicherstellung der Effizienz und Modelltauglichkeit der Eingangsdaten wurde eine Standardisierung der Merkmale durchgeführt. Die SoH-Werte wurden mittels Min-Max-Normalisierung skaliert, wie in Gleichung 5.1 definiert:

$$X_{norm} = \frac{x - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \quad 5.1$$

Für die aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) abgeleiteten Widerstandswerte wurde eine skalierte Transformation gemäß Gleichung 5.2 vorgenommen. Hierbei wurde ein dimensionsloser Skalierungsfaktor λ verwendet, der das Verhältnis der jeweiligen Impedanz zu ihrem Ausgangswert beschreibt. Zur Erfassung der relativen Veränderung über die Zelllebensdauer wurde vom resultierenden Quotienten zusätzlich der Anfangswert subtrahiert. Der resultierende Koeffizient bildet somit sowohl den Absolutwert als auch die zeitliche Entwicklung der Widerstandswerte ab.

$$\lambda = \frac{R_{x \text{ Zyklen}}}{R_{BoL}} - \frac{R_{BoL}}{R_{BoL}} \quad 5.2$$

Zur Vermeidung von Overfitting und zur objektiven Beurteilung der Modellgüte wurde eine Aufteilung in einen Trainings- und einen Testdatensatz vorgenommen. Dabei wurden 80 % der Daten für das Training und die Validierung verwendet, während die restlichen 20 % für die abschließende Prüfung des Modells genutzt wurden. Diese Trennung gewährleistet eine unabhängige Leistungsbewertung auf nicht zuvor gesehenen Daten.

5.1.2 Modellaufbau und Funktionsweise

Im Rahmen der Implementierung wurden zwei etablierte Modelltypen des maschinellen Lernens (ML) für Regressionsaufgaben ausgewählt: Gaussian Process Regression (GPR) und Support Vector Machine (SVM). Beide Methoden zählen zu den bewährten Verfahren in der Regressionsanalyse, insbesondere aufgrund ihrer Fähigkeit, komplexe, nichtlineare Zusammenhänge adäquat zu modellieren [179], [180].

GPR ist ein probabilistisches, bayesianisches Modell, das die Ähnlichkeit zwischen Datenpunkten mithilfe von Kernel-Funktionen erfasst. Es eignet sich insbesondere für kleine bis mittelgroße Datensätze, da es präzise Unsicherheiten in den Vorhersagen quantifizieren kann. Der SVM, der ursprünglich für Klassifikationsprobleme entwickelt wurde, erweist sich ebenfalls als geeignet für Regressionsaufgaben (Support Vector Regression, SVR). Der Algorithmus maximiert den Rand (engl. margin) zwischen Datenpunkten, wodurch robuste Vorhersagen auch bei hochdimensionalen Datensätzen ermöglicht werden. Ein weiterer Vorteil manifestiert sich in der reduzierten Anfälligkeit gegenüber Overfitting [180], [181].

Die Selektion zwischen diesen Modellen zielt darauf ab, eine hohe Zuverlässigkeit, Adaptionfähigkeit und Stabilität des Vorhersagesystems zu gewährleisten. Die Optimierung der Modellqualität dient der Steigerung der Effizienz und Effektivität des gesamten Machine-Learning-Systems. Im Rahmen der Untersuchung wurde eine Analyse durchgeführt, um zu bestimmen, ob die Modelle für Training, Optimierung und Evaluierung geeignet sind. Der Prozessablauf ist in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt.

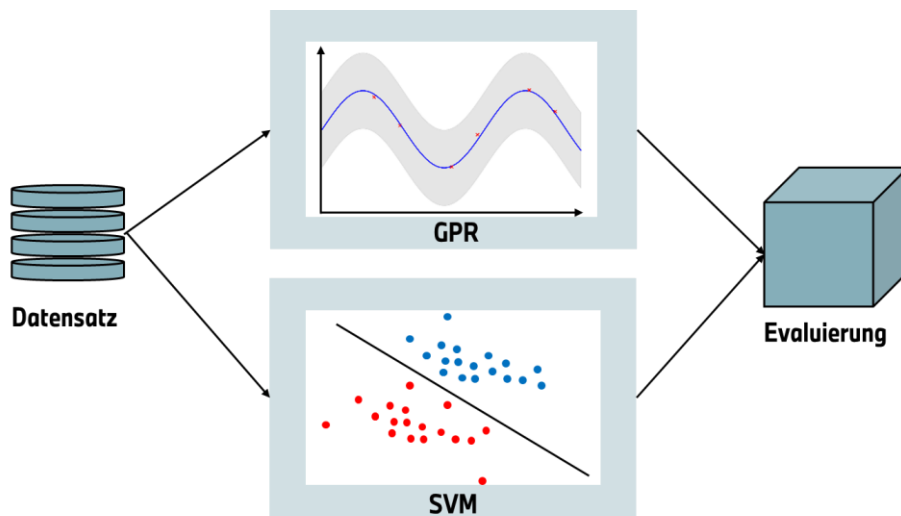


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des elektrochemischen Modellbildungsprozesses. Ausgehend von dem verfügbaren Datensatz wurden diese getrennt voneinander trainiert und schließlich evaluiert.

Die Implementierung erfolgte primär unter Verwendung der Regression Learner Toolbox in MATLAB [182]. Die in Abbildung 5.3 dargestellten Modelle, GPR und SVM, wurden auf der Basis vorverarbeiteter Datensätze trainiert. Zu diesem Zweck wurden die Daten in tabellarischer Form organisiert, wobei die Merkmalswerte (Features) als Eingabeparameter und die Ausdehnungslänge als Zielgröße (Label) dienen.

Zur Bewertung der Modellgüte wurde eine 10-fache Kreuzvalidierung (10-Fold Cross-Validation) eingesetzt [183]. Diese Methode reduziert die Gefahr einer Überanpassung, indem der Datensatz in zehn gleich große Teile aufgeteilt wird. In jeder Iteration werden 90 % der Daten für das Training verwendet, während 10 % für die Validierung genutzt werden. Dieser Ansatz ermöglicht die Generierung robuster und verallgemeinerbarer Aussagen bezüglich der Qualität des Modells.

Die Optimierung der Modelle wurde durch den Vergleich der prognostizierten mit den tatsächlichen Ausdehnungsdaten in Form einer Iteration durchgeführt. Der iterative Prozess ermöglicht eine fortlaufende Verbesserung der Vorhersagegüte und gewährleistet eine präzise Anpassung an die zugrunde liegenden Datenstrukturen [184].

Nach erfolgtem Import der Daten in die Toolbox ist die Selektion des adäquaten Modelltyps für das Training erforderlich. Die in der Toolbox integrierten Optimierungsfunktionen gestatten eine automatische Anpassung der Modelle durch systematische Variation innerhalb definierter Hyperparameterbereiche. Nach ca. 30 Iterationen wird das leistungsfähigste Modell identifiziert. Im Rahmen der abschließenden Validierung erfolgt der Vergleich der Performance verschiedener Modelle untereinander mittels vorbereiteter Testdatensätze.

5.1.3 Ergebnisse des Ausdehnungsvorhersagemodells

Die Bewertung der Leistung der zwei verschiedenen entwickelten Modelle erfolgte anhand der Ergebnisse auf Validierungs- und Testdatensätzen, mit dem Ziel, das bestmögliche Modell zu selektieren. Für das Training der Modelle wurden die verwendeten Daten nach dem SoC kategorisiert und separat verarbeitet. Auf Zellebene wurde die irreversible Ausdehnung unter den drei SoC-Bedingungen vorhergesagt. Die Selektion und Evaluierung der Modelle erfolgten gemäß der in Abbildung 5.4 schematisch dargestellten Kriterien. Im Rahmen des Bewertungsprozesses wurde sowohl auf Fairness als auch auf Genauigkeit geachtet. Zu diesem Zweck wurden beide Modelle unter Verwendung der gleichen Trainings- und Validierungsdaten erstellt und evaluiert, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Im zweiten Schritt wurde das Modelltraining optimiert. Während des Trainingsprozesses wurden die Modelle unter verschiedenen Hyperparameterkonfigurationen mithilfe der Validierungsdaten bewertet, um das Modell mit der geringsten Abweichung auszuwählen. Im dritten Schritt erfolgte die Endbewertung der optimierten Modelle. Zu diesem Zweck wurden die Testdaten herangezogen. Das finale Resultat wurde durch die Kombination der Validierungs- und Testergebnisse ermittelt.

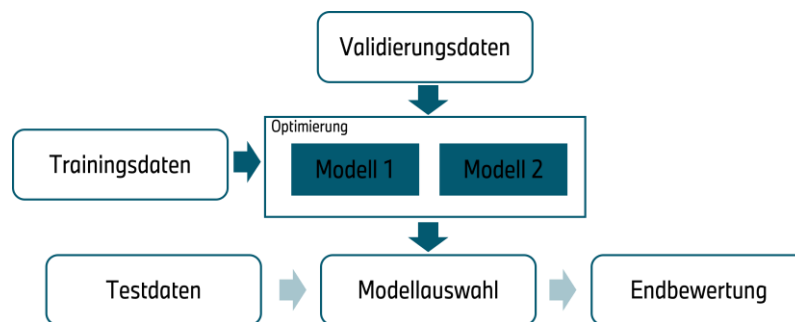


Abbildung 5.4: Fließbild zur Erstellung und Bewertung der Modelle auf Zellebene.

Die Abbildung 5.5 zeigt exemplarisch die Visualisierung der Validierungsergebnisse des GPR-Modells auf Zellebene. Dargestellt ist die vorhergesagte irreversible Ausdehnung bei einem SoC von 40 % in Form eines Streudiagramms für mehr als 300 Proben, dargestellt, was etwa 7 % der Gesamtdatenmenge entspricht. Die Genauigkeit des Modells wurde durch den Vergleich der Vorhersageergebnisse mit den experimentellen Rohdaten evaluiert. Zur Bewertung der Modellgüte auf unbekannte Daten wurden Testdaten herangezogen, die im Trainingsprozess nicht berücksichtigt wurden. Um eine Überanpassung zu vermeiden, erfolgte die Generierung der Testdaten zufällig.

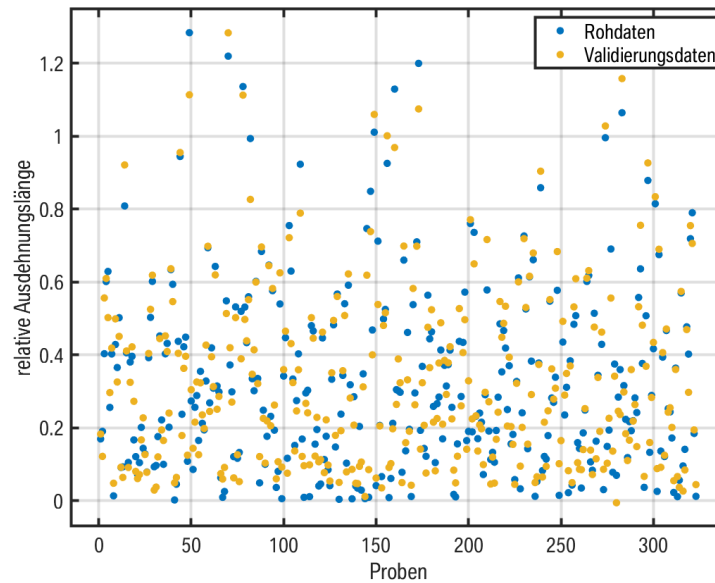


Abbildung 5.5: Die Validierungsergebnisse des GPR-Modells bei SoC 40 %. In blau sind die Rohdaten und in gelb die Validierungsdaten dargestellt.

Die Testdaten wurden jeweils in beide Modelle eingespeist, um die entsprechenden Ausdehnungslängen zu prognostizieren. Die gemessenen Ausdehnungen der Testdaten sowie die vom GPR- und SVM-Modell vorhergesagten irreversiblen Ausdehnungen der Zellen sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Testdaten sind in Blau, die vom GPR-Modell prognostizierten Werte in Orange und die vom SVM-Modell ermittelten Werte in Gelb visualisiert.

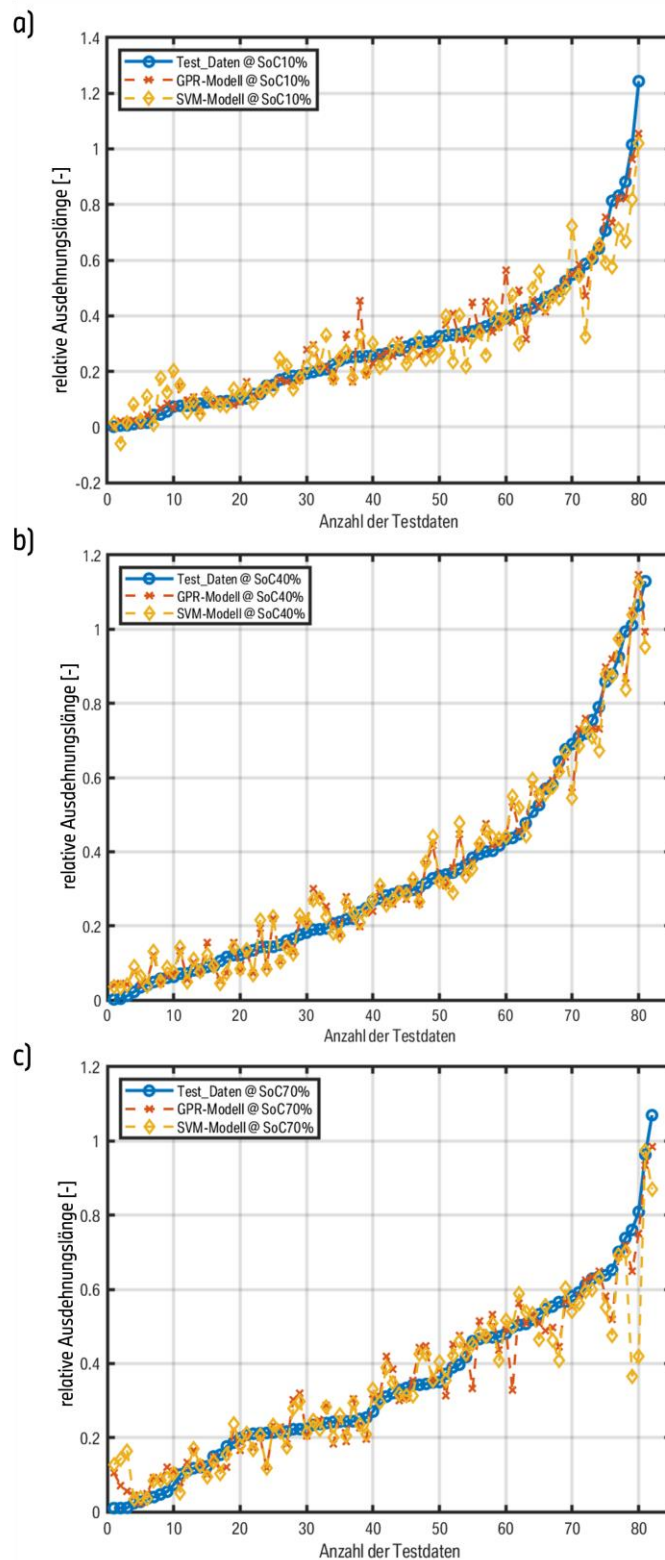


Abbildung 5.6: Visualisierung der Testergebnisse von dem GPR-Modell in orange und SVM-Modell in gelb. Die Rohdaten sind in Blau dargestellt. In a) für SoC 10 %, b) für SoC 40% und c) für SoC 70 %.

