



Technische Universität München  
Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik  
Zentrum für Sonnenenergie- und  
Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg



---

# Elektrische und mechanische Verfahren zur Detektion von Alterungseffekten in Lithium-Ionen-Batterien

Marius Bauer

Vollständiger Abdruck der bei der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der  
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Norbert Schwesinger  
Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen  
2. Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer

Die Dissertation wurde am 08.03.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und  
durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am 04.09.2017 angenommen.



# Kurzfassung

Für den kommerziellen Erfolg von Elektrofahrzeugen mit Lithium-Ionen-Speichern spielen die Schnellladefähigkeit, sowie die Lebenserwartung des Speichers eine große Rolle. Degradationseffekte, welche durch die Belastung der einzelnen Zellen mit hohen Strömen – insbesondere in Laderichtung – verursacht werden, sind aus diesem Grunde von großer Relevanz. Basierend auf messbaren Effekten im mechanischen und elektrischen Verhalten der Zellen, werden in der vorliegenden Arbeit Detektionsmethoden für solche Degradationseffekte entwickelt, untersucht und bewertet. Darüber hinaus werden die durch Überlastungen der Zellkinetik hervorgerufenen Effekte modelliert und hierdurch eine Prädiktion kritischer Zustände ermöglicht.

Zunächst werden Verfahren zur retrospektiven Alterungsanalyse behandelt. Der Fokus liegt dabei auf einer Methodik zur detaillierten Auswertung des Zusammenhanges zwischen dem irreversiblen Anstieg von Polarisierungseffekten im Betrieb mit dem im Verlauf der Zyklisierung beobachteten Kapazitätsverlust. Es wird gezeigt, dass das Verhältnis der Polarisationszunahme zum simultanen Kapazitätsverlust bei niedertemperaturgetriebenem Alterungsgeschehen (Lithium-Plating dominant) wesentlich kleinere Werte annimmt als bei hochtemperaturgetriebener Alterung (Schichtwachstum und Nebenreaktionen dominant). Basierend auf dieser Beobachtung lassen sich sichtbare Alterungseffekte in die Kategorien *Tieftemperaturgetrieben* und *Hochtemperaturgetrieben* einordnen und darüber hinaus der in einzelnen Betriebsphasen dominante Alterungsmechanismus nachträglich bestimmen. Im Rahmen der Diskussion wird der Fokus auf die Beschreibung des Übergangsbereiches zwischen den genannten Temperaturdomänen gelegt und dabei nachgewiesen, dass das Einsetzen von Lithium-Plating zu niedrigen Temperaturen hin einer abrupteren Charakteristik unterliegt, als auf Grundlage einer empirischen Modellierung mit dem Arrhenius-Ansatz zu erwarten wäre.

Desweiteren werden bekannte Ansätze zur In-situ-Detektion von Alterungsprozessen bewertet und neue Methoden vorgestellt. Im Gegensatz zur retrospektiven Alterungsanalyse, zielen die Methoden der In-situ-Detektion auf den Nachweis unmittelbarer Auswirkungen von Degradationsprozessen binnen kurzer Messzeiten ab und sind daher mit Blick auf die Implementierung in Batteriemanagementsystemen von besonderer Relevanz. Der Schwerpunkt liegt in dieser Arbeit auf der Analyse von Multiphaseneffekten. Dabei handelt es sich um Anzeichen im Dilatations- und Spannungsverhalten der Zellen, die auf die Bildung überschießender Graphitphasen aufgrund kinetischer Überlastung der Zellen hindeuten. Möglichkeiten zur Nutzbarmachung dieser Effekte für die Einschätzung der Strombelastbarkeit graphitischer Anoden werden aufgezeigt.

---

Schließlich wird die Ausbildung überschießender Graphitphasen und die damit einhergehende inhomogene Lithiierung der Graphitelektrode mithilfe einer geeigneten Modellstruktur abgebildet. Darauf aufbauend wird ein Klemmenspannungsmodell mit nichtlinearer Dynamik eingeführt, welches die Simulation der Multiphaseneffekte in der Spannungsantwort erlaubt. Ein Beispiel hierfür ist die Wiedergabe der in der Relaxationsphase nach Ladeschritten mit Lithium-Plating sichtbaren Potentialplateaus. Das Modell berechnet zu diesem Zweck in jedem Zeitpunkt eine orts aufgelöste Repräsentation der Lithiierung längs der Porenstruktur der Graphitelektrode. Auf dieser Basis kann zu jedem Zeitpunkt der Simulation der Anteil des metallisch abgeschiedenen Lithium in der Graphitelektrode bezogen auf den gesamten Lithiuminhalt bestimmt werden. Zuletzt wird dies für die Implementierung eines modellbasierten Stromreglers genutzt, der in der Lage ist, Lithium-Plating auf einen vordefinierten Wert zu begrenzen.

# Abstract

Fast charging capabilities as well as the lifetime of the energy storage device are crucial for the commercial success of electric vehicles with lithium-ion battery systems. Therefore, it is important to limit degradation effects caused by high current loads on a cell level – particularly in charging mode. In this work, dilation- and voltage-based methods for the detection of such degradation effects are developed, analyzed and evaluated. Additionally, the voltage effects induced by kinetic limitations in the graphite anode at high currents are modeled allowing for a prediction of critical overload.

First, methods of retrospective aging analyses are investigated. Herein, the focus is on a technique for analyzing the relation of irreversible polarization increase and capacity loss during the operation of lithium-ion cells. It is demonstrated that the ratio of the polarization increase to the simultaneous capacity fade is significantly lower for low-temperature-driven aging (lithium-plating) than for high-temperature-driven aging (layer growth, side-reactions, etc.). Based on this observation, degradation effects visible in test data can be ascribed to the categories *high-temperature-aging is dominant* and *low-temperature-aging is dominant*. In the discussion of the results, emphasis is placed on describing the transition region between the temperature domains. In particular, it is shown that the onset of lithium plating is more abrupt than expected based on empirical modeling with the Arrhenius equation.

Moreover, common approaches for in-situ-detection of degradation processes are evaluated and new methods are introduced. In contrast to the retrospective aging analyses, methods of in-situ-detection are intended to provide immediate evidence of degradation processes with short measurement time. Thus, they are well suited for implementation in battery management systems. In this work, the main focus is on analyzing multi-phase effects caused by the formation of overshooting phases in graphite during high-rate lithiation or delithiation. The multi-phase effects show up both in the dilation response and the voltage response to high current loads. They provide a means to detect critical overload of graphite anodes.

Finally, the formation of overshooting graphite phases along with the resulting effects of inhomogeneous lithiation are modeled with an equivalent-circuit-based model structure. Using this structure for the anode model, a full cell model with nonlinear dynamics is introduced and parametrized using a set of test data. The model is capable of simulating the multi-phase effects in the voltage response, particularly the voltage plateaus visible in relaxation phases after lithium-plating. Internally, this is achieved by a spatially resolved calculation of

---

lithiation degrees along the porous structure of the graphite electrode. Based on that, it is also possible to calculate the share of plated lithium in the anode at every point of time during the simulation. Lastly, this is used to demonstrate the implementation of a model-based current controller which allows to limit the amount of lithium-plating to a predefined value.

# Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit im Fachgebiet Akkumulatoren des Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) in Ulm.

Die fachliche Betreuung wurde durch Herrn Prof. Michael A. Danzer übernommen, dem ich an dieser Stelle herzlich für seine engagierte Unterstützung, sowie für die wesentlichen Anstöße zur Ausrichtung der Arbeit danken möchte.

Herrn Prof. Andreas Jossen danke ich für seine fachliche Hilfe, die wertvollen Anregungen im Rahmen der Betreuungsgespräche, sowie die Übernahme des Erstgutachtens.

Ebenso danke ich Herrn Dr. Harry Döring und Herrn Prof. Werner Tillmetz für ihre Hilfe, sowie viele wichtige Ratschläge und Anregungen.

Herrn Dr. Mario Wachtler danke ich besonders für die Bereitschaft, sein Wissen aus dem Themengebiet der Grafitchemie mit mir zu teilen. Bei ihm, sowie bei meinem Doktorandenkollegen Stefan Schindler, bedanke ich mich außerdem für die Messungen auf Halbzellebene.

Ein Großteil der Experimente war nur dank der überaus kollegialen Unterstützung durch Herrn Andreas Wagner möglich. Ihm danke ich für die Weitergabe seines Erfahrungsschatzes, seine Hilfe bei den verschiedensten messtechnischen Problemen, sowie viele fruchtbare Diskussionen.

Die Zusammenarbeit mit meinen Kollegen am ZSW, sowie am EES, war stets von gegenseitiger Anerkennung und Freundschaft geprägt. Ich danke allen für die schöne Zeit.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie, sowie allen übrigen lieben und wichtigen Menschen in meinem Leben.