Eine rein visuelle Analyse der Ergebnisse gestaltet sich jedoch schwierig, wie exemplarisch in Abbildung 5.5 für die Validierungsergebnisse des GPR-Modells zu erkennen ist. Aus diesem Grund wurden die Modelle zusätzlich anhand numerischer Metriken (RMSE und R^2) bewertet. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 bzw. Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass das GPR-Modell insbesondere bei einem SoC von 10 % und 40 % signifikant niedrigere RMSE-Werte aufweist als das SVM-Modell, was auf eine höhere Prognosegenauigkeit in diesen Zuständen hinweist. Auch hinsichtlich des R^2 -Wertes erzielt das GPR-Modell mit 95–96 % durchgängig bessere Ergebnisse, während das SVM-Modell bei SoC 10 % mit lediglich 88 % deutlich darunterliegt. Insgesamt lässt sich feststellen, dass das GPR-Modell über alle betrachteten Ladezustände hinweg eine robustere und im Mittel überlegene Vorhersageleistung bietet.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Evaluierung für die zwei unterschiedlichen Modelltypen mittels proportionaler RMSE.

	SoC 10%		SoC 40%		SoC 70%	
	Validierung	Test	Validierung	Test	Validierung	Test
GPR	4,2 %	3,7 %	4,5 %	4,2 %	4,2 %	5,3 %
SVM	7,5 %	6,7 %	5,6 %	4,3 %	4,0 %	4,4 %

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Evaluierung für die zwei unterschiedlichen Modelltypen mittels R^2 .

	SoC 10%		SoC 40%		SoC 70%	
	Validierung	Test	Validierung	Test	Validierung	Test
GPR	96 %	96 %	95 %	96 %	94 %	90 %
SVM	88 %	88 %	91 %	95 %	95 %	94 %

Die Validierungsergebnisse wurden genutzt, um die Hyperparameter der Modelle gezielt anzupassen und den leistungsfähigsten Modelltyp aus der Gruppe der untersuchten Regressionsverfahren auszuwählen. Im Gegensatz dazu dienen die Testergebnisse der Beurteilung der Generalisierungsfähigkeit der Modelle auf bislang unbekannte Datensätze und erlauben Rückschlüsse auf deren zu erwartendes Verhalten in realen Anwendungsszenarien. Die Kombination beider Evaluierungsschritte ermöglicht eine fundierte Auswahl des jeweils geeignetsten Modells. Eine Gegenüberstellung der Validierungs- und Testergebnisse unterstützt darüber hinaus die Plausibilisierung der finalen Resultate.

Bei einem Ladezustand von 10 % zeigen die numerischen Kennwerte, dass das GPR-Modell sowohl in der Validierungs- als auch in der Testphase signifikant geringere Abweichungen aufweist als das SVM-Modell. Ähnliche Vorteile zugunsten des GPR-Modells sind auch bei SoC 40 % zu beobachten. Im Fall von SoC 70 % hingegen erzielt das SVM-Modell die besten Resultate hinsichtlich RMSE und R^2 und zeigt damit unter diesen Bedingungen eine höhere Prognosegüte. Insgesamt zeigt sich, dass die Modellleistung stark vom betrachteten Ladezustand abhängt und kein einzelnes Modell in allen Fällen überlegen ist. Diese Erkenntnis unterstreicht die Bedeutung einer differenzierten Modellwahl in Abhängigkeit vom SoC.

Abschließend wurden die aufbereiteten Datensätze entsprechend dem SoC segmentiert und den beiden Modelltypen zur Vorhersage der irreversiblen Ausdehnungslängen auf Zellebene zu-

geführt. Die Analyse der Vorhersageergebnisse bildet die Grundlage für die spätere Übertragung der Modelle auf Modulebene.

5.2 Erstellung des mechanischen Modells

Auf Zellebene wurden die Zellen unter Verwendung eines Dilatometers analysiert, welches die irreversible Ausdehnung der Zellen quantifiziert hat. Die Prognose der Ausdehnung bei verschiedenen Ladezuständen (SoC) wird durch ein auf dem SoH, der Temperatur und durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmter Widerstände basierendes Vorhersagemodell ermöglicht.

Um die auf Zellebene gewonnenen Erkenntnisse zur Ausdehnungsvorhersage auf Modulebene zu übertragen und die resultierenden mechanischen Kräfte zu bestimmen, muss ein mechanisches Modell entwickelt werden. Hierfür bietet sich ein federbasiertes Modell an, da die Ausdehnungsvorhersage auf Einzelzellen basiert und jede einzelne Zelle im Modul als Feder mit einer spezifischen Federkonstante modelliert werden kann. Das Modul besteht aus neun logischen Zellen, d. h. insgesamt 18 Einzelzellen, und das mechanische Modell besteht aus 18 in Reihe geschalteten Federn. Eine schematische Darstellung dieses Federsystems ist in Abbildung 5.7 gezeigt.

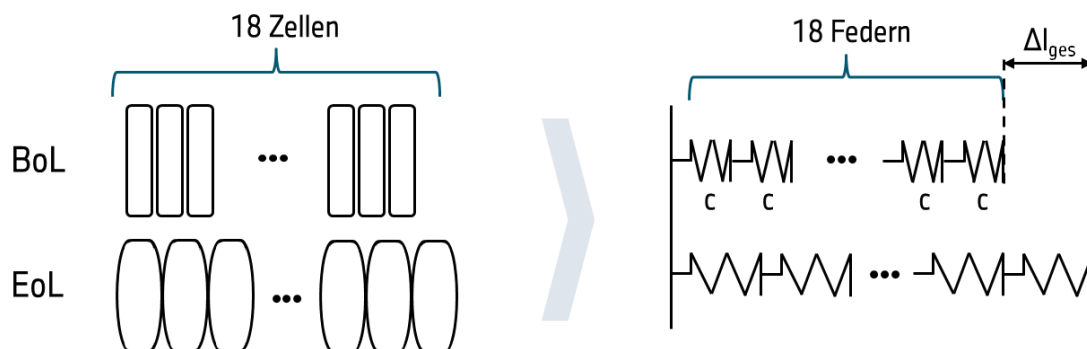


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des mechanischen Modells auf Modulebene.

Es wurde die Annahme getroffen, dass sich die Zellen vor der Zyklisierung nicht ausgedehnt haben und dass eine Dehnung der Zellen mit zunehmender Zyklusdauer bzw. Alterung in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen stattfindet. Die Analyse der auf Zellenebene gesammelten Daten zeigt, dass die Swelling-Kraft der Zelle nicht konstant ist, sondern mit zunehmender Expansionsverschiebung ansteigt. Aufgrund der strukturellen Zusammensetzung und Eigenschaften der Zelle wurde für das Modell angenommen, dass eine Einzelzelle innerhalb des Druckbereichs als elastisches Material betrachtet werden kann.

Der Zusammenhang zwischen Ausdehnung und Kraft, basierend auf einer Feder, lässt sich gemäß dem Hookeschen Gesetz darstellen. Dadurch kann die Swelling-Kraft des Gesamtmoduls wie folgt beschrieben werden:

$$F_{\text{Swelling}} = c_{\text{ges}} \cdot \Delta l_{\text{ges}} \quad 5.3$$

Dabei bezeichnet Δl_{ges} die gesamte Längenänderung aller Zellen im Modul, und c_{ges} steht für die gesamte Federkonstante des Moduls. Zur Bestimmung der Federkonstante wurden zwei verschiedene Ansätze untersucht, die sich in der zugrunde liegenden Annahme über das Verhalten der Zell-Federkonstanten unterscheiden. Im ersten Ansatz wird angenommen, dass die Federkonstante der Zellen über die gesamte Lebensdauer konstant bleibt (statischer Fall). Im zweiten Ansatz wird eine veränderliche, also dynamische oder nichtlineare Federkonstante berücksichtigt, die sich im Laufe der Zeit ändert. Anschließend werden beide Methoden miteinander verglichen und deren jeweilige Vor- und Nachteile dargestellt.

5.2.1 Statische Federkonstante

Unter der Annahme, dass die Steifigkeit der Zelle – modelliert als Feder – über die gesamte Lebensdauer hinweg konstant bleibt und sich durch unterschiedliche Umgebungs- und Betriebsbedingungen nur geringfügig verändert, wird diese als statische Federkonstante bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen Kraft und Weg lässt sich in diesem Fall durch die Gleichung 5.3 beschreiben. Die statische Federkonstante ergibt sich dabei wie folgt:

$$c_{\text{stat}} = \frac{F_{\text{Swelling}}}{l_z - l_0} \quad 5.4$$

Dabei bezeichnet l_0 die ursprüngliche Dicke der Zelle, wohingegen l_z die nach der Verpressung gemessene Dicke repräsentiert.

Die Bestimmung der statischen Federkonstante erfolgte auf Zellebene im Dilatometer. Dabei wurde sichergestellt, dass sich das gesamte Messsystem in einem statischen Zustand befindet und die resultierende Kraft folglich gleich null ist. Dies impliziert, dass die Kraft, die das Federsystem auf die Zelle im Dilatometer ausübt, der inneren Swelling-Kraft der Zelle entspricht, jedoch in entgegengesetzter Richtung. In diesem Kontext wurden fünf Experimente unter variierenden Feder-Druckbedingungen (0 kN, 2 kN, 5 kN, 10 kN, 15 kN) durchgeführt, um die jeweilige Ausdehnung der Zelle zu ermitteln.

Zur Validierung der experimentellen Daten wurden zwei unterschiedliche Messmethoden herangezogen: eine manuelle sowie eine sensorbasierte Vorgehensweise. Bei der manuellen Messung erfolgte die Erfassung der Wegänderung des Federpakets im Dilatometer sowie der Dickenänderung der Zelle mithilfe eines Messschiebers. Die sensorbasierte Methode hingegen nutzte die im Dilatometer integrierte Kraftmessdose und den Wegsensor zur Datenerhebung.

Zur Bestimmung der Federkonstante wurden zehn Datensätze aus zwei Messmethoden mit je fünf Messreihen analysiert. Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgte in mehreren Schritten. Wie in Abbildung 5.8 schematisch veranschaulicht, wurden die einzelnen Messwerte zunächst in Gruppen strukturiert. Durch diese methodische Vorgehensweise entstanden insgesamt sechs konsolidierte Datensätze. Die daraus resultierende differenzierte Betrachtung erlaubt eine belastbarere Ermittlung der Federkonstanten, da durch die Gruppenbildung mögliche Einflüsse von Ausreißern oder Messunsicherheiten reduziert werden.

Für jeden Datensatz wurde eine lineare Regression durchgeführt, um die Beziehung zwischen den beiden Variablen, Kraft und Weg, zu analysieren und die statische Federkonstante zu bestimmen. Unter der Prämisse, dass die Messgenauigkeit einer Gauß-Verteilung folgt, wurde die Verteilung der Ergebnisse beider Messmethoden untersucht. Eine hohe Datenkonzentration bei gleichzeitig geringer Standardabweichung erzeugt eine höhere Präzision der Messung. Die Berechnung der statischen Federkonstante erfolgt auf Grundlage des Mittelwerts des präzisesten Gauß-Modells.

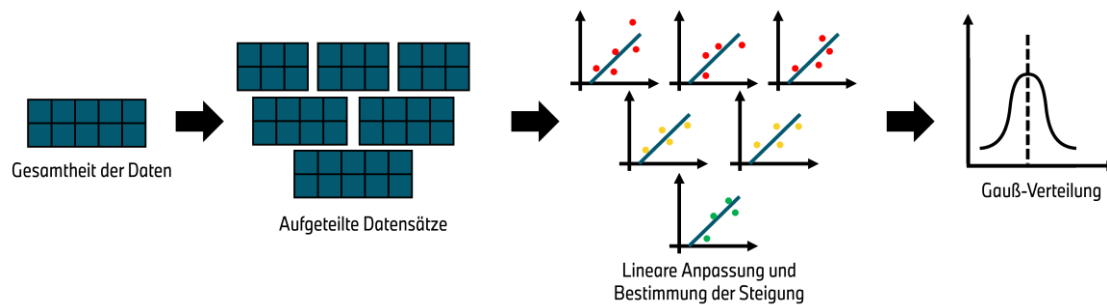


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Bestimmung der Federkonstante.

Die Gruppierung der Datensätze ermöglichte die Ermittlung von jeweils sechs Federkonstanten, die in Tabelle 5.4 aufgeführt sind. Anschließend wurden die Ergebnisse beider Methoden in die entsprechenden Gauß-Verteilungen transformiert, wie in Abbildung 5.9 dargestellt. Die Analyse dieser Verteilungen ermöglicht eine Bewertung der Messmethoden hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit und Plausibilität. Die Gauß-Verteilung der sensorbasiert erfassten Daten, dargestellt in blau in Abbildung 5.9, weist eine höhere Konzentration auf. Dieser ist der geringeren Standardabweichung erkennbar, wobei diese eine schmalere und spitzere Glockenkurve zeigt und somit auf eine geringere Streuung der Daten hindeutet. Diese Beobachtung legt nahe, dass die vorliegende Messmethode eine höhere Zuverlässigkeit aufweist. In der Folge wurde der Erwartungswert der Gauß-Verteilung als Messergebnis verwendet, wobei die statische Federkonstante der Zelle mit 18,9 kN/mm bestimmt wurde.

Tabelle 5.4: Ermittelte Federkonstanten mittels den zwei verschiedenen Messmethoden, manuelle und sensorbasierte Messung.

	Daten- gruppe 1	Daten- gruppe 2	Daten- gruppe 3	Daten- gruppe 4	Daten- gruppe 5	Daten- gruppe 6
Manual [kN/mm]	17,2	21,7	33,2	16,3	42,9	76,8
Sensor [kN/mm]	12,7	19,0	19,4	13,4	20,3	28,9

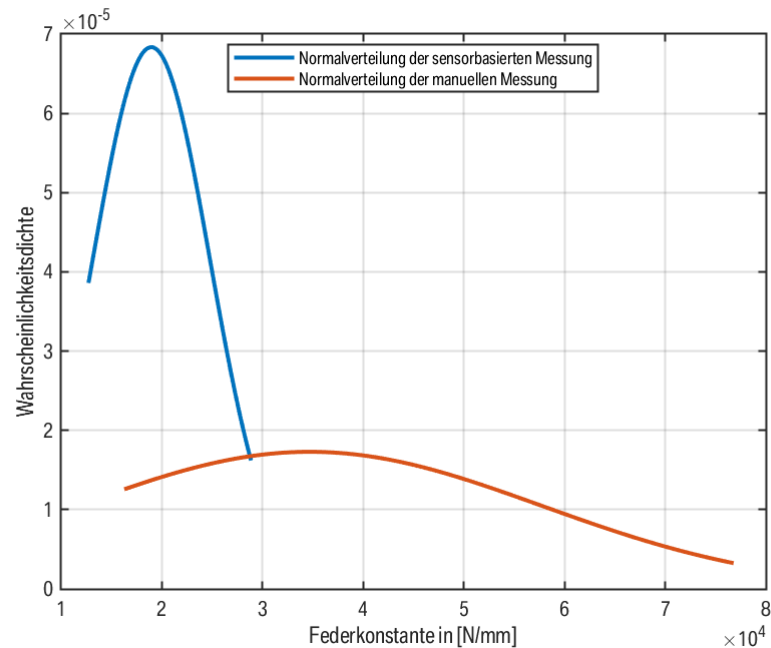


Abbildung 5.9: Gauß-Verteilung der ermittelten Federkonstanten der zwei Messmethoden. In blau mittels Sensors gemessen und in orange mittels Schiebemesser.

5.2.2 Nichtlineare Federkonstante

Im mechanischen Modell mit einer konstanten Federsteifigkeit wird angenommen, dass jede Zelle über ihre gesamte Lebensdauer hinweg dieselbe Federkonstante beibehält. Wird diese Annahme jedoch nicht gemacht und stattdessen eine variable Federkonstante berücksichtigt, hängt diese von verschiedenen physikalischen Einflussgrößen ab.

Die Abbildung 5.10 veranschaulicht schematisch die Bestimmung der nichtlinearen Federkonstante. Dabei werden vier unterschiedliche Belastungsniveaus in Abhängigkeit von der Dehnung betrachtet, die jeweils durch verschiedene Steigungen der Feder charakterisiert sind. Die rechte Seite von Abbildung 5.10 zeigt die nichtlineare Beziehung zwischen der Ausdehnungslänge und der Swelling-Kraft, wobei die Funktion einer abschnittsweise linearen Charakteristik entspricht. Innerhalb jedes Abschnitts wird eine lineare Beziehung angenommen, wobei die Steigungen c_1 , c_2 und c_3 jeweils die entsprechenden Federkonstanten repräsentieren, die gemäß Hookeschen Gesetz interpretiert werden können.

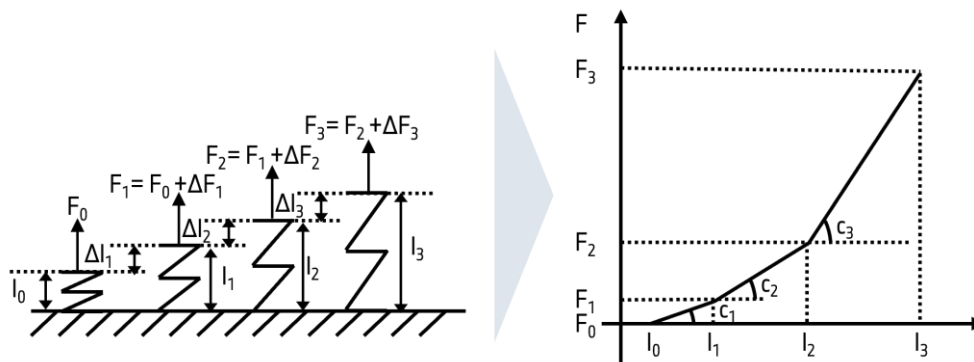


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung eines mechanischen Modells, mit einer nichtlinearen Federkonstante.

Die Ermittlung der nichtlinearen Federkonstanten basierte auf dem auf Zellebene durchgeführten Lebensdauertest, welcher die Grundlage für die weiteren Untersuchungen darstellte. Auf Basis dieser Untersuchungen wurde ein modellgestützter Ansatz entwickelt, der die Federkonstante nicht unmittelbar misst, sondern aus experimentell erfassten Größen ableitet. Aufgrund der bekannten Zusammenhänge zwischen Swelling-Kraft und Ausdehnungslänge konnte die Steifigkeit gemäß Gleichung 5.4 berechnet und für die Modellbildung genutzt werden.

Die Bestimmung der Steifigkeit erfolgte mithilfe eines *Regression-Learner*-Modells, dessen Implementierung in ähnlicher Weise erfolgte, wie die des Vorhersagemodells auf Zellebene, wobei verschiedene Modelltypen getestet und optimiert wurden, bis das Modell mit den besten Ergebnissen ausgewählt wurde. Aufgrund der Datenmenge wurden in diesem Fall GPR und SVM verwendet. Da die gesammelten Daten auf Modulebene keine direkte Variable für die Kraftstufe enthalten, sondern nur die Anfangsverpresskraft bekannt ist, muss diese Variable zunächst auf Grundlage der verfügbaren Daten prognostiziert werden, bevor Regressionsvorhersagen durchgeführt werden können. Dazu wird ein Klassifikationsmodell eingesetzt, mittels dem *Classification Learner* in MATLAB. Die Einteilung der Zellen erfolgte anhand der unterschiedlichen mechanischen Belastungen, denen sie im Verlauf des Experiments ausgesetzt waren. Dabei wurden die Zellen in drei Klassen unterteilt.

Die klassifizierten Datensätze wurden anschließend für das Training sowie die Validierung der Modelle verwendet, um sowohl eine hohe Vorhersagegenauigkeit als auch eine gute Generalisierbarkeit sicherzustellen. Als Eingangsparameter für die Modellbildung dienten die Zelltemperatur, der SoH sowie die durch EIS ermittelten Widerstandswerte. Diese physikalischen Kenngrößen stehen in direktem Zusammenhang mit dem Alterungsverhalten der Zellen und beeinflussen maßgeblich die Ausprägung der Swelling-Kräfte. Das Training des Klassifikationsmodells erfolgte unter Verwendung unterschiedlicher Modelltypen. Die Auswahl des optimalen Modells erfolgte auf Basis eines Vergleichs zweier Evaluierungsmetriken, um eine objektive Bewertung der Modellleistung zu gewährleisten.

Es besteht ein grundlegender Unterschied zwischen den Kriterien zur Bewertung von Klassifikations- und Regressionsmodellen. Bei Klassifikationsmodellen beziehen sich zentrale Evaluierungsmetriken auf die Modellgenauigkeit und werden in der Literatur häufig als *Accuracy* und *Precision* bezeichnet [185]. Die Berechnung dieser Metriken erfolgt gemäß den Gleichungen

(5.5) und (5.6) und dient der Identifikation der leistungsfähigsten Modelle. Hohe Werte in diesen Metriken deuten auf eine erhöhte Präzision der Klassifikationsergebnisse hin.

$$Accuracy = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN} \quad (5.5)$$

$$Precision = \frac{TP}{TP + FP} \quad (5.6)$$

Die Abkürzungen TP, TN, FP und FN bezeichnen True Positive, True Negative, False Positive und False Negative.

Im Rahmen der Implementierung wurden zwei verschiedene Klassifikationsmodelle trainiert und validiert. Die abschließenden Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Die Analyse dieser Ergebnisse zeigt, dass das *Bagged-Tree-Modell* im Vergleich zum SVM Modell eine etwas höhere Genauigkeit aufweist.

Tabelle 5.5: Genauigkeit der Validierung und Ergebnisse der nicht trainierten Testdaten der zwei untersuchten Klassifikationsmodelle.

Bagged Tree		SVM	
Validierung	Test	Validierung	Test
79,3 %	79,8 %	79,2 %	77,4 %

Die Abbildung 5.11 zeigt die Klassifikationsleistung des *Bagged-Tree-Modells* auf den Testdaten. Die dargestellten wahren Klassen entsprechen den tatsächlichen, korrekt zugewiesenen Druckkraftkategorien. Dabei steht die Klasse 1 für eine niedrige, Klasse 2 für mittlere und die Klasse 3 für eine hohe Druckkraft. Besonders die Unterscheidung zwischen niedriger und hoher Druckkraft gelingt dem Modell mit einer Genauigkeit von über 80 %. Die Vorhersagegenauigkeit für die mittlere Druckkraft (Klasse 2) liegt etwas darunter, bleibt jedoch auf einem insgesamt zufriedenstellenden Niveau. In Summe zeigt das Modell eine robuste und präzise Klassifikationsleistung über alle Klassen hinweg.

Wahre Klassen	1	82.4%	13.5%	2.9%
	2	14.3%	72.8%	14.7%
	3	3.3%	13.8%	82.4%
PPV		82.4%	72.8%	82.4%
FDR		17.6%	27.2%	17.6%
		1	2	3
		Vorhersagte Klassen		

Abbildung 5.11: Die Ergebnisse der Konfusionsmatrix des Bagged-Tree-Modells zur Vorhersage der Kraftstufe. Dabei ist PPV (e. Positive Predictive Value) der positive Vorhersagewert und FDR (e. False Discovery Rate) die Falsch-Entdeckungs-Rate, die angibt, wie viele der als positiv klassifizierten Ergebnisse tatsächlich falsch sind.

Zur Ermittlung des Kraftniveaus wurde auf die Anwendung des Klassifikationsmodells zurückgegriffen. Dies ist ein signifikanter Aspekt für die Prognose der Federkonstante. Im Vorfeld der Regressionsmodellierung zur Vorhersage der nichtlinearen Federkonstante wurde eine umfassende Analyse der Steifigkeitseigenschaften sowie der maßgeblichen Einflussgrößen durchgeführt. Ziel dieser Analyse war die Identifikation der relevanten Parameter, die die Variation der nichtlinearen Federkonstanten wesentlich beeinflussen. Basierend auf den auf Zellebene erhobenen experimentellen Daten konnten die jeweiligen Kennwerte für verschiedene Kraftstufen und Randbedingungen bestimmt werden. Diese Steifigkeitwerte werden als c_1 , c_2 und c_3 bezeichnet. Die Abbildung 5.12 veranschaulicht exemplarisch den Verlauf der Größe c_2 in Abhängigkeit von der Anzahl der Lade-/Entladezyklen bei Temperaturen von 25 °C und 45 °C sowie dessen Variation in Relation zum Ladezustand (State of Charge, SoC).

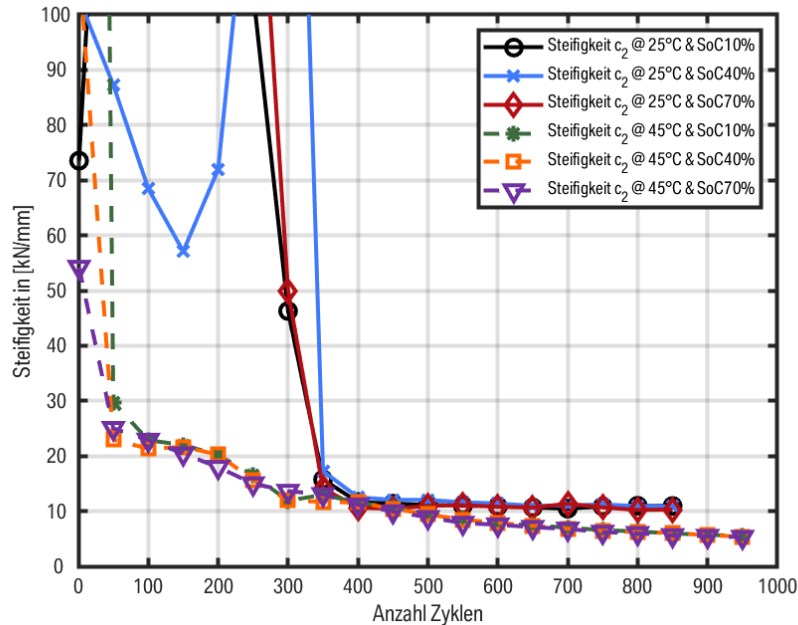


Abbildung 5.12: Verlauf der ausgerechneten Federkonstante unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich Temperatur und SoC.