Ulm, im Dezember 2016

Marius Bauer

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b>	<b>IV</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	1
1.2 Struktur der Arbeit . . . . .	2
<b>2 Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1 Lithium-Interkalation . . . . .	4
2.1.1 Anode . . . . .	5
2.1.2 Kathode . . . . .	8
2.2 Die Bedeutung der Solid-Electrolyte-Interphase . . . . .	9
2.3 Elektrische Eigenschaften . . . . .	9
2.3.1 Ruhespannung, Ruhepotentiale und thermodynamische Ladezustandsdefinition . . . . .	9
2.3.2 Impedanz . . . . .	11
2.3.3 Allgemeine Übertragungseigenschaften und Polarisaton . . . . .	14
2.3.4 Innenwiderstand . . . . .	15
2.3.5 Pulsleistung . . . . .	16
2.3.6 Praktische Ladezustandsdefinition . . . . .	17
2.4 Degradationseffekte . . . . .	18
2.4.1 Niedertemperaturalterung . . . . .	20
2.4.2 Hochtemperaturalterung . . . . .	21
2.4.3 Begriffsdefinition: Verlust zyklisierbaren Lithiums vs. Aktivmaterialverlust . . . . .	21
2.5 Mechanische Effekte . . . . .	22
2.5.1 Dilatation durch Lithium-Interkalation . . . . .	22
2.5.1.1 Anode . . . . .	22
2.5.1.2 Kathode . . . . .	24
2.5.2 Dilatation durch Lithium-Plating . . . . .	24
2.5.3 Thermische Expansion . . . . .	25
<b>3 Verfahren zur retrospektiven Alterungsanalyse</b>	<b>27</b>
3.1 Stand der Technik . . . . .	27

3.1.1	Kapazitätstest unter Nennbedingungen . . . . .	27
3.1.2	Alterung und Impedanz . . . . .	27
3.1.3	Alterung und Innenwiderstand . . . . .	28
3.1.4	Quasi-equilibrium-Analyseverfahren . . . . .	29
3.1.4.1	Spannungsbasierte Analyse . . . . .	29
3.1.4.2	Dilatationsbasierte Analyse . . . . .	34
3.1.5	Alterung und Betriebsbedingungen . . . . .	36
3.1.6	Kritische Bewertung . . . . .	36
3.2	Methodik zur kombinierten Auswertung von Kapazitätsdegradation und Polarisationsanstieg . . . . .	37
3.2.1	Vortests . . . . .	38
3.2.2	Definitionen . . . . .	39
3.2.3	10s-Widerstand und Kapazitätsdegradation . . . . .	41
3.2.4	Vergleich mit Impedanzänderungen . . . . .	42
3.2.5	Korrelationsbasierte Charakterisierung der Alterung bei unveränderlichen Betriebsbedingungen . . . . .	42
3.2.6	Erweiterung auf beliebige Betriebsbedingungen . . . . .	44
3.3	Experimentelles . . . . .	48
3.4	Auswertung und Ergebnisse . . . . .	48
3.4.1	Anwendung der erweiterten Methode auf Zyklendaten bei unterschiedlichen Temperaturen . . . . .	48
3.4.2	Zusammenhang mit morphologischen Effekten der Anode . . . . .	51
3.5	Zusammenfassende Bewertung . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Verfahren zur In-situ-Detektion kinetischer Limitierungen und Alterungseffekte</b>	<b>53</b>
4.1	Stand der Technik . . . . .	53
4.1.1	Pseudo-in-situ-Verfahren . . . . .	54
4.1.1.1	Impedanzbasierte Detektion . . . . .	54
4.1.1.2	Echtzeitfähige SOH-Schätzverfahren . . . . .	57
4.1.1.3	Kritische Bewertung . . . . .	57
4.1.2	In-situ-Verfahren . . . . .	58
4.1.2.1	EIS-basierte Detektion . . . . .	58
4.1.2.2	Kalorimetriebasierte Detektion . . . . .	61
4.1.2.3	Kritische Bewertung . . . . .	62
4.2	Methodik zur Erkennung kinetischer Limitierungen der Anode . . . . .	63
4.2.1	Motivation: Einfluss der Stromstärke auf die Dilatation . . . . .	63
4.2.2	Mechanismus der Bildung überschießender Phasen . . . . .	65
4.2.3	Dilatationseffekte durch Bildung überschießender Phasen . . . . .	69
4.2.3.1	Theorie der Dilatationseffekte . . . . .	69
4.2.3.2	Übersicht der durchgeführten Experimente . . . . .	73
4.2.3.3	Experiment 1: Dilatationseffekte bei GITT-Ladeschritten . . . . .	73

4.2.3.4	Experiment 2: Dilatationsanalyse für Ladeschritte im unteren und mittleren Ladezustandsbereich (Temperaturvariation) . . .	77
4.2.3.5	Experiment 3: Dilatationsanalyse für Ladeschritte im unteren und mittleren Ladezustandsbereich (Stromvariation) . . . . .	82
4.2.4	Spannungseffekte durch Bildung überschießender Phasen . . . . .	82
4.2.4.1	Theorie der Spannungseffekte . . . . .	82
4.2.4.2	Übersicht der durchgeführten Experimente . . . . .	83
4.2.4.3	Experiment 2: Spannungsanalyse (Temperaturvariation) . . . . .	83
4.2.4.4	Experiment 3: Spannungsanalyse (Stromvariation) . . . . .	87
4.3	Zusammenfassende Bewertung . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Modellierung kinetischer Limitierungen und Vermeidung von Lithium-Plating</b>	<b>90</b>
5.1	Modell . . . . .	90
5.1.1	Voraussetzungen . . . . .	90
5.1.2	Modellstruktur . . . . .	91
5.1.3	Parameteridentifikation anhand von Spannungsdaten . . . . .	94
5.1.4	Bemerkung zur Modellierung des ionischen Ladungstransportes . . . . .	96
5.1.5	Diskussion . . . . .	97
5.2	Anwendung zur Vermeidung von Lithium-Plating . . . . .	98
5.3	Zusammenfassende Bewertung . . . . .	101
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>102</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>104</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>117</b>
A.1	Herleitung der Hilfssteigungen für die kombinierte Auswertung von Kapazitätsdegradation und Polarisationsanstieg . . . . .	117
A.2	Messaufbauten für Dilatometriemessungen . . . . .	120
A.3	Temperaturkompensation von Dilatometrie-Daten . . . . .	122
A.4	Halbzellkennlinien und Elektrodenbalancierung der Testzelle Kokam SLPB 75106205 (16 Ah, Pouch) . . . . .	125
A.5	Lebenslauf . . . . .	128
A.6	Publikationsliste . . . . .	130

# Abkürzungen und Formelzeichen

## Abkürzungen

OCV	Ruhespannung ( <i>engl.</i> Open Circuit Voltage)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
SOC	Ladezustand ( <i>engl.</i> state of charge)
SOH	Alterungszustand ( <i>engl.</i> state of health)
LZI-System	Lineares, zeitinvariantes System
ESB	Ersatzschaltbild
GIC	Graphit-Interkalations-Verbindung ( <i>engl.</i> graphite intercalation compound)
PVdF	Polyvinylidenfluorid (Bindermaterial)
CC	Konstantstrom ((Ent-)Ladeverfahren)
CV	Konstantspannung ((Ent-)Ladeverfahren)
CCCV	Konstantstrom-Konstantspannung ((Ent-)Ladeverfahren)
SEI	Passivierungsschicht der Anode ( <i>engl.</i> solid electrolyte interphase)
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
AMV	Aktivmaterialverlust
VzL	Verlust zyklisierbaren Lithiums
BOL	Neuzustand ( <i>engl.</i> begin of life)
EOL	Ende der Lebensdauer ( <i>engl.</i> end of life)

## Formelzeichen

$I$	Strom [A]
$U$	Spannung [V]
$T$	Temperatur [°C]
$U_0$	Ruhespannung [V]
$C$	tatsächlich verfügbare Zellkapazität [Ah]
$C_N$	Nennkapazität [Ah]
$C$	Pseudo-Einheit der Stromrate: $1 C := C_N/h$
$C_a$	Kapazität der Anode [Ah]
$C_k$	Kapazität der Kathode [Ah]
$x$	Lithiierungsgrad $x$ in $Li_xC_6$ (Graphitanode)
$y$	Lithiierungsgrad $y$ in $Li_yMeO_2$ (Metall-Schichtoxidkathode)
$U_{eoc}$	Ladeschlussspannung [V]
$U_{eod}$	Entladeschlussspannung [V]
$U_{0,eoc}$	Ruhespannung bei Ladeschluss [V]
$U_{0,eod}$	Ruhespannung bei Entladeschluss [V]
$t$	Zeit [s]
$f$	Frequenz [Hz]
$\omega$	Kreisfrequenz [1/s]
$Z$	Elektrische Impedanz [ $\Omega$ ]
$Z', Z''$	Real- und Imaginärteil der elektrischen Impedanz
$SOC$	Ladezustand nach Definition über die innerhalb der zugelassenen Spannungsgrenzen tatsächlich verfügbare Kapazität
$SOC_N$	Ladezustand nach Definition über die Nennkapazität
$\Delta G$	Freie Reaktionsenthalpie [J/mol]
$\Delta S$	Standard-Reaktionsentropie [J/molK]

# 1 Einführung

## 1.1 Motivation

Während für die Energieversorgung von Kleingeräten wie mobilen Rechnern oder Telefonen keine wettbewerbsfähige Alternative zur Lithium-Ionen-Technologie besteht, erreichen batterieelektrische Fahrzeuge nach aktuellem Stand keine signifikanten Absatzzahlen in einem von verbrennungsmotorischen Antriebskonzepten dominierten Kraftfahrzeugmarkt. Voraussetzung für den Durchbruch der Elektromobilität sind signifikante Verbesserungen der zwei kritischen Faktoren:

1. *Kosten*
2. *Reichweite*.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Analyse und Detektion betriebsbedingter Alterungseffekte in Lithium-Ionen-Batterien. Einerseits werden Alterungserscheinungen retrospektiv analysiert und unterschiedlichen Alterungsmechanismen zugeordnet, andererseits werden Verfahren eingeführt, die alterungsrelevante Prozesse zerstörungsfrei im laufenden Betrieb erkennen und vermeiden. Beides erlaubt die Aufklärung von Zusammenhängen zwischen den gewählten Betriebsbedingungen und den auftretenden Alterungserscheinungen und kann daher zur Optimierung der Batterienutzung und Minimierung von Degradationserscheinungen genutzt werden. In elektromobilen Anwendungen ist dies von hoher Wichtigkeit im Hinblick auf die *Kostensituation*:

Nur wenn Nutzungsdauern in einem Bereich zwischen 10 und 15 Jahren erreicht werden, kann aus ökonomischer Sicht die flächendeckende Einführung von Elektrofahrzeugen gelingen. Denn angesichts der Anschaffungskosten von Traktionsbatterien in Elektrofahrzeugen kommt jeder Ausfall nach einigen Jahren Benutzungsdauer einem wirtschaftlichen Totalschaden gleich. Die Vermeidung übermäßiger Degradation in ungünstigen Betriebssituationen ist daher obligatorisch.