Die Analyse der Steifigkeitswerte verdeutlicht, dass insbesondere die auf Zellebene wirkende äußere Druckkraft einen maßgeblichen Einfluss auf die Steifigkeitseigenschaften und deren Veränderung im Verlauf der Alterung hat. Da diese physikalische Größe in den auf Modulebene vorliegenden Daten jedoch nicht direkt erfasst wird, musste sie vor der eigentlichen Modellierung definiert werden. Hierzu wurde ein Klassifikationsansatz aus dem Bereich des maschinellen Lernens gewählt, bei dem Modelle charakteristische Merkmale wie SoH, elektrische Widerstände und Temperatur nutzen, um die nicht direkt messbare Druckkraft in drei diskrete Klassen (niedrig, mittel, hoch) einzuordnen. Die Wahl eines Klassifikationsverfahrens ist dabei insofern sinnvoll, als es sich bei der Druckkraft um eine qualitativ abgestufte, latente Variable handelt, deren Einfluss auf die Steifigkeit zwar signifikant, deren direkte Messung auf Modulebene im Betrieb jedoch nicht möglich ist. Durch diese Vorverarbeitung konnte eine strukturierte Eingangsgröße geschaffen werden, die als Grundlage für die anschließende Regressionsmodellierung diene.

Im weiteren Verlauf der Analyse zeigte sich, dass die Steifigkeitskomponente unter allen untersuchten Bedingungen mit zunehmender Zyklusanzahl kontinuierlich abnimmt, bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Der Ladezustand hat dabei nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf von, sofern die Temperatur konstant bleibt, was auf eine untergeordnete Rolle des SoC bei der Veränderung der Steifigkeit schließen lässt. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurden die relevanten Eingangsgrößen für das Regressionsmodell gemäß Gleichung 5.7 festgelegt werden. Die Analyse verdeutlicht, dass die nichtlineare Steifigkeit maßgeblich durch den SoH, die Temperatur sowie den äußeren Druck beeinflusst wird. Der SoC hingegen wirkt sich nur in geringem Maße aus. Die Steifigkeit c kann somit als Funktion der drei dominanten Einflussgrößen beschrieben werden:

$$c = f(\text{SoH}, T, F)$$

5.7

wobei die aufgebrachte Kraft repräsentiert die verschiedenen Belastungsstufen (2 kN, 5 kN und 10 kN).

Das entwickelte mechanische Modell zur Beschreibung der Swelling-Kraft basiert auf einer nichtlinearen Federkonstante und wurde durch die Kombination eines Klassifikations- sowie eines Regressionsmodells realisiert. In Abbildung 5.13 wird eine schematische Darstellung des vollständigen mechanischen Modells präsentiert, welches für die Ermittlung der Swelling-Kraft des Moduls herangezogen wird. Die zugrunde liegenden Ausdehnungslängen wurden dabei mittels zellbasierter Vorhersagemodelle prognostiziert. Die finale Berechnungsformel für die Swelling-Kraft gründet auf der Kraft des jeweils vorangegangenen Messpunkts, der zugehörigen Federkonstanten sowie der prädictierten Ausdehnungslänge.

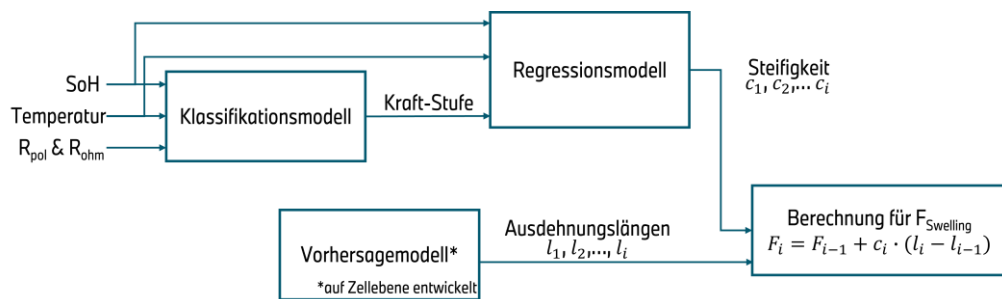


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung des mechanischen Modells, welches auf nicht linearen Federkonstanten basiert, um die Swelling-Kraft auf Modulebene zu prognostizieren.

Auf Basis der beiden entwickelten mechanischen Modelle, die sich in der Herleitung der Federkonstante unterscheiden, wird im nächsten Schritt untersucht, inwieweit die berechnete Swelling-Kräfte mit den experimentell gemessenen Kräften im Modul übereinstimmen.

5.3 Validierung des Vorhersagemodells auf Modulebene

Im vorangegangenen Abschnitt wurde ein mechanisches Modell zur Berechnung der Swelling-Kraft auf Modulebene entwickelt. Die auf Zellebene prognostizierten Ausdehnungslängen wurden unter Berücksichtigung elektrochemischer Parameter wie SoH, SoC und EIS-Widerstände modelliert. Die vorliegenden Ausdehnungen wurden in ein federbasiertes System übertragen, welches die mechanische Interaktion der Zellen innerhalb des Moduls beschreibt. In diesem Kontext wurden zwei Modellvarianten – mit statischer und dynamischer Federkonstante – untersucht.

In diesem Kapitel wird die Vorhersagekraft des entwickelten Modells überprüft. Ziel ist es, zu evaluieren, inwieweit die modellbasierten Berechnungen mit den real gemessenen Kräften im Modul übereinstimmen. Hierzu werden die mithilfe des mechanischen Modells berechneten Swelling-Kräfte mit den experimentellen Daten aus der im Modul integrierten Kraftmessdose

verglichen. Der Validierungsprozess ist in zwei Schritte unterteilt. Zunächst erfolgt die Validierung für einen begrenzten Zyklusbereich, der bis zu 850 Zyklen umfasst. Ab etwa 850 Zyklen wurde ein verändertes Verhalten festgestellt: Während die Widerstände und der SoH nicht mehr monoton abnahmen oder sogar leicht anstiegen (vgl. Abbildung 4.37), nahmen die gemessenen Kräfte weiterhin zu (vgl. Abbildung 4.43). Dieses Verhalten konnte auf Zellebene nicht nachvollzogen werden und war folglich im Modell für die Vorhersage der Ausdehnungslänge nicht berücksichtigt. Daher zeigte das Modell im zweiten Validierungsschritt Abweichungen, insbesondere im Hinblick auf die unvorhergesehenen Alterungseffekte, auf die es nicht trainiert war.

Zur Bestimmung der Kraft auf Modulebene wurden die einzelnen Ausdehnungslängen summiert und mit der Gesamtfederkonstante des Moduls multipliziert, wie in Gleichung 5.3 dargestellt. Die Gesamtfederkonstante des Moduls ergibt sich aus den in Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 bestimmten Federkonstanten der einzelnen Zellen und wird für die dynamische Federkonstante wie folgt berechnet:

$$c_{ges,NLF} = \frac{1}{\sum_{n=1}^{18} \frac{1}{c_n}}. \quad 5.8$$

Die dynamische Federkonstante variiert über die Lebensdauer und ist nicht für alle Zellen gleich. Im Gegensatz dazu wurde für die statische Federkonstante angenommen, dass sie über die gesamte Lebensdauer des Moduls konstant bleibt. Dementsprechend ergibt sich die statische Gesamtfederkonstante aus

$$c_{ges,SF} = \frac{1}{\sum_{n=1}^{18} \frac{1}{c_n}} = \frac{c}{18}. \quad 5.9$$

Die Abbildung 5.14 a), b) und c) zeigen den Verlauf der gemessenen und vorhergesagten Kraft, welcher mittels statischer Federkonstante bestimmt wurde, über die Anzahl der Zyklen, bis 850 Zyklen, für verschiedene Ladezustände von 10 %, 40 % und 70 % SoC. Die gemessenen Kräfte sind in Orange dargestellt, während die vorhergesagten Kräfte in Blau visualisiert sind.

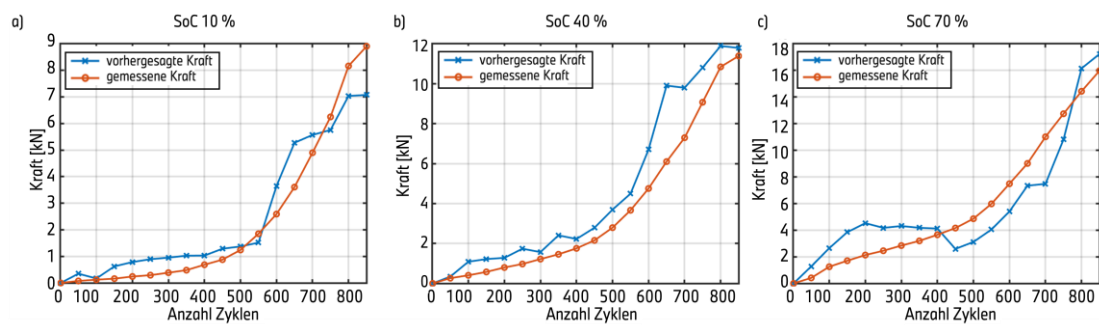


Abbildung 5.14: Vergleich zwischen gemessener und vorhergesagter Kraft, mittels statischer Federkonstante, in Abhängigkeit der Zyklenanzahl für verschiedene Ladezustände a) SoC 10 %, b) SoC 40 % und c) SoC 70 %.

Bei der Analyse der drei Diagramme in Abbildung 5.14 wird ein allgemeiner Trend erkennbar: die Kraft nimmt mit zunehmender Anzahl der Zyklen zu, wobei die Steigung mit höherem SoC-Wert zunimmt. Bei SoC 10 % (a) verläuft der Kraftanstieg vergleichsweise moderat, während bei einem SoC von 70 % (c) ein deutlich steilerer Anstieg zu beobachten ist. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass der Ladezustand einen maßgeblichen Einfluss auf die mechanische Beanspruchung und das Materialverhalten ausübt.

Ein Vergleich zwischen gemessener und vorhergesagter Kraft zeigt, dass die vorhergesagte tendenziell höher liegt als die gemessene, insbesondere bei höheren Zyklenzahlen. Dies kann auf Modellunsicherheiten oder systematische Abweichungen im Prognosemodell zurückzuführen sein. Während die Vorhersagen die allgemeinen Trends gut erfassen, bestehen in bestimmten Bereichen Abweichungen, insbesondere bei SOC 70 %, wo zwischen 400 und 700 Zyklen eine Unterschätzung der Kraft auftritt.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass das Vorhersagemodell die tatsächliche Kraftentwicklung in Abhängigkeit der Zyklen gut widerspiegelt, jedoch weitere Anpassungen erforderlich sein könnten, um eine präzisere Übereinstimmung, insbesondere bei höheren Ladezuständen, zu erreichen.

Zur genaueren Untersuchung der Übereinstimmung zwischen Messung und Modell wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Federkonstante der Zellen weder über die gesamte Lebensdauer konstant bleibt noch zwischen den Zellen eines Moduls identisch ist. Die Abbildung 5.15 zeigt den Verlauf der gemessenen sowie der mithilfe nichtlinearer Federkonstanten prognostizierten Kraft in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl für unterschiedliche Ladezustände (10 %, 40 % und 70 % SoC).

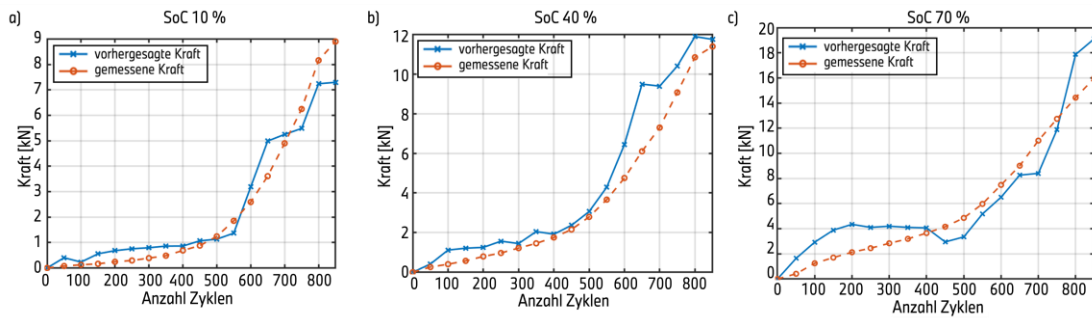


Abbildung 5.15: Vergleich zwischen gemessener und vorhergesagter Kraft, mittels nicht linearer Federkonstante, in Abhängigkeit der Zyklenanzahl für verschiedene Ladezustände: a) SoC 10 %, b) SoC 40 % und c) SoC 70 %.

Ein direkter Vergleich der beiden Abbildungen zeigt, dass die Vorhersagen mit der nichtlinearen Federkonstante (Abbildung 5.15) zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Modell und Messdaten führt. Insbesondere bei höheren Zyklenzahlen fallen die Abweichungen zwischen prognostizierter und gemessener Kraft geringer aus als in Abbildung 5.14. Bei einem SoC von 70 % zeigen die Ergebnisse eine ähnliche Tendenz. Das Modell mit konstanter Federkennlinie (Abbildung 5.14) tendiert im Bereich mittlerer Zyklenzahlen (ca. 400–700 Zyklen) zu einer systematischen Unterschätzung.

Auch bei niedrigeren SoC-Werten (10 % und 40 %) lässt sich eine Verbesserung erkennen: Die Berücksichtigung der nichtlinearen Federkonstante trägt zur realistischeren Abbildung des Kraftanstiegsverhaltens bei. Im Gegensatz zur statischen Federkonstante, die insbesondere bei höheren Kräften zu systematischen Abweichungen führt, verringert das nichtlineare Modell diese Abweichungen deutlich.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Federkonstanten auf die Modellgüte zu analysieren, wurden die Modelle numerisch mithilfe der R^2 - und RMSE-Berechnungen bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Numerische Ergebnisse der Modellgüte bis 850 Zyklen für unterschiedliche Federkonstanten.

	SoC 10 %		SoC 40 %		SoC 70 %	
	R^2	RMSE	R^2	RMSE	R^2	RMSE
SF	92,2 %	8,9 %	85,9 %	12,0 %	86,4 %	11,1 %
NLF	94,6 %	7,7 %	89,9 %	10,2 %	86,8 %	10,9 %

Die Berechnungen zeigen, dass das Modell mit der nichtlinearen Federkonstante (NLF) durchweg eine höhere R^2 -Genauigkeit und eine geringere RMSE aufweist als das Modell mit der statischen Federkonstante (SF). Besonders bei niedrigeren SoC-Werten (10 % und 40 %) führt die nichtlineare Federkonstante zu einer signifikanten Verbesserung der Modellgenauigkeit. Bei SoC 70 % sind die Unterschiede zwischen beiden Ansätzen zwar geringer, dennoch zeigt sich auch hier eine leichte Verbesserung durch das nichtlineare Modell. Es ist zu beachten, dass bei der RMSE-

Berechnung die vorhergesagte Kraft auf die maximal gemessene Kraft bezogen wurde, um prozentuale Fehler zu bestimmen.

Insgesamt verdeutlichen die Ergebnisse, dass die Einführung einer nichtlinearen Federkonstante das Vorhersagemodell verbessert. Die verbleibenden kleineren Abweichungen könnten durch weitere Modellverfeinerungen oder eine genauere Berücksichtigung materialabhängiger Einflüsse weiter minimiert werden.

Wie bereits dargelegt, wurde die Analyse in zwei Schritten durchgeführt: zunächst bis 850 Zyklen und anschließend bis zum EoL. In den Abbildung 5.16 (statische Federkonstante) und Abbildung 5.17 (nicht lineare Federkonstante) wurden dieselben Vorhersagemodelle wie in den Abbildung 5.14 und Abbildung 5.15 verwendet. Im Unterschied zu diesen beschränkt sich die Analyse hier jedoch nicht auf 850 Zyklen, sondern erstreckt sich bis über 1000 Zyklen hinaus. Der Bereich bis 850 Zyklen ist dabei identisch zu den zuvor betrachteten Abbildungen. Die erweiterte Darstellung erlaubt eine vertiefte Untersuchung des Modellverhaltens unter fortschreitender zyklischer Belastung – insbesondere im Hinblick auf mögliche Abweichungen, die auf Zellebene nicht beobachtet wurden.

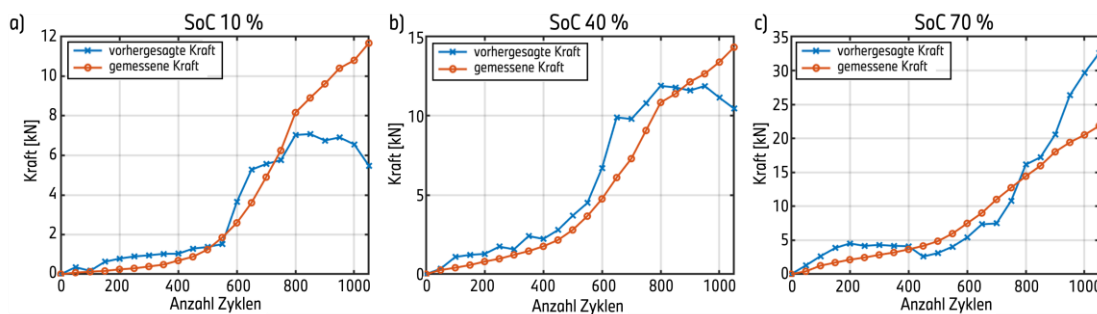


Abbildung 5.16: Vergleich zwischen gemessener und vorhergesagter Kraft, mittels statischer Federkonstante, in Abhängigkeit der Zyklenanzahl bis EoL für a) SoC 10 %, b) SoC 40 % und c) SoC 70 %.

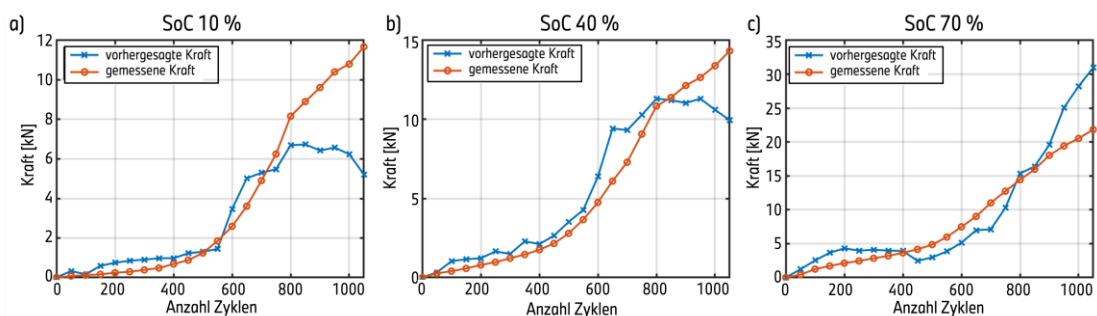


Abbildung 5.17: Vergleich zwischen gemessener und vorhergesagter Kraft, mittels nicht linearer Federkonstante, in Abhängigkeit der Zyklenanzahl bis EoL für a) SoC 10 %, b) SoC 40 % und c) SoC 70 %.

Ein Vergleich der Abbildung 5.16 und Abbildung 5.17 zeigt, dass die Abweichungen zwischen gemessener und vorhergesagter Kraft mit zunehmender Zykluszahl deutlich zunehmen. Während

im Bereich bis 850 Zyklen eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messdaten besteht, treten insbesondere bei einem SoC von 70 % im weiteren Verlauf signifikante Differenzen auf: Die vorhergesagte Kraft überschätzt zunehmend die real gemessenen Werte. Dies deutet darauf hin, dass nicht alle nichtlinearen Effekte, die bei fortschreitender Belastung auftreten, im Modell berücksichtigt wurden. Alternativ könnten solche Verläufe auf Zellebene nicht hinreichend erfasst worden sein und sind folglich nicht in die Modellbildung eingeflossen.

Zur quantitativen Bewertung der Modellgüte wurden ergänzend numerische Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst und bestätigen die visuell gewonnenen Erkenntnisse: Ab etwa 850 Zyklen verliert das Modell deutlich an Vorhersagegenauigkeit.

Tabelle 5.7: Numerische Ergebnisse der Modellgüte bis EoL für unterschiedliche Federkonstanten.

	SoC 10 %		SoC 40 %		SoC 70 %	
	R ²	RMSE	R ²	RMSE	R ²	RMSE
SF	76,5 %	28,2 %	89,8 %	13,2 %	71,5 %	11,5 %
NLF	73,4 %	31,6 %	90,1 %	12,7 %	78,3 %	10,6 %

Insgesamt zeigt die erweiterte Analyse, dass das Vorhersagemodell im Bereich geringer bis mittlerer Zyklenzahlen eine hohe Übereinstimmung mit den Messdaten aufweist. Mit zunehmender Zykluszahl – insbesondere ab etwa 850 Zyklen bis zum EoL – nimmt die Abweichung jedoch deutlich zu. Um realistischere Vorhersagen der Kraftentwicklung unter langfristiger Belastung zu ermöglichen, sind daher weitergehende Modellanpassungen erforderlich. Darüber hinaus verläuft der Kraftanstieg bei hohen Zyklenzahlen steiler, was auf zusätzliche Einflussfaktoren wie Materialermüdung oder andere zeitabhängige Prozesse hinweisen könnte, die im bestehenden Modell bislang nicht ausreichend berücksichtigt wurden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Dissertation untersucht das mechanische Alterungsphänomen des sogenannten Swellings von Lithium-Ionen-Zellen und dessen zerstörungsfreie Detektion. Swelling bezieht sich auf Volumenänderungen, die durch elektrochemische, thermische und mechanische Prozesse verursacht werden und sowohl reversibel als auch irreversibel sein können. Solche Veränderungen können die strukturelle Integrität von Zellmodulen beeinträchtigen und stehen in direktem Zusammenhang mit der Degradation elektrochemischer Kennwerte wie Kapazität und Innenwiderstand. Ziel der Arbeit war es, das Swelling-Verhalten systematisch zu analysieren und ein Verfahren zur quantitativen Vorhersage der mechanischen Kräfte auf Zell- und Modulebene zu entwickeln.

Die Dissertation gliedert sich in drei zentrale Bereiche: die experimentelle Analyse auf Zellebene, die Untersuchung von Zellmodulen unter Betriebsbedingungen und die datengetriebene Modellierung des Swelling-Verhaltens. Auf Zellebene wurden spezifische Versuchsaufbauten entwickelt, die eine Messung der mechanischen Ausdehnung unter kontrollierten Bedingungen ermöglichen. Hierbei wurden insbesondere der Einfluss von Umgebungstemperatur, Ladezustand (SoC) und mechanischer Vorspannkraft untersucht. Verschiedene Alterungsszenarien (zyklisch, kalendarisch und gemischt) wurden getestet, um das Verhalten über die gesamte Lebensdauer abzubilden. Die verwendeten Messmethoden umfassten Dehnmessstreifen (DMS), elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und CT-Analysen.

Die Ergebnisse zeigten, dass Temperatur und mechanische Vorspannung einen signifikanten Einfluss auf die irreversible Ausdehnung der Zelle haben. Niedrige Umgebungstemperaturen reduzierten die reversible Expansion, während höhere Temperaturen die Degradation der Zellstruktur beschleunigten. Im Verlauf der Alterung wurde eine zunehmende Ausdehnung beobachtet, die mit steigender Zyklenzahl korrelierte. Ergänzend wurden Dauerrückläufermodule untersucht, um die Erkenntnisse aus den Einzelzellen unter realen Betriebsbedingungen zu validieren. Die Messungen an Modulen bestätigten die auf Zellebene beobachteten Zusammenhänge und ermöglichten eine Übertragung der Erkenntnisse auf Modulebene.

Auf Basis der umfangreichen experimentellen Daten wurde ein datengetriebenes Modell entwickelt, das die Swelling-Kraft anhand elektrochemischer und thermischer Messgrößen vorhersagen kann. Die Modellierung erfolgte zunächst auf Zellebene unter Verwendung von Methoden wie Gaussian Process Regression (GPR) und Support Vector Machines (SVM). Anschließend wurde ein mechanisches Modell entworfen, das auf Modulstrukturen anwendbar ist. Dabei wurden sowohl statische als auch nichtlineare Federkonstanten berücksichtigt, um die Kräfte realitätsnah abzubilden. Die Validierung des Modells erfolgte durch den Vergleich mit real gemessenen Kräften mittels integrierter Kraftmessdose.

Die Ergebnisse der Modellierung zeigten eine gute Übereinstimmung zwischen den vorhergesagten und den gemessenen Kräften, insbesondere bei Ladezuständen von 10 % und 40 %. Bei höheren Ladezuständen (z. B. 70 %) traten stärkere Abweichungen auf, was auf komplexe Relaxations- und Diffusionsprozesse innerhalb der Zellstruktur hinweist, die nicht vollständig linear modelliert werden konnten. Die Druckmessfolien lieferten ergänzende Informationen über die

inhomogene Kraftverteilung innerhalb der Module, konnten jedoch zur direkten Quantifizierung der Swelling-Kraft nur begrenzt herangezogen werden.

Zusammenfassend zeigt die Arbeit, dass das Swelling-Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen sowohl experimentell als auch rechnerisch präzise erfasst werden kann. Die Kombination aus zerstörungsfreier Messtechnik und datenbasierter Modellierung ermöglicht eine verlässliche Prognose der mechanischen Belastungen in Zellmodulen im Betrieb. Diese Methodik bietet einen vielversprechenden Ansatz zur Überwachung der Alterung. Darüber hinaus leistet die Dissertation einen Beitrag zur grundlegenden wissenschaftlichen Beschreibung des mechanischen Alterungsverhaltens elektrochemischer Energiespeicher und eröffnet neue Wege für prädiktive Diagnosestrategien.

Die gewonnenen Erkenntnisse und entwickelten Methoden bieten zahlreiche Ansatzpunkte für weiterführende Forschungsarbeiten sowie praxisorientierte Anwendungen. Ein wesentlicher nächster Schritt besteht in der Weiterentwicklung des datengetriebenen Vorhersagemodells. Während die bisherige Modellierung auf spezifische Ladezustände (SoC 10 %, 40 % und 70 %) beschränkt war, sollte eine breitere Abdeckung des gesamten Ladezustandsbereichs angestrebt werden. Dies würde die Anwendbarkeit des Modells unter realen Betriebsbedingungen verbessern und eine robustere Bewertung des Zellzustands über die Lebensdauer hinweg ermöglichen. Zudem könnten zusätzliche Einflussgrößen, wie lokale Temperaturverteilungen oder Gasungsprozesse, in das Modell integriert werden, um nichtlineare Effekte zuverlässiger abzubilden.

Ein vielversprechender Anwendungsbereich liegt in der Integration des Vorhersagemodells in bestehende oder künftige Batteriemanagementsysteme (BMS). Die Möglichkeit, mechanische Belastungszustände rein auf Basis elektrochemischer und thermischer Messwerte zu prognostizieren, bietet einen entscheidenden Vorteil für die Betriebssicherheit und Zustandsdiagnose von Lithium-Ionen-Batterien.