Nicht zuletzt sind die in der Arbeit eingeführten Verfahren auch im Hinblick auf das *Reichweitenproblem* von großer Relevanz. Während konventionelle Fahrzeuge bei entsprechend ausgebautem Tankstellennetz eine im Prinzip unbeschränkte Reichweite aufweisen, ist bei Elektrofahrzeugen ein langwieriger Ladeprozess erforderlich. Dieses führt im Langstreckeneinsatz zu inakzeptablen Unterbrechungen, so dass heutige Elektrofahrzeuge keinen gleichwertigen

Ersatz für konventionelle Fahrzeuge bieten. Das Problem lässt sich nur durch eine massive Verbesserung der Schnellladefähigkeit überwinden. Die in der Arbeit vorgestellten Detektionsmethoden ermöglichen unter anderem die Überwachung von Schnellladevorgängen. Sie können dabei zur Vermeidung von Zuständen vermieden werden, die sich hinsichtlich Alterung und Sicherheit negativ auswirken.

## 1.2 Struktur der Arbeit

Im Grundlagenkapitel (Kap. 2) wird zunächst das allgemeine Funktionsprinzip von Lithium-Ionen-Batterien beschrieben. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der Darstellung der elektrischen und mechanischen Effekte bei Aufprägung von Lade- bzw. Entladeströmen. Desweiteren werden die für das Alterungsverhalten während des Betriebs bei hohen, bzw. niedrigen Temperaturen relevanten Alterungsprozesse eingeführt. Die Ursachen und Eigenschaften hoch-, bzw. niedertemperaturgetriebener Alterungsmechanismen werden ausführlich diskutiert. In den folgenden Kapiteln werden zerstörungsfreie Möglichkeiten zur Charakterisierung, Prädiktion und Vermeidung von Degradationsprozessen aufgezeigt.

Kapitel 3 behandelt retrospektive Methoden zur zerstörungsfreien Analyse der Alterungseffekte. Dabei werden anhand von elektrischen und mechanischen Messdaten alterungsabhängige Parameter bestimmt und deren Veränderungen im Verlauf der Zyklisierung untersucht.

Im Gegensatz dazu werden in Kapitel 4 Methoden zur In-situ-Detektion von Degradationsprozessen betrachtet. Hierbei handelt es sich um Verfahren, welche eine direkte Erkennung von alterungsfördernden Betriebszuständen ermöglichen. Zu diesem Zweck werden die in der elektrischen und mechanischen Systemantwort sichtbaren Auswirkungen von Überlastungszuständen untersucht. Insbesondere werden Überlastungszustände der Anode beim schnellen Laden, welche sich durch übermäßige Lithiierung der Anodenoberfläche bei gleichzeitig verzögerter Lithiierung in der Tiefe der Elektrode äußern, analysiert.

Schließlich wird in Kapitel 5 eine nichtlineare Modellstruktur zur Simulation der Spannungsantwort im Falle der zuvor diskutierten Überlastungszustände eingeführt. Nach erfolgter Parametrierung anhand von Spannungsdaten ermöglicht das Modell die Prognose von übermäßiger Oberflächenlithiierung, sowie metallischer Lithiumabscheidung (Lithium-Plating) während des Ladens. Darauf basierend wird eine Anwendung des Modells für einen Strombegrenzer demonstriert, der die Vermeidung von kritischen Überlastungen während des Schnellladens erlaubt.

Die in den jeweiligen Kapiteln untersuchten Forschungsfragen sind nachfolgend tabellarisch dargestellt:

<p>Retrospektive Alterungsanalyse (Kap. 3)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wie unterscheiden sich die während des Betriebs bei hohen, bzw. niedrigen Temperaturen auftretenden Alterungsphänomene?</li> <li>• Wie kann basierend auf Spannungsdaten retrospektiv auf die in einzelnen Betriebsphasen dominierenden Degradationsprozesse geschlossen werden?</li> <li>• Wie lässt sich der Übergang zwischen hoch- und niedertemperaturgetriebener Alterung präzise charakterisieren?</li> </ul>
<p>In-situ-Detektion von Degradationsprozessen (Kap. 4)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Welche Möglichkeiten zur Detektion von Degradationseffekten mit Hilfe zeitlich kurzer Messungen existieren?</li> <li>• Auf welche Weise äußern sich Überlastungen der Anodenkinetik beim Schnellladen im elektrischen und mechanischen Verhalten der Zellen?</li> <li>• Wie lässt sich die metallische Abscheidung von Lithium während des Ladens (Lithium-Plating) zerstörungsfrei nachweisen?</li> </ul>
<p>Modellierung kinetischer Limitierungen der Anode (Kap. 5)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Welche Modellstruktur ist in der Lage die nichtlinearen Spannungsphänomene im Falle von Überlastungszuständen der Anodenkinetik abzubilden?</li> <li>• Wie lässt sich Lithium-Plating mit Hilfe eines Ersatzschaltbildmodells simulativ vorhersagen und vermeiden?</li> </ul>

## 2 Grundlagen

Lithium-Ionen-Zellen funktionieren nach dem von Alessandro Volta und Luigi Galvani Ende des 18. Jahrhunderts entdeckten Prinzip der galvanischen Zelle [1]. Durch Oxidation der aktiven Spezies an der negativen Elektrode (*Anode*) bei gleichzeitiger Reduktion an der positiven Elektrode (*Kathode*) wird im Entladefall elektrische Energie freigesetzt. Durch Umkehrung der Redoxreaktionen an der negativen und positiven Elektrode lassen sich entsprechend ausgelegte Zellen wiederaufladen, man spricht dann von *Sekundärzellen*.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Zellen vom Typ Graphit|NMC (Anode: Graphit, Kathode: Nickel-Mangan-Cobaltoxid) mit flüssigem Elektrolyten betrachtet. Dieser Zelltyp findet heute aufgrund seiner hohen Energiedichte und Stabilität große Verbreitung, insbesondere auch für Anwendungen im Bereich Elektromobilität. Nach aktuellen Prognosen [2] werden nachfolgende Zellgenerationen dieses Typs den Markt für mobile Anwendungen mittelfristig dominieren. Wie in Abb. 2.1 dargestellt, entspricht die Entladung einer Auslagerung (*Deinterkalation*) von Lithiumionen aus dem Kohlenstoffgitter der Anode bei gleichzeitiger Einlagerung (*Interkalation*) von Lithiumionen in das NMC-Schichtoxid der Kathode. Der hierfür nötige Ionentransport wird durch einen flüssigen Elektrolyten ermöglicht, welcher in die Poren beider Elektroden eindringt. Zur Vermeidung eines internen, elektronischen Kurzschlusses sind Anode und Kathode darüber hinaus durch eine poröse, ionenleitende, elektronisch isolierende Separatorfolie getrennt.

### 2.1 Lithium-Interkalation

Die Interkalationsmechanismen an Anode und Kathode wirken sich im Betrieb sowohl auf das elektrische, als auch auf das mechanische Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen aus. Das detaillierte Verständnis dieser Prozesse ist daher im Hinblick auf die Detektion innerer Zustände (Ladezustand, Alterungseffekte, etc.) von großer Relevanz. Während NMC-Kathoden ( $\text{Li}_y[\text{Ni}_k\text{Mn}_{1-k-l}\text{Co}_l]\text{O}_2$ ) während der (De-)Lithiierung einen homogenen Phasenübergang zwischen dem delithiierten Zustand ( $y = 0$ ) und dem lithiierten Zustand ( $y = 1$ ) durchlaufen, wird in Graphitanoden ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) eine mehrfach gestufte, schrittweise (De-)Lithiierung mit abgegrenzten Phasengebieten beobachtet [4, 5].

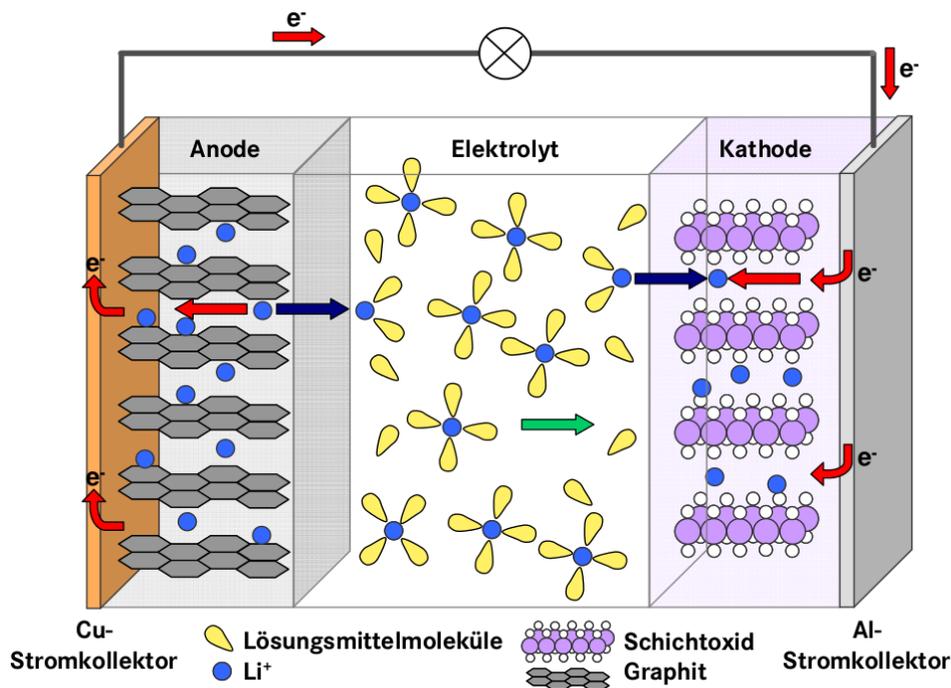


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle mit Graphitanode und Schichtoxiddkathode im Entladefall nach [3].

### 2.1.1 Anode

Das Graphitgitter lässt sich als eine Schichtung einzelner Graphenschichten auffassen. Graphitelektroden verfügen über die Fähigkeit der Interkalation einer Vielzahl ionischer Spezies, insbesondere auch  $\text{Li}^+$ -Ionen, in die Zwischenräume. Man spricht von der Bildung sogenannter Graphit-Interkalations-Verbindungen (engl. graphite intercalation compound, GIC).  $\text{Li}^+$ -Ionen werden bei der Einlagerung nicht gleichförmig und kontinuierlich im Graphitgitter verteilt, sondern es kommt zur Ausbildung abgegrenzter Phasenbereiche mit spezifischen Eigenschaften hinsichtlich Lithiierungsgrad und kristallographischer Konfiguration des GIC. Dieses Phänomen wird auch als *Graphit-Staging* bezeichnet. Die GICs werden üblicherweise mithilfe des sogenannten Stage-Indizes charakterisiert, welcher die Anzahl an Graphen-Schichten zwischen zwei lithiumführenden Zwischenschichten beschreibt. Tab. 2.1 liefert einen Überblick der Lithium-GICs (*Stages*), welche bei der (De-)Lithiierung von Graphit beobachtet werden. Zu jeder Stage ist der zugehörige Lithiierungsgrad  $0 < x < 1$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$  [6] aufgeführt.