Zur finalen Validierung der entwickelten Methodik ist eine Übertragung auf reale Betriebsumgebungen erforderlich. Während die vorliegenden Ergebnisse auf Labortests basieren, sollte künftig ein Fokus auf Langzeittests im Feldbetrieb gelegt werden, etwa in Form von Flottenversuchen oder durch gezielte Untersuchung von Dauerrückläufermodulen. Solche praxisnahen Validierungen würden zusätzliche Erkenntnisse über bislang unberücksichtigte Einflussfaktoren ermöglichen und zur weiteren Optimierung der Prognosemodelle beitragen.

Abschließend ist hervorzuheben, dass die vorgestellte Methodik das Potenzial besitzt, den experimentellen Aufwand in der Zell- und Modulentwicklung deutlich zu reduzieren. Durch die gezielte Nutzung bereits vorhandener EIS-Daten zur indirekten Bestimmung mechanischer Kennwerte lassen sich Entwicklungszeiten verkürzen und sicherheitskritische Zustände frühzeitig erkennen. Die Verknüpfung mechanischer und elektrochemischer Diagnostik eröffnet neue Perspektiven für eine proaktive, datenbasierte Überwachung von Batteriesystemen im Betrieb.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Scrosati und J. Garche, „Lithium batteries: Status, prospects and future“, *Journal of Power Sources*, Bd. 195, Nr. 9, S. 2419–2430, Mai 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.
- [2] D. A. Ahrens, „Herausforderungen bei der Entwicklung der Elektromobilität in Deutschland“.
- [3] H. Huo, H. Cai, Q. Zhang, F. Liu, und K. He, „Life-cycle assessment of greenhouse gas and air emissions of electric vehicles: A comparison between China and the U.S.“, *Atmospheric Environment*, Bd. 108, S. 107–116, Mai 2015, doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.02.073.
- [4] T. Donato, F. Licci, A. D’Elia, G. Colangelo, D. Laforgia, und F. Ciancarelli, „Evaluation of emissions of CO₂ and air pollutants from electric vehicles in Italian cities“, *Applied Energy*, Bd. 157, S. 675–687, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.12.089.
- [5] F. Orsi, M. Muratori, M. Rocco, E. Colombo, und G. Rizzoni, „A multi-dimensional well-to-wheels analysis of passenger vehicles in different regions: Primary energy consumption, CO₂ emissions, and economic cost“, *Applied Energy*, Bd. 169, S. 197–209, Mai 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.02.039.
- [6] S. Ramachandran und U. Stimming, „Well to wheel analysis of low carbon alternatives for road traffic“, *Energy Environ. Sci.*, Bd. 8, Nr. 11, S. 3313–3324, 2015, doi: 10.1039/C5EE01512J.
- [7] P. Jochem, S. Babrowski, und W. Fichtner, „Assessing CO₂ emissions of electric vehicles in Germany in 2030“, *Transportation Research Part A: Policy and Practice*, Bd. 78, S. 68–83, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.tra.2015.05.007.
- [8] J. D. Kim und M. Rahimi, „Future energy loads for a large-scale adoption of electric vehicles in the city of Los Angeles: Impacts on greenhouse gas (GHG) emissions“, *Energy Policy*, Bd. 73, S. 620–630, Okt. 2014, doi: 10.1016/j.enpol.2014.06.004.
- [9] M. Sterner und I. Stadler, *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. doi: 10.1007/978-3-642-37380-0.
- [10] X. Han u. a., „A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle“, *eTransportation*, Bd. 1, S. 100005, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.etrans.2019.100005.
- [11] K. A. Vishnumurthy und K. H. Girish, „A comprehensive review of battery technology for E-mobility“, *Journal of the Indian Chemical Society*, Bd. 98, Nr. 10, S. 100173, Okt. 2021, doi: 10.1016/j.jics.2021.100173.
- [12] D. Sauerteig, S. Ivanov, H. Reinshagen, und A. Bund, „Reversible and irreversible dilation of lithium-ion battery electrodes investigated by in-situ dilatometry“, *Journal of Power Sources*, Bd. 342, S. 939–946, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.121.
- [13] J. Cannarella und C. B. Arnold, „State of health and charge measurements in lithium-ion batteries using mechanical stress“, *Journal of Power Sources*, Bd. 269, S. 7–14, Dez. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.003.
- [14] J. Cannarella und C. B. Arnold, „Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 245, S. 745–751, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.165.

- [15] T. Deich, M. Storch, K. Steiner, und A. Bund, „Effects of module stiffness and initial compression on lithium-ion cell aging“, *Journal of Power Sources*, Bd. 506, S. 230163, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230163.
- [16] 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“, *Journal of Power Sources*, Bd. 440, S. 227148, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227148.
- [17] V. Müller u. a., „Effects of Mechanical Compression on the Aging and the Expansion Behavior of Si/C-Composite|NMC811 in Different Lithium-Ion Battery Cell Formats“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 166, Nr. 15, S. A3796–A3805, 2019, doi: 10.1149/2.1121915jes.
- [18] D. Sauerteig, N. Hanselmann, A. Arzberger, H. Reinshagen, S. Ivanov, und A. Bund, „Electrochemical-mechanical coupled modeling and parameterization of swelling and ionic transport in lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 378, S. 235–247, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.12.044.
- [19] B. Stiaszny, J. C. Ziegler, E. E. Krauß, J. P. Schmidt, und E. Ivers-Tiffée, „Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn2O4–Li(Ni0.5Mn0.3Co0.2)O2/graphite lithium ion batteries. Part I: Cycle aging“, *Journal of Power Sources*, Bd. 251, S. 439–450, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.080.
- [20] J. B. Goodenough und Y. Kim, „Challenges for Rechargeable Li Batteries“, *Chem. Mater.*, Bd. 22, Nr. 3, S. 587–603, Feb. 2010, doi: 10.1021/cm901452z.
- [21] B. Scrosati, K. M. Abraham, W. A. van Schalkwijk, und J. Hassoun, *Lithium Batteries: Advanced Technologies and Applications*. John Wiley & Sons, 2013.
- [22] V. S. Bagotskii, A. M. Skundin, und Y. V. Volfkovich, *Electrochemical power sources: batteries, fuel cells, and supercapacitors*. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2014.
- [23] P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Rahmenbedingungen*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018. doi: 10.1007/978-3-658-21829-4.
- [24] H. Tschöke, Hrsg., *Die Elektrifizierung des Antriebsstrangs: Basiswissen*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015. doi: 10.1007/978-3-658-04644-6.
- [25] R. Korthauer, Hrsg., *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-30653-2.
- [26] J. P. Schmidt, „Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen“.
- [27] Rummich, Erich, *Energiespeicher: Grundlagen, Komponenten, Systeme und Anwendungen*, 2. Aufl. expert Verlag.
- [28] J. Becker, D. Beverungen, M. Winter, und S. Menne, Hrsg., *Umwidmung und Weiterverwendung von Traktionsbatterien: Szenarien, Dienstleistungen und Entscheidungsunterstützung*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019. doi: 10.1007/978-3-658-21021-2.
- [29] A. Jossen und W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 1. Auflage. 2006.
- [30] C. Julien, A. Mauger, A. Vijn, und K. Zaghib, *Lithium Batteries: Science and Technology*. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-19108-9.
- [31] M. Winter und J. O. Besenhard, „Wiederaufladbare Batterien“, *Chemie in unserer Zeit*, Bd. 33, Nr. 6, S. 320–332, Dez. 1999, doi: 10.1002/ciuz.19990330603.
- [32] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, und P. Novák, „Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“, *Adv. Mater.*, Bd. 10, Nr. 10, S. 725–763, Juli 1998, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.

- [33] D. Jena, „Graphene“, in *Encyclopedia of Nanotechnology*, B. Bhushan, Hrsg., Dordrecht: Springer Netherlands, 2016, S. 1346–1357. doi: 10.1007/978-94-017-9780-1_373.
- [34] M. Heß und P. Novák, „Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries“, *Electrochimica Acta*, Bd. 106, S. 149–158, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.05.056.
- [35] J. R. Dahn, R. Fong, und M. J. Spoon, „Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host“, *Phys. Rev. B*, Bd. 42, Nr. 10, S. 6424–6432, Okt. 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.42.6424.
- [36] J. M. Tarascon und M. Armand, „Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries“, *Nature*, Bd. 414, S. 359–67, Dez. 2001, doi: 10.1038/35104644.
- [37] 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“, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Bd. 421, Nr. 1–2, S. 79–88, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0022-0728(96)04832-2.
- [38] M. Yoshio, R. Brodd, und A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries*. 2009. doi: 10.1007/978-0-387-34445-4.
- [39] Z. Lu, D. D. MacNeil, und J. R. Dahn, „Layered Cathode Materials $\text{Li}[\text{NixLi}(1/3 - 2x/3)\text{Mn}(2/3 - x/3)]\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries“, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 4, Nr. 11, S. A191, Sep. 2001, doi: 10.1149/1.1407994.
- [40] B. Ammundsen und J. Paulsen, „Novel Lithium-Ion Cathode Materials Based on Layered Manganese Oxides“, *Advanced Materials*, Bd. 13, Nr. 12–13, S. 943–956, 2001, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200107\)13:12/13<943::AID-ADMA943>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200107)13:12/13<943::AID-ADMA943>3.0.CO;2-J).
- [41] T. Ohzuku, A. Ueda, und N. Yamamoto, „Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_1/3\text{Ti}_5/3]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 142, Nr. 5, S. 1431–1435, Mai 1995, doi: 10.1149/1.2048592.
- [42] W.-J. Zhang, „Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: A review“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 6, S. 2962–2970, März 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.113.
- [43] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, und J. B. Goodenough, „Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 144, Nr. 4, S. 1188–1194, Apr. 1997, doi: 10.1149/1.1837571.
- [44] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, und B. Ellis, „On the Stability of LiFePO_4 Olivine Cathodes under Various Conditions (Electrolyte Solutions, Temperatures)“.
- [45] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, und J. B. Goodenough, „ Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density“, Bd. 15, Nr. 6.
- [46] J. S. Weaving u. a., „Development of high energy density Li-ion batteries based on $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ “, *Journal of Power Sources*, 2001.
- [47] S.-H. Kang, W.-S. Yoon, K.-W. Nam, X.-Q. Yang, und D. P. Abraham, „Investigating the first-cycle irreversibility of lithium metal oxide cathodes for Li batteries“, *J Mater Sci*, Bd. 43, Nr. 14, S. 4701–4706, Juli 2008, doi: 10.1007/s10853-007-2355-6.
- [48] H. J. Bang, H. Joachin, H. Yang, K. Amine, und J. Prakash, „Contribution of the Structural Changes of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathodes on the Exothermic Reactions in Li-Ion Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*.
- [49] T. Ohzuku, M. Kitagawa, und T. Hirai, „Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell: III. X-Ray Diffractional Study on the Reduction of Spinel-Related Manganese Dioxide“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 137, Nr. 3, S. 769–775, März 1990, doi: 10.1149/1.2086552.

- [50] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi, und L. Liu, „A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 248, S. 91–100, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.052.
- [51] A. Klein, P. Axmann, und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Synergetic effects of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4\text{--LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ blend electrodes“, *Journal of Power Sources*, Bd. 309, S. 169–177, März 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.093.
- [52] M. M. Doeff, „Batteries: Overview of Battery Cathodes“.
- [53] W. Böhnstedt, „Separators“, in *Handbook of Battery Materials*, 1. Aufl., C. Daniel und J. O. Besenhard, Hrsg., Wiley, 2011, S. 285–340. doi: 10.1002/9783527637188.ch11.
- [54] P. Porion, Y. R. Dougassa, C. Tessier, L. El Ouatani, J. Jacquemin, und M. Anouti, „Comparative study on transport properties for LiFAP and LiPF₆ in alkyl-carbonates as electrolytes through conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements“, *Electrochimica Acta*, Bd. 114, S. 95–104, Dez. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.10.015.
- [55] G. E. Blomgren, „Electrolytes for advanced batteries“, 1999.
- [56] J. M. Tarascon, „New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the $\text{Li}^+/\text{xMn}_2\text{O}_4/\text{carbon}$ Li-ion cells“.
- [57] K. Xu, „Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries“, *Chem. Rev.*, Bd. 104, Nr. 10, S. 4303–4418, Okt. 2004, doi: 10.1021/cr030203g.
- [58] C. R. Yang, Y. Y. Wang, und C. C. Wan, „Composition analysis of the passive film on the carbon electrode of a lithium-ion battery with an EC-based electrolyte“, *Journal of Power Sources*, Bd. 72, Nr. 1, S. 66–70, März 1998, doi: 10.1016/S0378-7753(97)02655-4.
- [59] S. S. Zhang, „A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 164, Nr. 1, S. 351–364, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065.
- [60] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, und U. Heider, „On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries“, *Electrochimica Acta*, Bd. 47, Nr. 9, S. 1423–1439, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00858-1.
- [61] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, und H. A. Gasteiger, „Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 163, Nr. 7, S. A1373–A1387, 2016, doi: 10.1149/2.1141607jes.
- [62] B. Rieger, S. Schlueter, S. V. Erhard, J. Schmalz, G. Reinhart, und A. Jossen, „Multi-scale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery“, *Journal of Energy Storage*, Bd. 6, S. 213–221, Mai 2016, doi: 10.1016/j.est.2016.01.006.
- [63] C. R. Birkel, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, und D. A. Howey, „Degradation diagnostics for lithium ion cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 341, S. 373–386, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [64] E. Laakso u. a., „Aging mechanisms of NMC811/Si-Graphite Li-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 599, S. 234159, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.234159.
- [65] J. Guo u. a., „Unravelling and quantifying the aging processes of commercial $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2/\text{graphite}$ lithium-ion batteries under constant current cycling“, *J. Mater. Chem. A*, Bd. 11, Nr. 1, S. 41–52, 2023, doi: 10.1039/D2TA05960F.
- [66] J. R. Dahn, „Phase diagram of Li_xC_6 “, *Phys. Rev. B*, Bd. 44, Nr. 17, S. 9170–9177, Nov. 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.44.9170.
- [67] A. J. Louli, J. Li, S. Trussler, C. R. Fell, und J. R. Dahn, „Volume, Pressure and Thickness Evolution of Li-Ion Pouch Cells with Silicon-Composite Negative