Des Weiteren sind in Tab. 2.1 die entsprechenden Gitterkonstanten  $d$  zwischen den Graphenschichten ( $z$ -Achse) auf Grundlage von Literaturdaten mit angegeben [6–8]. Es ist jedoch zu beachten, dass die Stöchiometrie der 3L- und 4L-GICs nicht eindeutig bestimmbar ist, und dass darüber hinaus auch weitere Konfigurationen mit geringerem Lithiierungsgrad gefunden werden konnten [7–9].

Die Variation der Gitterkonstanten  $d$  zwischen den unterschiedlichen GICs liefert die Erklä-

stage	2H	1L	4L	3L	2L	2	1
$x$	0	<0,04	$\sim 1/6$	$\sim 2/9$	$\sim 1/3$	$1/2$	1
$d/\text{\AA}$ [6]	3,36	N/A	3,44	3,47	N/A	3,52	3,70
$d/\text{\AA}$ [7, 8]	3,35	N/A	N/A	3,47	3,53	3,51	3,71

**Tabelle 2.1: Relevante Lithium-GICs und ihre Charakteristika:  $x$  bezeichnet den Lithiierungsgrad in  $\text{Li}_x\text{C}_6$  [6] und  $d$  ist der Abstand zwischen zwei Graphenschichten gemäß den referenzierten Veröffentlichungen [6–8].**

rung für die reversible Ausdehnung, welche während des (De-)Lithierens von Graphitinterkalationselektroden beobachtet werden kann.

Zu Beginn der elektrochemischen Interkalation von Lithium in Graphit findet man eine geringe Menge von zufällig im Graphitgitter verteiltem Lithium. Man spricht von der *solid solution* (Stage Index 1L). Nach Überschreitung eines kritischen Grenzwertes, kommt es zu einer geordneten Einlagerung im Graphitgitter, so dass nacheinander die GICs 4L, 3L, 2L, 2 und schließlich 1 gebildet werden. In der Stage-1-Konfiguration ist jede Zwischenschicht zwischen zwei Graphenschichten im Graphit mit eingelagertem Lithium besetzt. Innerhalb dieser Zwischenschichten befinden sich die Lithiumatome in den Mittelpunkten der hexagonalen Prismen, welche durch die Hexagone des Graphit zweier angrenzender Graphenschichten gebildet werden, wobei stets nur die übernächste dieser Positionen besetzt werden kann. Die Stage-1-Konfiguration entspricht der maximal möglichen Lithiummenge, welche bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck eingelagert werden kann, gleichbedeutend mit einem Lithiierungsgrad  $x = 1$  ( $\text{LiC}_6$ ) und einer theoretischen Kapazität von  $372 \text{ mAh/g}$  [4]. In der Stage-2-Konfiguration ist lediglich jede zweite der Zwischenschichten zwischen den Graphenschichten mit Lithium befüllt, was einer Stöchiometrie von  $x = 0,5$ , bzw.  $\text{LiC}_{12}$  entspricht. Auch hier ist analog zur Stage-1-Konfiguration jede der möglichen Positionen innerhalb der Zwischenschicht besetzt.

In den verarmten Konfigurationen 2L, 3L und 4L (Zusatz „L“ für engl. „liquid-like“ oder „dilute“) ist gemäß dem Stage-Index jede zweite, dritte, bzw. vierte Zwischenschicht lithiumführend. Im Gegensatz zu den *angereicherten* Stages 1 und 2, sind die Zwischenschichten hier jedoch nicht vollständig befüllt, was zu niedrigen Lithiierungsgraden verglichen mit den korrespondierenden (hypothetischen) angereicherten Stage-Konfigurationen führt. Die Phasenübergänge  $1\text{L} \leftrightarrow 4\text{L}$ ,  $3\text{L} \leftrightarrow 2\text{L}$ ,  $2\text{L} \leftrightarrow 2$  und  $2 \leftrightarrow 1$  sind klassische 2-Phasen-Reaktionen, was zu charakteristischen Potentialplateaus in den (Ent-)Ladepotentialkurven graphitischer Interkalationselektroden führt. Siehe Abb. 2.2 für eine idealisierte Darstellung der diskreten Potentialstufen, sowie Abb. 2.3 (a) für einen bei sehr niedriger Stromrate galvanostatisch gemessenen Potentialverlauf. Die Situation im Phasenübergang  $4\text{L} \leftrightarrow 3\text{L}$  (Lithiierungsgrade kleiner 0,22) ist weniger eindeutig. Hier wird ein sukzessiver Potentialabfall zusammen mit einer gleichmäßigen Verschiebung der Röntgenbeugungslinien beobachtet, was für einen kontinuierlichen Phasenübergang spricht [6, 9]. Auch der Übergang vom leeren Graphit (in der stabilen hexagonalen Konfiguration 2H) zu Stage 1L ist kontinuierlich. Für die Stage-2L-Konfiguration finden sich in der Literatur Angaben zum Lithiierungsgrad zwischen  $x \approx 0,25$  [9] und  $x \approx 1/3$  [7]. Die Bildung einer Phase

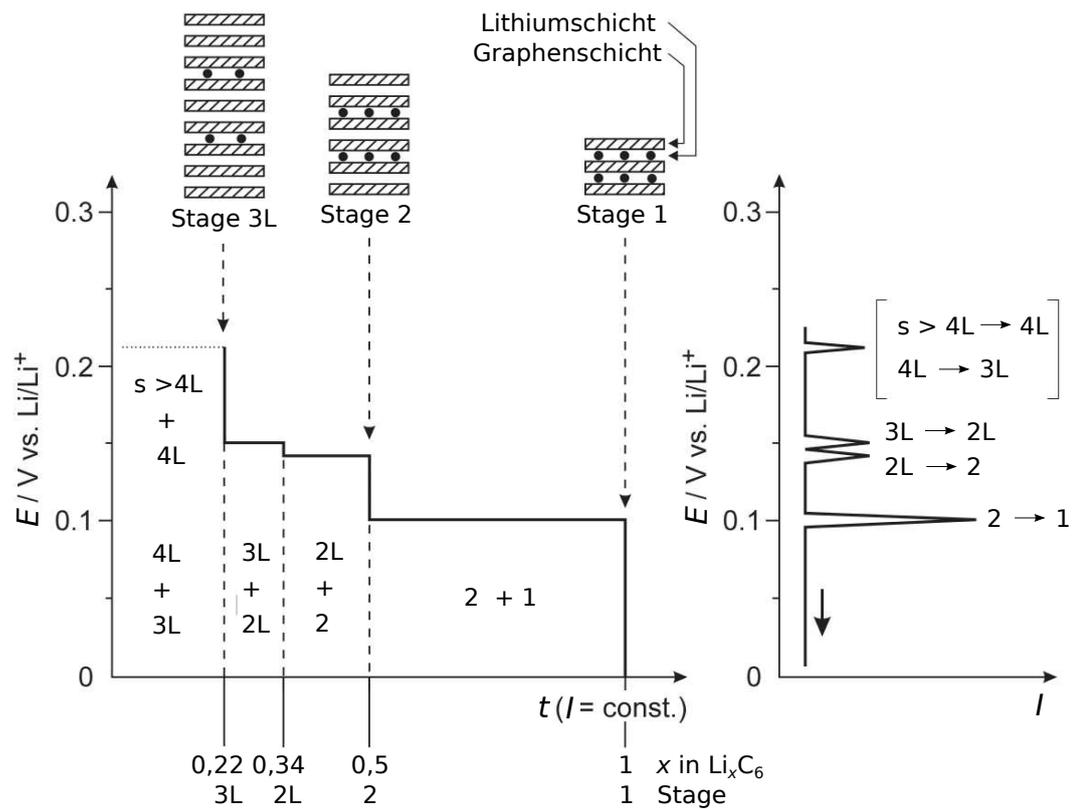
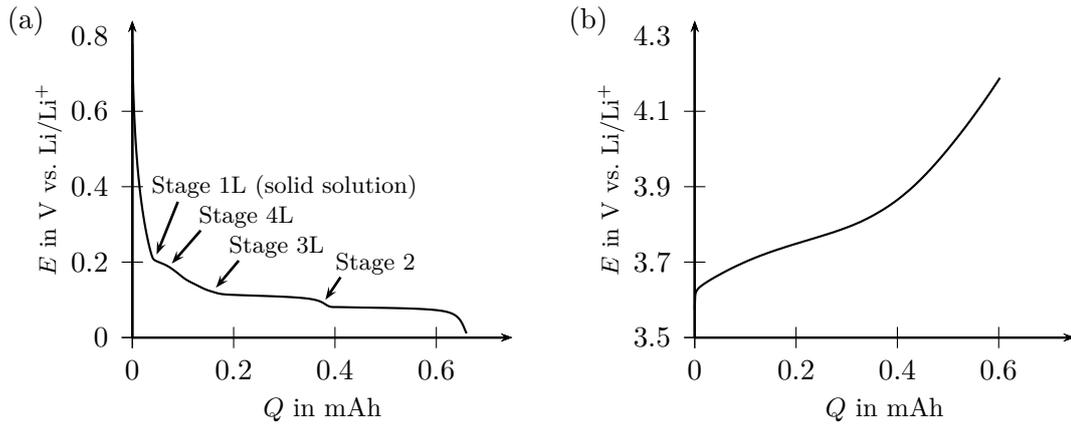


Abbildung 2.2: Phasenübergänge zwischen den GICs und korrespondierende Potentialplateaus nach [4]. Links: Schematische Potentialkurve für galvanostatische Interkalation. Rechts: Schematische Voltammetrie.



**Abbildung 2.3: Exemplarische Potentialkurven gemessen an experimentellen Halbzellen mit Lithium-Gegenelektrode,  $I = C/40$ , galvanostatisch. (a) Graphit-elektrode (Interkalation): Kennzeichnung der Potentialsprünge am Übergang zwischen zwei Phasengleichgewichten (einphasige Konfiguration). (b) NMC-Elektrode (Deinterkalation).**

von Stage 2L kann jedoch abhängig von der Temperatur vollständig unterdrückt sein [9].

In jedem Falle koexistieren gemäß der Gibbs'schen Phasenregel  $P = N - f + 2$  [1] im thermodynamischen Gleichgewicht innerhalb der Phasengleichgewichte nicht mehr als zwei Phasen von GICs, also  $P \leq 2$ . Dies folgt aus der Anzahl an Freiheitsgraden  $f \geq 1$  (mindestens der Lithiierungszustand ist innerhalb der Phasengleichgewichte veränderlich) und dem Vorhandensein lediglich einer unabhängigen Teilchensorte ( $N = 1$ ).

**Bemerkung** Die Nomenklatur der Stages 1L, 4L und 3L folgt der Konvention, welche von M. Heß und P. Novák [5] eingeführt wurde, um die Ähnlichkeit zur 2L-Struktur mit unvollständig gefüllten, lithiumführenden Zwischenschichten hervorzuheben.

### 2.1.2 Kathode

Die Interkalation von Lithium in NMC-Schichtoxidstrukturen erfolgt im Sinne einer *solid solution*, d.h. es kommt nicht zur Ausbildung abgegrenzter Phasengebiete. Die Verteilung des Lithiums im Material ist zu jedem Zeitpunkt weitgehend homogen [10]. Entsprechend finden sich auch keine Potentialplateaus, sondern ein mit abnehmendem Lithiierungsgrad  $y$  in  $\text{Li}_y[\text{Ni}_k\text{Mn}_{1-k-l}\text{Co}_l]\text{O}_2$  kontinuierlich steigender Potentialverlauf. Die Steigung der Potentialkurve nimmt für Potentiale größer 3,75 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  signifikant zu. Siehe hierzu Abb. 2.3 (b).

## 2.2 Die Bedeutung der Solid-Electrolyte-Interphase

Der Begriff Solid-Electrolyte-Interphase (SEI) bezeichnet eine Deckschicht auf der Oberfläche von Alkalimetallelektroden, insbesondere auch auf graphitischen Lithiuminterkalationselektroden wie sie in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden. Aufgrund der elektrochemischen Instabilität klassischer Flüssigelektrolyte (EMC/DMC-basiert) bei niedrigen Potentialen kommt es vor allem bei hohen Ladezuständen zur Deckschichtbildung an der Elektrodenoberfläche. Dies hat nicht zuletzt eine Passivierung der negativen Elektrode gegenüber fortschreitender Oxidation zur Folge, weshalb die Ausbildung einer robusten SEI eine wesentliche Voraussetzung für die Funktion von Lithium-Ionen-Batterien darstellt [11]. Über die Zugabe bestimmter Elektrolytzusätze (z.B. Vinylencarbonat) lassen sich die chemischen und mechanischen Eigenschaften der SEI in günstiger Weise beeinflussen.

Die Eigenschaften der SEI haben großen Einfluss auf die Funktion der gesamten Zelle. Nur aufgrund einer vergleichsweise guten Leitfähigkeit der Deckschicht für Lithiumionen ist auch bei passivierter Elektrode ein für den Batteriebetrieb kinetisch hinreichend schneller Ladungstransport möglich. Bei der Lithiierung wird zunächst die Solvathülle ankommender Lithiumionen abgestreift, bevor es zum ionischen Transport (Migration und Diffusion) durch die Interphase und schließlich zum ionischen Weitertransport im Graphit und der eigentlichen Interkalationsreaktion kommt (Ladungstransfer) [11]. Der ionische Transport durch die SEI kann mit steigender Schichtdicke einen großen Anteil an der Polarisierung (Überspannungen) der Anode und somit einen wesentlichen Teil der messbaren Impedanz ausmachen. Übermäßiges Schichtwachstum, welches z.B. durch hohe Temperaturen begünstigt wird, hat negative Auswirkungen auf die maximal entnehmbare Leistung, sowie die zur Verfügung stehende Kapazität [12] und wird daher im Rahmen des Abschnittes 2.4.2 zu Degradationseffekten eingehend diskutiert.

## 2.3 Elektrische Eigenschaften

### 2.3.1 Ruhespannung, Ruhepotentiale und thermodynamische Ladezustandsdefinition

Unter der Ruhespannung  $U_0$  versteht man die Spannung, welche im thermodynamischen Gleichgewicht an den Klemmen der Zelle gemessen wird. Wie in Abb. 2.4 gezeigt, entspricht dabei die Ruhespannung auf Vollzellebene der Differenz aus den Ruhepotentialen von Anode und Kathode gegenüber einer Li/Li<sup>+</sup>-Referenz. Die Darstellung zeigt Ruhespannungskurven für Anode, Kathode und Vollzelle, welche jedem Ladezustand  $SOC$  eindeutige Spannungs- bzw. Potentialwerte zuordnen. Die Ladezustände *Entladen* ( $SOC = 0$ ) und *Geladen* ( $SOC = 1$ ) seien dabei anhand von Ruhespannungswerten  $U_0(SOC = 0) = U_{0,eod}$ , bzw.  $U_0(SOC = 1) = U_{0,eoc}$  festgelegt. Die Ruhespannungsgrenzen  $U_{0,eod}$  (Entladener Zustand) und  $U_{0,eoc}$

(Geladener Zustand) werden typischerweise gemäß den im Datenblatt der Zelle genannten sicheren Spannungsgrenzen des Zelltyps gewählt, z.B.  $U_{0,\text{eod}} = 2,7\text{ V}$  und  $U_{0,\text{eoc}} = 4,2\text{ V}$  für eine typische Zelle mit Graphit|NMC-Chemie. Die so definierten SOC-Werte und der zwischen  $U_{0,\text{eod}}$  und  $U_{0,\text{eoc}}$  verfügbare Kapazitätsbereich können als *thermodynamischer Ladezustand*, bzw. *thermodynamische Kapazität C* aufgefasst werden, da die definierenden Ruhespannungen keinen kinetischen Einflüssen unterliegen.

Als Konsequenz dieser Festlegung fällt der entladene, bzw. geladene Zustand der Lithium-Ionen-Zelle nicht mit den maximal möglichen Belegungen der beiden Interkalationselektroden zusammen. Typischerweise liegt der Lithiierungsgrad  $x$  (in  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) der Graphitanode für  $\text{SOC} = 0$  geringfügig oberhalb von null und für  $\text{SOC} = 1$  deutlich kleiner 1 (Überdimensionierung der Anode). Analog dazu ist die Kathode bei  $\text{SOC} = 0$  nicht vollständig lithiiert ( $y \lesssim 1$ ) und bei  $\text{SOC} = 1$  nicht vollständig delithiiert ( $y \gtrsim 0$ ).

Die Darstellung einer Ruhespannungskennlinie gemäß Abb. 2.4 impliziert einen eindeutigen, funktionalen Zusammenhang zwischen dem Ladezustand und der Ruhespannung der Vollzelle bzw. den Ruhepotentialen der Elektroden. Ein solcher hätte zur Folge, dass man für sehr lange Relaxationszeiten nach dem Einstellen eines wohldefinierten Ladezustandes stets die gleiche Ruhespannung erwarten könnte.

Praktische Beobachtungen zeigen jedoch Abhängigkeiten des Ruhepotentials von der Vorgeschichte und den Umgebungsparametern. Folgende Effekte sind zu berücksichtigen:

1. *Hystereseeffekte*: Für Lithium-Ionen-Batterien diverser Elektrodenchemien konnten Hystereseeffekte beobachtet werden. Es existiert also eine Abhängigkeit der Ruhespannung von der Vorgeschichte der Strombeaufschlagung. Insbesondere treten Hysteresephänomene auch bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Graphitanoden [13], sowie bei diversen Kathodenmaterialien [14, 15] auf. Das Auftreten von Hysterese macht im realen Betrieb die exakte Bestimmung des Ruhepotentials mit Hilfe einer statischen Kennlinie analog zu Abb. 2.4 unmöglich.
2. *Entropieeffekte*: Bei Änderungen der Zelltemperatur kommt es aus thermodynamischen Gründen zur einer Änderung des Ruhepotentials. Das Ruhepotential ist also temperaturabhängig:  $U_0 = f(T)$ .

Aus der fundamentalen Beziehung  $U_0 = -\Delta G/nF$  ( $\Delta G$ : Freie Reaktionsenthalpie,  $n$ : Anzahl Ladungsträger pro Reaktionsschritt) [16, S. 12], folgt für die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung

$$\frac{\partial U_0}{\partial T} = -\frac{1}{nF} \frac{\partial \Delta G}{\partial T}. \quad (2.1)$$

Unter der Annahme von konstantem Druck gilt wegen  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  [16, S. 11]

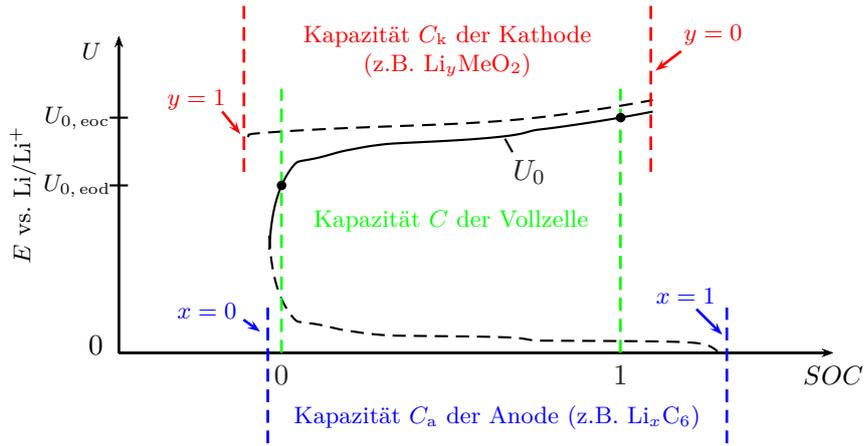


Abbildung 2.4: Ruhespannungskennlinie  $U_0(\text{SOC})$  einer Vollzelle (durchgezogene Linie) als Differenz aus den Ruhepotentialen (gestrichelt) von Anode und Kathode gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (gestrichelt). Durch  $C$  ist die zwischen den Ruhespannungswerten  $U_{0,eod}$  (Entladen) und  $U_{0,eoc}$  (Geladen) thermodynamisch verfügbare Vollzellkapazität gegeben.  $C_k$  und  $C_a$  entsprechen den innerhalb der jeweilig dargestellten Potentialbereiche zur Verfügung stehenden thermodynamischen Kapazitäten von Anode und Kathode.