- Electrodes“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 164, Nr. 12, S. A2689–A2696, 2017, doi: 10.1149/2.1691712jes.
- [68] N. Zhang und H. Tang, „Dissecting anode swelling in commercial lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 218, S. 52–55, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.071.
- [69] X. H. Liu u. a., „In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon“, *Nature Nanotech.*, Bd. 7, Nr. 11, S. 749–756, Nov. 2012, doi: 10.1038/nnano.2012.170.
- [70] B. Bitzer und A. Gruhle, „A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness“, *Journal of Power Sources*, Bd. 262, S. 297–302, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.142.
- [71] O. Dolotko, A. Senyshyn, M. J. Mühlbauer, K. Nikolowski, und H. Ehrenberg, „Understanding structural changes in NMC Li-ion cells by in situ neutron diffraction“, *Journal of Power Sources*, Bd. 255, S. 197–203, Juni 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.010.
- [72] L. De Biasi, A. O. Kondrakov, H. Geßwein, T. Brezesinski, P. Hartmann, und J. Janek, „Between Scylla and Charybdis: Balancing Among Structural Stability and Energy Density of Layered NCM Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries“, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 121, Nr. 47, S. 26163–26171, Nov. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06363.
- [73] W.-S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen, und X.-Q. Yang, „A comparative study on structural changes of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ during first charge using in situ XRD“, *Electrochemistry Communications*, Bd. 8, Nr. 8, S. 1257–1262, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.elecom.2006.06.005.
- [74] M. Nagayama, K. Ariyoshi, Y. Yamamoto, und T. Ohzuku, „Characterization of Lithium Insertion Electrodes by Precision Dilatometer: Area-Specific Deformation of Single Electrode“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 161, Nr. 9, S. A1388–A1393, 2014, doi: 10.1149/2.0981409jes.
- [75] K. Kumai, H. Miyashiro, Y. Kobayashi, K. Takei, und R. Ishikawa, „Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell“, *Journal of Power Sources*, Bd. 81–82, S. 715–719, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(98)00234-1.
- [76] 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“, *Carbon*, Bd. 105, S. 52–76, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.
- [77] L. Xing u. a., „Theoretical Investigations on Oxidative Stability of Solvents and Oxidative Decomposition Mechanism of Ethylene Carbonate for Lithium Ion Battery Use“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 113, Nr. 52, S. 16596–16602, Dez. 2009, doi: 10.1021/jp9074064.
- [78] J. Vetter u. a., „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 147, Nr. 1–2, S. 269–281, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [79] K. Onda, T. Ohshima, M. Nakayama, K. Fukuda, und T. Araki, „Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles“, *Journal of Power Sources*, Bd. 158, Nr. 1, S. 535–542, Juli 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.08.049.
- [80] K.-Y. Oh und B. I. Epureanu, „A novel thermal swelling model for a rechargeable lithium-ion battery cell“, *Journal of Power Sources*, Bd. 303, S. 86–96, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.085.
- [81] K. Mukai, Y. Kishida, H. Nozaki, und K. Dohmae, „Thermal expansion in lithium manganese oxide spinels $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ with $0 \leq x \leq 1/3$ “, *Journal of Power Sources*, Bd. 224, S. 230–235, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.107.

- [82] S. Komaba, A. Ogata, T. Shimizu, und S. Ikemoto, „High temperature X-ray diffractive study of spinel-type lithium manganese oxides“, *Solid State Ionics*, Bd. 179, Nr. 27–32, S. 1783–1787, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.ssi.2008.01.033.
- [83] D. Aurbach, „Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 89, Nr. 2, S. 206–218, Aug. 2000, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00431-6.
- [84] M. Klinsmann, D. Rosato, M. Kamlah, und R. M. McMeeking, „Modeling crack growth during Li insertion in storage particles using a fracture phase field approach“, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Bd. 92, S. 313–344, Juli 2016, doi: 10.1016/j.jmps.2016.04.004.
- [85] S. Gorse u. a., „An Explanation of the Ageing Mechanism of Li-Ion Batteries by Metallographic and Material Analysis“, *Practical Metallography*, Bd. 51, Nr. 12, S. 829–848, Dez. 2014, doi: 10.3139/147.110325.
- [86] K. Xu, „Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond“, *Chem. Rev.*, Bd. 114, Nr. 23, S. 11503–11618, Dez. 2014, doi: 10.1021/cr500003w.
- [87] P. Jung-Ki, *Principles and Application of Lithium Secondary Batteries*. Wiley-VHC Verlag GmbH & Co.
- [88] G. Liu und W. Lu, „A Model of Concurrent Lithium Dendrite Growth, SEI Growth, SEI Penetration and Regrowth“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 164, Nr. 9, S. A1826–A1833, 2017, doi: 10.1149/2.0381709jes.
- [89] R. Deshpande, M. Verbrugge, Y.-T. Cheng, J. Wang, und P. Liu, „Battery Cycle Life Prediction with Coupled Chemical Degradation and Fatigue Mechanics“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 159, Nr. 10, S. A1730–A1738, 2012, doi: 10.1149/2.049210jes.
- [90] P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, und A. F. Hollenkamp, „High Lithium Metal Cycling Efficiency in a Room-Temperature Ionic Liquid“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Bd. 7, Nr. 5, S. A97, 2004, doi: 10.1149/1.1664051.
- [91] M. S. Park, S. B. Ma, D. J. Lee, D. Im, S.-G. Doo, und O. Yamamoto, „A Highly Reversible Lithium Metal Anode“, *Sci Rep*, Bd. 4, Nr. 1, S. 3815, Jan. 2014, doi: 10.1038/srep03815.
- [92] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study“, *Journal of Power Sources*, Bd. 262, S. 129–135, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.
- [93] S. F. Schuster u. a., „Nonlinear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions“, *Journal of Energy Storage*, Bd. 1, S. 44–53, Juni 2015, doi: 10.1016/j.est.2015.05.003.
- [94] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier, und W. G. Bessler, „Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior“, *Journal of Power Sources*, Bd. 252, S. 305–316, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.022.
- [95] 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“, *Journal of Power Sources*, Bd. 274, S. 432–439, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.135.
- [96] J. Fan und S. Tan, „Studies on Charging Lithium-Ion Cells at Low Temperatures“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 30, Nr. 4.
- [97] D. Aurbach, „A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions“, *Solid State Ionics*, Bd. 148, Nr. 3–4, S. 405–416, Juni 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00080-2.
- [98] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapique, und S. Raël, „Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by

- electrochemical modelling“, *Journal of Power Sources*, Bd. 245, S. 208–216, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.130.
- [99] J. C. Burns, D. A. Stevens, und J. R. Dahn, „In-Situ Detection of Lithium Plating Using High Precision Coulometry“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 162, Nr. 6, S. A959–A964, 2015, doi: 10.1149/2.0621506jes.
- [100] T. Waldmann, M. Kasper, und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Optimization of Charging Strategy by Prevention of Lithium Deposition on Anodes in high-energy Lithium-ion Batteries – Electrochemical Experiments“, *Electrochimica Acta*, Bd. 178, S. 525–532, Okt. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.08.056.
- [101] C. Von Lüdgers u. a., „Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction“, *Journal of Power Sources*, Bd. 342, S. 17–23, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.032.
- [102] M. Petzl, M. Kasper, und M. A. Danzer, „Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study“, *Journal of Power Sources*, Bd. 275, S. 799–807, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.065.
- [103] C. von Lüdgers, „Experimentelle und simulative Untersuchung von Lithium-Plating und Lithium-Stripping in Lithium-Ionen-Zellen“, Technische Universität München, 2019. Zugriffen: 26. Januar 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://mediatum.ub.tum.de/?id=1483423>
- [104] Z. Zhang u. a., „Cathode-Electrolyte Interphase in Lithium Batteries Revealed by Cryogenic Electron Microscopy“, *Matter*, Bd. 4, Nr. 1, S. 302–312, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.matt.2020.10.021.
- [105] H. Adenusi, G. A. Chass, S. Passerini, K. V. Tian, und G. Chen, „Lithium Batteries and the Solid Electrolyte Interphase (SEI)—Progress and Outlook“, *Advanced Energy Materials*, Bd. 13, Nr. 10, S. 2203307, März 2023, doi: 10.1002/aenm.202203307.
- [106] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, und T. Ohzuku, „Crystal and electronic structures of superstructural $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)“, *Journal of Power Sources*, Bd. 119–121, S. 644–648, Juni 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00194-0.
- [107] W. H. Woodford, W. C. Carter, und Y.-M. Chiang, „Design criteria for electrochemical shock resistant battery electrodes“, *Energy Environ. Sci.*, Bd. 5, Nr. 7, S. 8014, 2012, doi: 10.1039/c2ee21874g.
- [108] J. N. Reimers und J. R. Dahn, „Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 “, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 139, Nr. 8, S. 2091–2097, Aug. 1992, doi: 10.1149/1.2221184.
- [109] Y. Itou und Y. Ukyo, „Performance of LiNiCoO_2 materials for advanced lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 146, Nr. 1–2, S. 39–44, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.091.
- [110] A. Kampker, *Elektromobilproduktion*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. doi: 10.1007/978-3-642-42022-1.
- [111] J. K. Kim, A. Saito, und K. Kim, „Jelly-roll type electrode assembly, lithium secondary battery having the same, and method for manufacturing the same“ [Online]. Verfügbar unter: <https://patents.google.com/patent/US20060073380A1/en>
- [112] T. Röth u. a., „Entwicklung von elektrofahrzeugspezifischen Systemen“, in *Elektromobilität*, A. Kampker, D. Vallée, und A. Schnettler, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018, S. 279–386. doi: 10.1007/978-3-662-53137-2_6.
- [113] 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“, *Sustainability*, Bd. 12, Nr. 2, S. 557, Jan. 2020, doi: 10.3390/su12020557.
- [114] J. Zhu, W. Li, T. Wierzbicki, Y. Xia, und J. Harding, „Deformation and failure of lithium-ion batteries treated as a discrete layered structure“, *International Journal of Plasticity*, Bd. 121, S. 293–311, Okt. 2019, doi: 10.1016/j.ijplas.2019.06.011.
- [115] E. Sahraei, M. Kahn, J. Meier, und T. Wierzbicki, „Modelling of Cracks Developed in Lithium-ion Cells under Mechanical Loading“.
- [116] R. Carter, E. J. Klein, R. W. Atkinson, und C. T. Love, „Mechanical collapse as primary degradation mode in mandrel-free 18650 Li-ion cells operated at 0 °C“, *Journal of Power Sources*, Bd. 437, S. 226820, Okt. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226820.
- [117] A. Pfrang u. a., „Geometrical Inhomogeneities as Cause of Mechanical Failure in Commercial 18650 Lithium Ion Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 166, Nr. 15, S. A3745–A3752, 2019, doi: 10.1149/2.0551914jes.
- [118] C. Chen, Y. Wei, Z. Zhao, Y. Zou, und D. Luo, „Investigation of the swelling failure of lithium-ion battery packs at low temperatures using 2D/3D X-ray computed tomography“, *Electrochimica Acta*, Bd. 305, S. 65–71, Mai 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.03.038.
- [119] P. Berg u. a., „Durability of lithium-ion 18650 cells under random vibration load with respect to the inner cell design“, *Journal of Energy Storage*, Bd. 31, S. 101499, Okt. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101499.
- [120] A. M. Boyce u. a., „Cracking predictions of lithium-ion battery electrodes by X-ray computed tomography and modelling“, *Journal of Power Sources*, Bd. 526, S. 231119, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231119.
- [121] J. Le Houx und D. Kramer, „X-ray tomography for lithium ion battery electrode characterisation — A review“, *Energy Reports*, Bd. 7, S. 9–14, Mai 2021, doi: 10.1016/j.egy.2021.02.063.
- [122] W. Li, K. R. Crompton, C. Hacker, und J. K. Ostanek, „Comparison of Current Interrupt Device and Vent Design for 18650 Format Lithium-ion Battery Caps“, *Journal of Energy Storage*, Bd. 32, S. 101890, Dez. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101890.
- [123] Y. Zhao, F. B. Spingler, Y. Patel, G. J. Offer, und A. Jossen, „Localized Swelling Inhomogeneity Detection in Lithium Ion Cells Using Multi-Dimensional Laser Scanning“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 166, Nr. 2, S. A27–A34, 2019, doi: 10.1149/2.0011902jes.
- [124] A. Adam, J. Wandt, E. Knobbe, G. Bauer, und A. Kwade, „Fast-Charging of Automotive Lithium-Ion Cells: In-Situ Lithium-Plating Detection and Comparison of Different Cell Designs“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 167, Nr. 13, S. 130503, Sep. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abb564.
- [125] A. Aufschläger, S. Kücher, L. Kraft, F. Spingler, P. Niehoff, und A. Jossen, „High precision measurement of reversible swelling and electrochemical performance of flexibly compressed 5 Ah NMC622/graphite lithium-ion pouch cells“, *Journal of Energy Storage*, Bd. 59, S. 106483, März 2023, doi: 10.1016/j.est.2022.106483.
- [126] 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“, *Journal of Energy Storage*, Bd. 28, S. 101192, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101192.
- [127] O. Von Kessel, A. Avdyli, D. Vrankovic, und K. P. Birke, „Swelling, pressure evolution and aging in high-silicon/ graphite composite lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 610, S. 234582, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.234582.
- [128] 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“, *Journal of Power Sources*, Bd. 385, S. 18–26, Mai 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.020.
- [129] Y. Li, C. Wei, Y. Sheng, F. Jiao, und K. Wu, „Swelling Force in Lithium-Ion Power Batteries“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 59, Nr. 27, S. 12313–12318, Juli 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c01035.
- [130] W. Nam, J.-Y. Kim, und K.-Y. Oh, „The characterization of dynamic behavior of Li-ion battery packs for enhanced design and states identification“, *Energy Conversion and Management*, Bd. 162, S. 264–275, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.02.022.
- [131] S.-K. Hong, B. I. Epureanu, und M. P. Castanier, „Parametric reduced-order models of battery pack vibration including structural variation and prestress effects“, *Journal of Power Sources*, Bd. 261, S. 101–111, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.008.
- [132] W.-J. Lai, M. Y. Ali, und J. Pan, „Mechanical behavior of representative volume elements of lithium-ion battery modules under various loading conditions“, *Journal of Power Sources*, Bd. 248, S. 789–808, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.128.
- [133] S. Mohan, Y. Kim, J. B. Siegel, N. A. Samad, und A. G. Stefanopoulou, „A Phenomenological Model of Bulk Force in a Li-Ion Battery Pack and Its Application to State of Charge Estimation“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 161, Nr. 14, S. A2222–A2231, 2014, doi: 10.1149/2.0841414jes.
- [134] K.-Y. Oh, B. I. Epureanu, J. B. Siegel, und A. G. Stefanopoulou, „Phenomenological force and swelling models for rechargeable lithium-ion battery cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 310, S. 118–129, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.103.
- [135] U. Tröltzsch, O. Kanoun, und H.-R. Tränkler, „Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy“, *Electrochimica Acta*, Bd. 51, Nr. 8–9, S. 1664–1672, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.148.
- [136] „Gamry Instruments, ed. EIS: Potentiostatic or Galvanostatic Mode?“ [Online]. Verfügbar unter: url: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/eis-potentiostatic-galva>
- [137] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, Ch. Wimmer, T. Soczka-Guth, und D. U. Sauer, „Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 12, S. 5334–5341, Juni 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.102.
- [138] U. Westerhof, K. Kurbach, F. Lienesch, und M. Kurrat, „Analysis of Lithium-Ion Battery Models Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy“, *Energy Technology*, Bd. 4, S. 1620–1630.
- [139] J. Huang, Z. Li, B. Y. Liaw, und J. Zhang, „Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations“, *Journal of Power Sources*, Bd. 309, S. 82–98, März 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.073.
- [140] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth, und D. U. Sauer, „Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 12, S. 5349–5356, Juni 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.071.
- [141] J. P. Schmidt, P. Berg, M. Schönleber, A. Weber, und E. Ivers-Tiffée, „The distribution of relaxation times as basis for generalized time-domain models for Li-ion batteries“,