darüber hinaus

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S \quad (2.2)$$

und man erhält schließlich den Temperaturkoeffizienten der Ruhespannung gemäß

$$\frac{\partial U_0}{\partial T} = \frac{\Delta S}{nF} \quad [1, \text{S. } 86]. \quad (2.3)$$

Die Reaktionsentropie  $\Delta S$ , d.h. die Differenz der Entropien vor und nach der betrachteten Reaktion, ist ihrerseits a priori eine Funktion der Temperatur, wengleich diese Temperaturabhängigkeit meist vernachlässigt werden kann [17, 18]. Aufgrund der über dem Lithiierungsgrad veränderlichen (De-)Interkalationsmechanismen tritt für Batteriezellen darüber hinaus eine SOC-Abhängigkeit auf, d.h.  $\Delta S = f(\text{SOC}, T)$  [17, 18].

### 2.3.2 Impedanz

Ein gängiges Mittel zur Charakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen ist die Bestimmung ihrer elektrischen Impedanz. Diese ist für integrierbare Zeitsignale  $s(t) \in \mathcal{L}^1(\mathbb{R})$  [19, 20] mit der Fouriertransformation

$$\mathcal{F}(s(t)) := \int_{-\infty}^{\infty} s(t) e^{-j2\pi ft} dt \quad (2.4)$$

als Quotient

$$Z(jf) := \frac{\mathcal{F}\{U(t)\}}{\mathcal{F}\{I(t)\}} \quad (2.5)$$

der Fouriertransformierten der Stromanregung  $I(t)$  und der Spannungsantwort  $U(t)$  definiert. Die Impedanz entspricht einer Übertragungsfunktion von Strom zu Spannung im regelungstechnischen Sinne [21, S. 35]. Die Systembeschreibung mittels Übertragungsfunktion setzt jedoch voraus, dass das betrachtete System im untersuchten Betriebsbereich die Kriterien eines linear, zeitinvarianten Systems (LZI-System) erfüllt, d.h. im konkreten Fall der elektrischen Impedanz

- (i) *Linearität* Für die Stromanregung  $I(t)$  und die Spannungsantwort  $U(t)$  gilt das Superpositionsgesetz

$$I(t) = \lambda_1 I_1(t) + \lambda_2 I_2(t) \Rightarrow U(t) = \lambda_1 U_1(t) + \lambda_2 U_2(t) \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}, \quad (2.6)$$

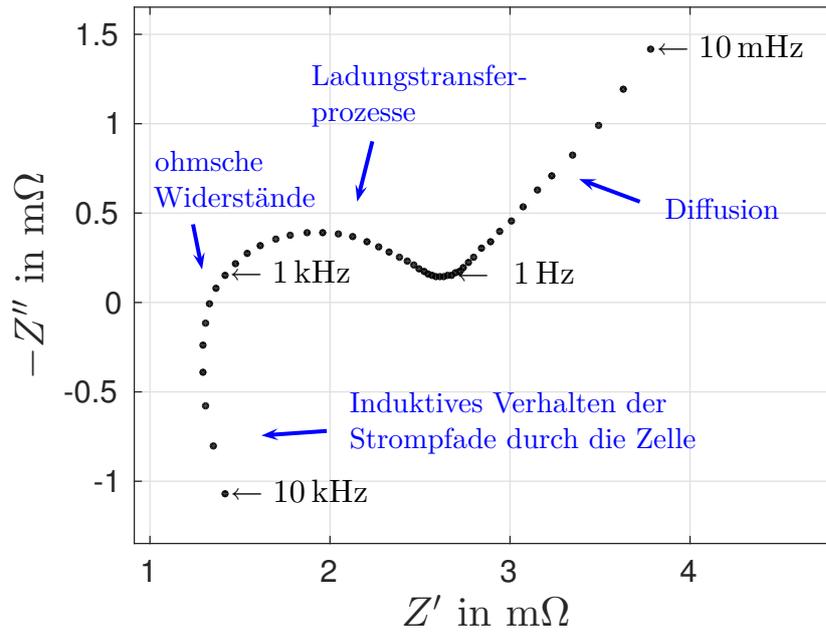
wobei  $U_i(t)$  die Systemantwort zur Anregung  $I_i(t)$  ( $i \in \{1; 2\}$ ) bezeichnet.

- (ii) *Zeitinvarianz* Ist durch  $U(t)$  die Systemantwort zur Anregung  $I(t)$  gegeben, so antwortet das zeitinvariante System auf die um  $t_0 \in \mathbb{R}$  zeitverschobene Anregung  $I'(t) = I(t - t_0)$  mit der Systemantwort  $U'(t) = U(t - t_0)$ .

Bei der Identifikation der Impedanz von Lithium-Ionen-Zellen wird die Linearität nach Ref. [22, S. 6] für mittelwertfreie, dynamische Kleinsignale mit Amplitude  $\hat{u}_{\text{dyn}} < 25$  mV in guter Näherung erfüllt. In praktischen Messungen zur Identifikation von Impedanzwerten wird die Stromamplitude üblicherweise so gewählt, dass sich Spannungsamplituden kleiner 10 mV einstellen [23]. Die Implementierung erfolgt z.B. mittels zeitdiskreter Abtastung von Strom und Spannung und Berechnung des Quotienten der diskreten Fourier-Transformationen beider Signale. Zur Sicherstellung der Zeitinvarianz des Systems, muss sich das System im vollständig relaxierten Zustand befinden, was durch Vorschaltung hinreichend langer Pausenzeiten vor der eigentlichen Messung erreicht werden kann. Aus der Voraussetzung  $U$  integrierbar resultiert für beliebige integrierbare Stromsignale außerdem die Anforderung der BIBO-Stabilität (engl. bounded input bounded output) des Systems [21]. Auch diese Anforderung ist in der Praxis erfüllt.

Impedanzwerte können nach Glg. (2.5) mit einer unbegrenzten Anzahl verschiedener Stromanregungen bestimmt werden, insbesondere durch die

- (i) *Impulsmethode* Wird für die Stromanregung ein Diracpuls  $I(t) = \delta(t)$  gewählt, so kann theoretisch die Impedanz direkt als Fouriertransformierte der Impulsantwort  $h(t) := U(t)|_{I(t)=\delta(t)}$  bestimmt werden. Das Verfahren findet wegen  $\delta(0) = \infty$  in der Praxis keine Verwendung.
- (ii) *Sprungmethode* Wird stattdessen der Einheitssprung  $I(t) = \Theta(t)$  verwendet, so kann



**Abbildung 2.5:** Exemplarisches Impedanzspektrum einer Lithium-Ionen-Zelle mit Graphit|NMC-Chemie (Kokam SLPB 75106205, Pouch, 16 Ah) bei mittlerem Ladezustand und Raumtemperatur. Zusätzlich sind in den verschiedenen Frequenzbereichen die jeweils hinsichtlich ihrer Beiträge zur Polarisation dominanten Prozesse eingetragen.

wegen  $\delta(t) = \frac{d}{dt}\Theta(t)$  und der Linearität des Fourieroperators  $\mathcal{F}$  die Impedanz als Fouriertransformierte  $Z(jf) = \mathcal{F}\{\frac{d}{dt}s(t)\}$  der zeitlichen Ableitung der Sprungantwort  $s(t) := U(t)|_{I(t)=\Theta(t)}$  bestimmt werden. Es ist jedoch zu bedenken, dass gemäß der spektralen Charakteristik des Einheitssprungs [24], die Amplituden bei niedrigen Frequenzen sehr hoch sind (Problem mit Linearitätsbedingung) und bei hohen Frequenzen klein (Problem mit kleinem Signal-Rausch-Verhältnis).

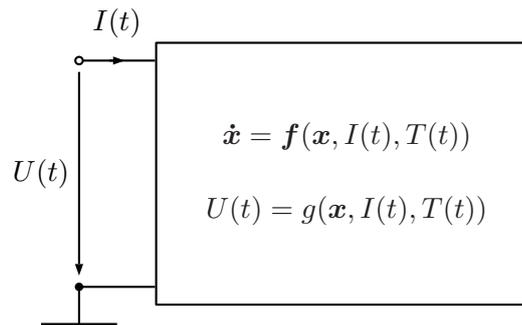
- (iii) *Monofrequente Methode* Das Standardverfahren zur messtechnischen Identifikation der Impedanz von Lithium-Ionen-Zellen ist die *elektrochemische Impedanzspektroskopie* mit monofrequenter Anregung. Hierbei werden für eine Reihe diskreter Frequenzen monofrequente Stromanregungen aufgeprägt. Die jeweiligen Impedanzwerte werden bestimmt, indem der Quotient der Fouriertransformierten im eingeschwungenen Zustand näherungsweise ermittelt wird [22, 25].

Bei Verwendung der monofrequenten Methode wird zu jeder vermessenen Frequenz ein komplexer Impedanzwert gefunden. Wie beispielhaft in Abb. 2.5 gezeigt, kann der frequenzabhängige Impedanzverlauf im sogenannten Nyquist-Plot nach Real- und Imaginärteil getrennt dargestellt werden. Die Impedanzcharakteristik im Bereich des halbkreisförmigen Bogens wird maßgeblich durch die Ladungstransferprozesse bestimmt, während bei niedrigeren Frequenzen Diffusionsprozesse sichtbar werden [26, 27].

### 2.3.3 Allgemeine Übertragungseigenschaften und Polarisation

Das elektrische Übertragungsverhalten zwischen der Stromanregung  $I(t)$  und der Spannungsantwort  $U(t)$  an den Klemmen der Zellen wird durch eine Vielzahl physikalischer Prozesse bestimmt. Dies umfasst lineare Prozesse wie ohmsche Spannungsabfälle [1, S. 17] oder diffusionsbedingte Überspannungen bei niedrigen Strömen [1, S. 103], aber auch nichtlineare Prozesse wie beispielsweise den Ladungstransfer nach Butler-Volmer [1, S. 166], nichtlineare Diffusionsüberspannungen bei hohen Strömen [1, S. 192] und die Ladezustandabhängigkeit des Ruhepotentials (vgl. Abb. 2.4). Während lineare Prozesse mithilfe der Fourier-Transformation durch eine frequenzabhängige Übertragungsfunktion  $H(f) : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$  (vgl. Literatur der Regelungstechnik [21, S. 35]) charakterisiert werden können, ist dies bei nichtlinearem Verhalten nicht möglich.

Die allgemeinste Beschreibungsform des nichtlinearen, dynamischen Gesamtübertragungsverhaltens ist gemäß Abb. 2.6 durch ein Differentialgleichungssystem mit den nichtlinearen Funktionen  $\mathbf{f} : \mathbb{R}^{n+1} \rightarrow \mathbb{R}^n$  und  $g : \mathbb{R}^{n+1} \rightarrow \mathbb{R}$ , sowie einem entsprechenden Zustandsvektor  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$  gegeben [28, S. 248].



**Abbildung 2.6:** Allgemeine, nichtlineare dynamische Systembeschreibung für Batteriezellen.

Zur Einschränkung der Komplexität werden häufig Beschreibungsformen auf Basis von Ersatzschaltbildern gewählt. Wie in Abb. 2.7 dargestellt, wird die Spannungsantwort dabei als Summe der Ruhespannung  $U_0$  sowie einer zusätzlichen dynamischen Polarisation aufgefasst [29, 30]. Beispiele für Prozesse der dynamischen Polarisation sind ohmsche oder diffusionsbedingte Überspannungen, wie auch der nichtlineare Ladungstransfer [1].

Im allgemeinen Fall mit Ruhespannungshysterese und nichtlinearem Ladungsdurchtritt müssen sowohl für die Abbildung der Ruhespannung als auch für die dynamische Polarisation nichtlineare, dynamische Modellstrukturen gefunden werden (vgl. Abb. 2.7 (a)). Eine vollständige Modellierung des Großsignalverhaltens ist daher sehr aufwendig.

Genügt eine näherungsweise Spannungsprädiktion, so können reduzierte Modelle wie in Abb. 2.7 (b) verwendet werden. Zum Beispiel kann die Ruhespannung unter Vernachlässigung

von Hysterese- und Entropieeffekten mithilfe einer nichtlinearen Abbildung  $f_0 : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ ,  $SOC \mapsto U_0$  dargestellt und somit als statische Nichtlinearität beschrieben werden. In der Anwendung kann für  $f_0$  eine einfache Wertetabelle hinterlegt werden. Gleichzeitig ist die Darstellung der Dynamik mithilfe einer Impedanzfunktion weit verbreitet. Dies impliziert linear, zeitinvariantes dynamisches Verhalten und liefert daher lediglich bei kleinen Auslenkungen um einen Arbeitspunkt gute Ergebnisse. Eine praktische Implementierung für Zeitbereichssimulationen erfordert im Allgemeinen die Berechnung der Faltungssumme der Stromanregung mit der Impulsantwort als inverser Fourier-Transformierter der Impedanzfunktion [21]. Die unter anderem durch den Ladungsdurchtritt verursachten Nichtlinearitäten lassen sich jedoch bei Annahme einer – per definitionem stromunabhängigen – Impedanzfunktion nicht abbilden. Daher existieren diverse Ansätze für die Erweiterung impedanzbasierter Modelle mithilfe von Korrekturtermen, Wertetabellen [29, 31] oder durch Zeitbereichssimulation von Impedanznetzwerken mit strom-, ladezustands-, und temperaturabhängigen Parametern [32].

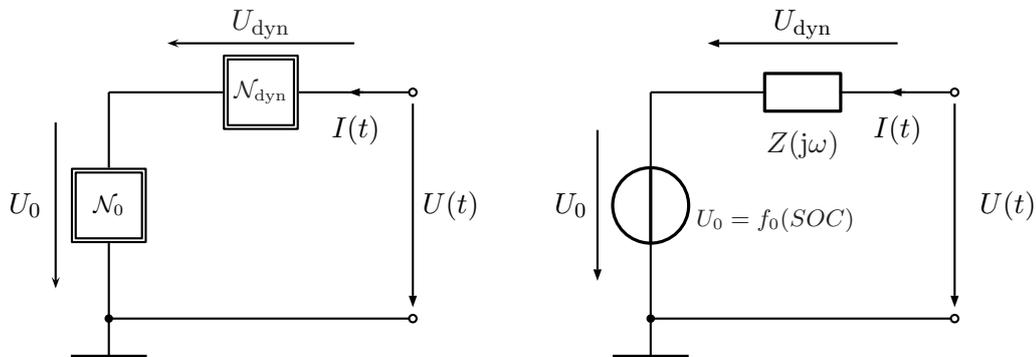


Abbildung 2.7: Ersatzschaltbildbeschreibung für Batteriezellen – (a) Nichtlineares Großsignalmodell (b) Reduziertes Modell.

### 2.3.4 Innenwiderstand

Die durch Aufprägung eines Stromes  $I(t)$  verursachte Spannungsauslenkung  $\Delta U(t) \approx U(t) - U_0(SOC_{AP}) = U_{dyn}(t)$  aus dem Arbeitspunkt mit  $SOC = SOC_{AP}$  (vgl. Abb. 2.7 (b)) folgt aufgrund der zellinternen Ladungstransport-, sowie Ladungstransferprozesse einer Tiefpasscharakteristik. Sie lässt sich daher mithilfe einer frequenzunabhängigen Kennziffer nicht ohne Beschränkung der Allgemeinheit beschreiben.

Dennoch sind derartige Kennziffern von großem Nutzen, falls eine vergleichbare, wenngleich systemtheoretisch nicht vollständige [21] Charakterisierung des Polarisationsverhaltens genügt. Es existieren zwei grundlegend verschiedene Konzepte zur Definition von Innenwiderstandswerten.

- (i) *Pulsbasierter Innenwiderstand ( $t_1$ -Widerstand)*

In Analogie zu den Vorgaben des FreedomCar Standards des U.S. national Office of

Energy Efficiency and Renewable Energy [33] sind vermöge

$$R_{t_1}^{\text{ch}} := \frac{U(t = t_1) - U(t = 0)}{I^{\text{ch}}} \quad \text{und} \quad (2.7)$$

$$R_{t_1}^{\text{dc}} := \frac{U(t = t_1) - U(t = 0)}{-I^{\text{dc}}} \quad (2.8)$$

die  $t_1$ -Widerstände in Laderichtung, bzw. Entladerichtung definiert. Diese werden ausgehend von einem relaxierten Zustand bei  $t = 0$  durch Aufprägen sprungförmiger Ladeströme

$$I(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq 0 \\ I^{\text{ch}} & \text{für } t > 0 \end{cases} \quad I^{\text{ch}} > 0, \quad (2.9)$$

bzw. Entladeströme

$$I(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq 0 \\ -I^{\text{dc}} & \text{für } t > 0 \end{cases} \quad I^{\text{dc}} > 0 \quad (2.10)$$

ermittelt. Pulsbasierte  $t_1$ -Widerstandswerte werden daher durch die bis zum Zeitpunkt  $t_1$  bereits abgeklungenen Polarisationsprozesse dominiert, während langsamere Prozesse geringeren Niederschlag finden. Insbesondere erlaubt die Wahl einer kleinen Analysezeit  $t_1$  eine selektive Analyse schnellerer Polarisationsprozesse während für große  $t_1$  die Polarisation durch langsame Prozesse einen größeren Anteil am Widerstandswert einnimmt.

- (ii) *Monofrequenter Innenwiderstand ( $f_1$ -Widerstand)* Im Gegensatz zum pulsbasierten Innenwiderstand handelt es sich beim  $f_1$ -Widerstand um nichts anderes als die Auswertung der Impedanzfunktion  $|Z(jf)|$  an der Stelle  $f = f_1$  (LZI-Verhalten des Systems vorausgesetzt, siehe Abs. 2.3.2).

Er ist bei monofrequenter Anregung mit Amplitude  $\hat{I}$  als Quotient der Scheitelwerte  $\hat{I}$  und  $\hat{U}$  der Stromanregung, bzw. der Spannungsantwort definiert:

$$R_{f_1, \hat{I}} = \frac{\hat{I}}{\hat{U}} \quad (2.11)$$

Messgeräte zur näherungsweisen Bestimmung bestimmter  $f_1$ -Widerstände sind als Massenware erhältlich.

### 2.3.5 Pulsleistung

Als Pulsleistungen werden die Leistungswerte bezeichnet, welche maximal in Lade- oder Entladerichtung zur Verfügung stehen, ohne, dass die Zellspannung den spezifizierten Betriebs Spannungsbereich verlässt. Gemäß dem FreedomCar Standard [33] lassen sich diese mithilfe

der zuvor eingeführten  $t_1$ -Widerstände näherungsweise bestimmen

$$P_{t_1}^{\text{ch}} := U_{\text{max}} \frac{U_{\text{max}} - U_0}{R_{t_1}^{\text{ch}}} \quad (2.12)$$

$$P_{t_1}^{\text{dc}} := U_{\text{min}} \frac{U_{\text{min}} - U_0}{R_{t_1}^{\text{dc}}}. \quad (2.13)$$

Dabei bezeichnen  $U_{\text{min}}, U_{\text{max}}$  die obere, bzw. untere Begrenzung des vom Hersteller vorgegebenen Betriebsspannungsbereiches.