- Journal of Power Sources*, Bd. 221, S. 70–77, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.100.
- [142] L. Wildfeuer, P. Gieler, und A. Karger, „Combining the Distribution of Relaxation Times from EIS and Time-Domain Data for Parameterizing Equivalent Circuit Models of Lithium-Ion Batteries“, *Batteries*, Bd. 7, Nr. 3, S. 52, Aug. 2021, doi: 10.3390/batteries7030052.
- [143] J. Tian, R. Xu, Y. Wang, und Z. Chen, „Capacity attenuation mechanism modeling and health assessment of lithium-ion batteries“, *Energy*, Bd. 221, S. 119682, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119682.
- [144] L.-H. Kang, D.-K. Kim, und J.-H. Han, „Estimation of dynamic structural displacements using fiber Bragg grating strain sensors“, *Journal of Sound and Vibration*, Bd. 305, S. 534–542, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jsv.2007.04.037.
- [145] D. Ștefănescu, *Strain gauges and Wheatstone bridges — Basic instrumentation and new applications for electrical measurement of non-electrical quantities*. 2011, S. 5. doi: 10.1109/SSD.2011.5767428.
- [146] E. Petursdottir, M. Kohlhuber, und H. Ehrenberg, „Influence from Mechanical Stress on State of Health of Large Prismatic Lithium-Ion-Cells under Various Temperatures“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 171, Nr. 7, S. 070510, Juli 2024, doi: 10.1149/1945-7111/ad5d1c.
- [147] V. J. Ovejas und A. Cuadras, „State of charge dependency of the overvoltage generated in commercial Li-ion cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 418, S. 176–185, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.046.
- [148] H. Xiao u. a., „State of Charge Effects on the Parameters of Electrochemical Impedance Spectroscopy Equivalent Circuit Model for Lithium Ion Batteries“, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, Bd. 474, Nr. 5, S. 052038, Apr. 2020, doi: 10.1088/1755-1315/474/5/052038.
- [149] D. Li, D. Yang, L. Li, L. Wang, und K. Wang, „Electrochemical Impedance Spectroscopy Based on the State of Health Estimation for Lithium-Ion Batteries“, *Energies*, Bd. 15, Nr. 18, S. 6665, Sep. 2022, doi: 10.3390/en15186665.
- [150] G. Zhang u. a., „Lithium plating on the anode for lithium-ion batteries during long-term low temperature cycling“, *Journal of Power Sources*, Bd. 484, S. 229312, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229312.
- [151] K. Kleiner, P. Jakes, S. Scharner, V. Liebau, und H. Ehrenberg, „Changes of the balancing between anode and cathode due to fatigue in commercial lithium-ion cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 317, S. 25–34, Juni 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.049.
- [152] S. Klein u. a., „Demonstrating Apparently Inconspicuous but Sensitive Impacts on the Rollover Failure of Lithium-Ion Batteries at a High Voltage“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Bd. 13, Nr. 48, S. 57241–57251, Dez. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c17408.
- [153] S. Solchenbach u. a., „Electrolyte motion induced salt inhomogeneity – a novel aging mechanism in large-format lithium-ion cells“, *Energy Environ. Sci.*, Bd. 17, Nr. 19, S. 7294–7317, Okt. 2024, doi: 10.1039/D4EE03211J.
- [154] P. P. Gargh, A. Sarkar, I. C. Nlebedim, und P. Shrotriya, „Lithium plating induced degradation during fast charging of batteries subjected to compressive loading“, *Journal of Energy Storage*, Bd. 84, S. 110701, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.110701.
- [155] K. Märker, C. Xu, und C. P. Grey, „Operando NMR of NMC811/Graphite Lithium-Ion Batteries: Structure, Dynamics, and Lithium Metal Deposition“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 142, Nr. 41, S. 17447–17456, Okt. 2020, doi: 10.1021/jacs.0c06727.
- [156] W. Schüle, „Die Gasgesetze von Boyle (Mariotte) und von Gay-Lussac und das vereinigte Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz“, in *Leitfaden der Technischen Wärmemechanik: Kurzes Lehrbuch der Mechanik der Gase und Dämpfe und der*

- mechanischen Wärmelehre*, W. Schüle, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer, 1925, S. 10–15. doi: 10.1007/978-3-642-92239-8_3.
- [157] Z. Cai u. a., „The Influence of Cycling, Temperature, and Electrode Gapping on the Safety of Prismatic Lithium-Ion Batteries“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 167, Nr. 16, S. 160515, Dez. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abcabc.
- [158] M. Alipour, C. Ziebert, F. V. Conte, und R. Kizilel, „A Review on Temperature-Dependent Electrochemical Properties, Aging, and Performance of Lithium-Ion Cells“, *Batteries*, Bd. 6, Nr. 3, S. 35, Juni 2020, doi: 10.3390/batteries6030035.
- [159] J. Wang u. a., „Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel–cobalt–manganese oxide + spinel manganese oxide positives: Part 1, aging mechanisms and life estimation“, *Journal of Power Sources*, Bd. 269, S. 937–948, Dez. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.030.
- [160] Y. Xie u. a., „Inhomogeneous degradation induced by lithium plating in a large-format lithium-ion battery“, *Journal of Power Sources*, Bd. 542, S. 231753, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231753.
- [161] F. B. Spingler, W. Wittmann, J. Sturm, B. Rieger, und A. Jossen, „Optimum fast charging of lithium-ion pouch cells based on local volume expansion criteria“, *Journal of Power Sources*, Bd. 393, S. 152–160, Juli 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.095.
- [162] Q. Zhang, D. Wang, E. Schaltz, D.-I. Stroe, A. Gismero, und B. Yang, „Lithium-ion battery calendar aging mechanism analysis and impedance-based State-of-Health estimation method“, *Journal of Energy Storage*, Bd. 64, S. 107029, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107029.
- [163] L. Hartmann u. a., „Depletion of Electrolyte Salt Upon Calendaric Aging of Lithium-Ion Batteries and its Effect on Cell Performance“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 171, Nr. 6, S. 060506, Juni 2024, doi: 10.1149/1945-7111/ad4821.
- [164] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker, und D. U. Sauer, „A holistic aging model for Li(NiMnCo)O₂ based 18650 lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 257, S. 325–334, Juli 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.012.
- [165] P. Keil u. a., „Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries: I. Impact of the Graphite Anode on Capacity Fade“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 163, Nr. 9, S. A1872–A1880, 2016, doi: 10.1149/2.0411609jes.
- [166] A. Krupp, R. Beckmann, T. Diekmann, E. Ferg, F. Schuldt, und C. Agert, „Calendar aging model for lithium-ion batteries considering the influence of cell characterization“, *Journal of Energy Storage*, Bd. 45, S. 103506, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.est.2021.103506.
- [167] Z. Mao, M. Farkhondeh, M. Pritzker, M. Fowler, und Z. Chen, „Calendar Aging and Gas Generation in Commercial Graphite/NMC-LMO Lithium-Ion Pouch Cell“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 164, Nr. 14, S. A3469–A3483, 2017, doi: 10.1149/2.0241714jes.
- [168] B. Rowden und N. Garcia-Araez, „A review of gas evolution in lithium ion batteries - ScienceDirect“, *Energy Reports*, Bd. Volume 6, Supplement 5, S. 10–18.
- [169] L. D. Ellis u. a., „Quantifying, Understanding and Evaluating the Effects of Gas Consumption in Lithium-Ion Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 164, Nr. 14, S. A3518–A3528, 2017, doi: 10.1149/2.0191714jes.
- [170] S. Klick, G. Stahl, und D. U. Sauer, „The Influence of Electrolyte Volume on Calendaric Aging of Lithium-Ion Batteries“, *Energy Tech*, Bd. 12, Nr. 1, S. 2300566, Jan. 2024, doi: 10.1002/ente.202300566.
- [171] S. Käbitz, D. U. Sauer, und J. Tübke, „Untersuchung der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien mittels Elektroanalytik und elektrochemischer Impedanzspektroskopie“, Aachen, 2016.
- [172] J. Keil, N. Paul, V. Baran, P. Keil, R. Gilles, und A. Jossen, „Linear and Nonlinear Aging of Lithium-Ion Cells Investigated by Electrochemical Analysis and In-Situ

- Neutron Diffraction“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 166, Nr. 16, S. A3908–A3917, 2019, doi: 10.1149/2.1271915jes.
- [173] M. Lewerenz, P. Dechent, und D. U. Sauer, „Investigation of capacity recovery during rest period at different states-of-charge after cycle life test for prismatic Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂-graphite cells“, *Journal of Energy Storage*, Bd. 21, S. 680–690, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.01.004.
- [174] P. Morales Torricos, C. Endisch, und M. Lewerenz, „Apparent Aging during Accelerated Cycling Aging Test of Cylindrical Silicon Containing Li-Ion Cells“, *Batteries*, Bd. 9, Nr. 4, S. 230, Apr. 2023, doi: 10.3390/batteries9040230.
- [175] A. Bonakdarpour, I. Stoševski, A. Tiwari, S. R. Smith, B. M. Way, und D. P. Wilkinson, „Impact of Electrolyte Volume on the Cycling Performance and Impedance Growth of 18650 Li-ion Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 171, Nr. 2, S. 020543, Feb. 2024, doi: 10.1149/1945-7111/ad27b6.
- [176] B. Gyenes, D. A. Stevens, V. L. Chevrier, und J. R. Dahn, „Understanding Anomalous Behavior in Coulombic Efficiency Measurements on Li-Ion Batteries“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 162, Nr. 3, S. A278–A283, 2015, doi: 10.1149/2.0191503jes.
- [177] W. Kirch, Hrsg., „Pearson’s Correlation Coefficient“, in *Encyclopedia of Public Health*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2008, S. 1090–1091. doi: 10.1007/978-1-4020-5614-7_2569.
- [178] X. Zhong u. a., „In-situ characterizations and mechanism analysis of mechanical inhomogeneity in a prismatic battery module“, *Journal of Power Sources*, Bd. 548, S. 232053, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232053.
- [179] C. E. Rasmussen und C. K. I. Williams, *Gaussian processes for machine learning*. in Adaptive computation and machine learning. Cambridge, Mass: MIT Press, 2006.
- [180] B. Schölkopf und A. J. Smola, *Learning with kernels: support vector machines, regularization, optimization, and beyond*. in Adaptive computation and machine learning. Cambridge, Mass: MIT Press, 2002.
- [181] V. Vapnik, „The Support Vector Method of Function Estimation“, in *Nonlinear Modeling: Advanced Black-Box Techniques*, J. A. K. Suykens und J. Vandewalle, Hrsg., Boston, MA: Springer US, 1998, S. 55–85. doi: 10.1007/978-1-4615-5703-6_3.
- [182] *MATLAB (R2023b)*. The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, United States. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.mathworks.com>
- [183] R. Kohavi, „A study of cross-validation and bootstrap for accuracy estimation and model selection“, in *Proceedings of the 14th international joint conference on Artificial intelligence - Volume 2*, in IJCAI’95. San Francisco, CA, USA: Morgan Kaufmann Publishers Inc., Aug. 1995, S. 1137–1143.
- [184] T. Hastie, R. Tibshirani, und J. Friedman, *The Elements of Statistical Learning*. in Springer Series in Statistics. New York, NY: Springer, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-84858-7.
- [185] J. Jünger und C. Gärtner, *Computational Methods für die Sozial- und Geisteswissenschaften*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2023. doi: 10.1007/978-3-658-37747-2.