### 2.3.6 Praktische Ladezustandsdefinition

Die Tatsache, dass die Klemmenspannung im nicht-relaxierten Zustand stets durch die Summe aus Ruhespannung und dynamischer Polarisation gegeben ist, erschwert bei der Durchführung praktischer Messungen das reproduzierbare Einstellen vorgegebener Ladezustände. Geht man von einer ruhespannungsbasierten SOC-Definition (vgl. Abschnitt 2.3.1) aus, so müsste zum Einstellen des entladenen Zustandes  $SOC = 0$

- (i) entweder eine Konstantspannungsentladung bei  $U = U_{\text{eod}}$  bis zum Erreichen eines vollständig relaxierten Zustandes (relaxierter Zustand  $\Leftrightarrow U_{\text{dyn}} = 0$ ), oder
- (ii) – näherungsweise Gültigkeit des reduzierten Modells 2.7 (b) vorausgesetzt – eine Entladung bis zur je nach aktueller Polarisation zu aktualisierenden Abbruchspannung  $U_{\text{cutoff}}(t) = U_{\text{eod}} - U_{\text{dyn}}(t)$

durchgeführt werden. Während (i) aufgrund der erforderlichen Zeitdauer ( $t \rightarrow \infty$ ) unrealistisch ist, ist für (ii) zu jedem Zeitpunkt der Entladung eine präzise Schätzung der dynamischen Polarisation  $U_{\text{dyn}}(t)$  erforderlich, was die Implementierung und Validierung eines modellbasierten Schätzverfahrens nötig macht, vgl. [34]. Stattdessen wird für die in dieser Arbeit durchgeführten Messreihen die folgende Vereinbarung getroffen:

Der Zustand  $SOC = 0$  wird in den in dieser Arbeit gezeigten Messreihen als der Zustand nach Durchführung einer Konstantstrom(CC)-/ Konstantspannungs(CV)-Entladung mit  $I_{\text{CC}}$  und  $I_{\text{end}}$  bei  $U_{\text{CV}} = U_{\text{eod}}$  bei der Umgebungstemperatur  $T_{\text{amb}}$  definiert. Durch die Wahl einer relativ hohen Umgebungstemperatur (z.B.  $T = 27,5^\circ\text{C}$ ), sowie eines geringen Abschaltstroms (z.B.  $I_{\text{end}} = C/20$ ) kann die Abweichung von der entsprechenden ruhespannungsbasierten Ladezustandsdefinition ( $SOC = 0 \Leftrightarrow U_0(SOC) = U_{\text{eod}}$ ) minimiert werden.

Für die laufende Berechnung des Ladezustandes ausgehend von einem entladenen Zustand bei  $t = 0$  kommen je nach Anwendungsfall die nachfolgend aufgeführten Konventionen zur Anwendung:

- (i) *Basierend auf der Nennkapazität* – Der Ladezustand ist gemäß  $SOC(t) := Q(t)/C_N$  gegeben, wobei mit  $Q := \int_0^t I(t')dt'$  die durch Stromintegration ermittelte Lademenge

bezeichnet ist.

- (ii) *Basierend auf der aktuellen Kapazität* – Die Definition ist analog zu (i), jedoch wird die anhand eines definierten Testzyklus ermittelte, alterungsabhängige Restkapazität  $C(t)$  der Zelle herangezogen:  $SOC(t) := Q(t)/C(t)$ .

**Bemerkung** Soll der Ladezustand über längerfristige Zyklisierungstests hinweg mittels einer durchgängigen Stromintegration bestimmt werden, so sind auch die durch den Coulomb-Wirkungsgrad  $\eta_C \lesssim 1$  repräsentierten Ladungsverluste durch irreversible Nebenreaktionen zu berücksichtigen. Die in (i) und (ii) für die Berechnung von  $SOC(t)$  genutzten Ladungsmengen  $Q(t)$  müssen dann durch die effektive Ladungsmenge

$$Q_{\text{eff}} := \int_0^t \eta_C u(t') I(t') dt' + \int_0^t (1 - u(t')) I(t') dt' \quad (2.14)$$

ersetzt werden, wobei

$$u(t) := \begin{cases} 1 & \text{falls } I(t) > 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.15)$$

während des Ladens den Wert eins und sonst den Wert null annimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf die Berechnung von Ladungsdurchsätzen bei längerfristiger Zyklisierung verzichtet, weshalb Effekte von Coulomb-Wirkungsgraden  $\eta_C < 1$  auf den Ladezustand nicht weiter betrachtet werden.

## 2.4 Degradationseffekte

Während des Betriebs von Lithium-Ionen-Zellen sind Alterungseffekte, welche sich durch eine Degradation der verfügbaren Kapazität  $C(t)$  bemerkbar machen, unausweichlich.

Abhängig von den Betriebsbedingungen, der verwendeten Zellchemie, der Elektrodenbalancierung, dem Zellformat, etc. trägt eine Vielzahl von Prozessen zur Verringerung der verfügbaren Zellkapazität, sowie zur Verlangsamung der Zellkinetik im laufenden Betrieb bei [35, 36]. Je nach Art der Degradation kann darüber hinaus die Sicherheit des Lithium-Ionen-Systems beeinflusst werden [37]. Die in Abb. 2.8 und Abb. 2.9 dargestellten Mechanismen bilden einen großen Teil der in der Literatur beschriebenen Degradationserscheinungen in Graphit|NMC(Schichtoxid)-Zellen ab [35]. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Fokus auf die Temperaturabhängigkeit der im Betrieb auftretenden Alterungsphänomene gelegt. Im Folgenden werden die dominanten Degradationsprozesse im unteren, sowie im oberen Bereich des für den Betrieb von Lithium-Ionen-Batterien geeigneten Temperaturfensters näher erläutert.

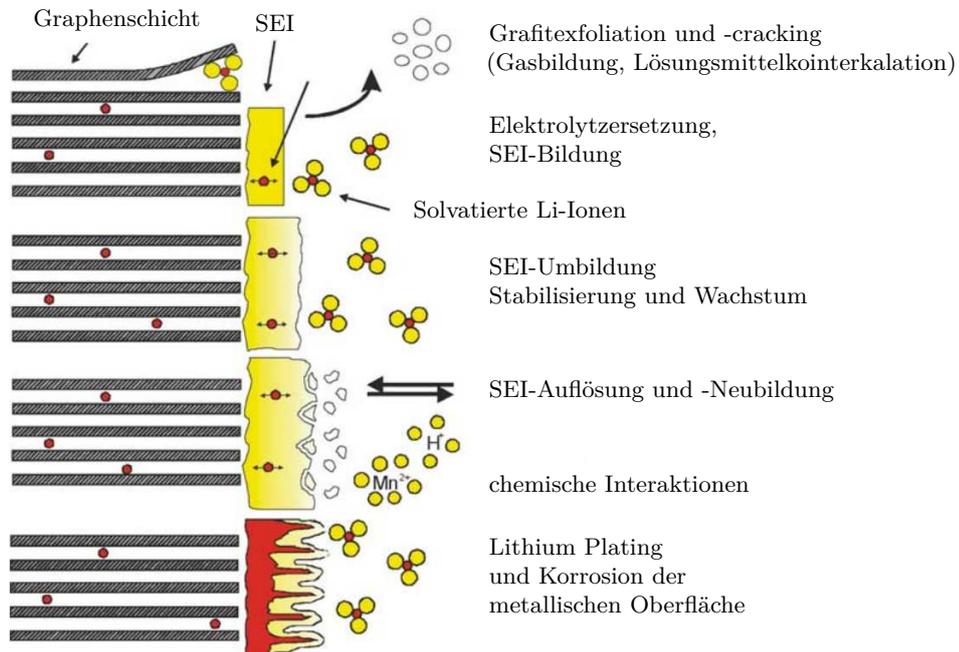


Abbildung 2.8: Alterungsmechanismen an Graphitelektroden (negative Elektrode) in Lithium-Ionen-Zellen nach [35].

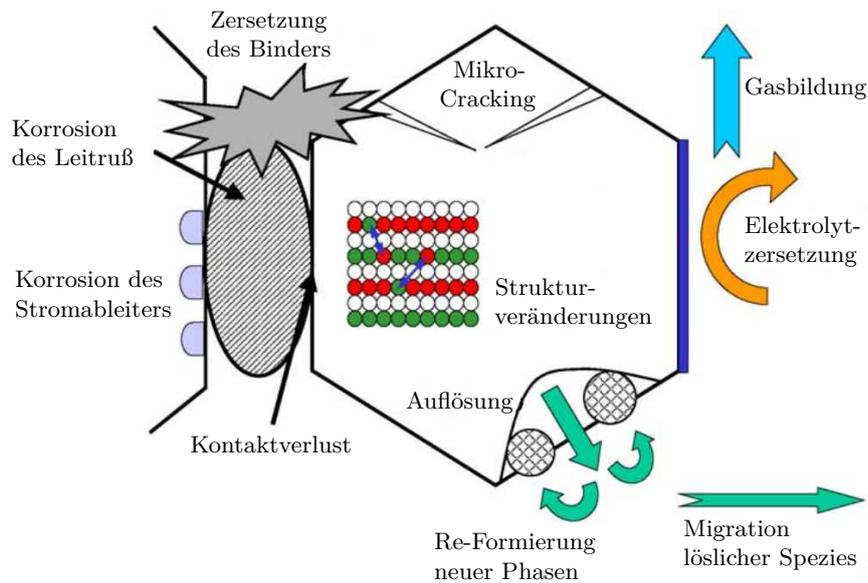


Abbildung 2.9: Alterungsmechanismen an Schichtoxidelektroden (positive Elektrode) in Lithium-Ionen-Zellen nach [35].

### 2.4.1 Niedertemperaturalterung

Der kritischste Alterungsmechanismus bei niedrigen Temperaturen ist das Lithium-Plating, d.h. die Abscheidung metallischen Lithiums auf der negativen Elektrode [38, 39]. Der Effekt tritt ausschließlich in Laderichtung bei hinreichend hoher Strombelastung auf. Unzureichende kinetische Eigenschaften der Graphitelektrode bei niedrigen Temperaturen sind die wesentliche Ursache des Effekts. Die Lithiuminterkalation wird unter diesen Bedingungen aufgrund limitierter ionischer Diffusionsprozesse und der bei niedrigen Temperaturen erschwerten Ladungsdurchtrittsreaktionen verlangsamt [38]. Dies führt zu einem Absinken des elektrochemischen Potentials an der Oberfläche bis es schließlich zu einer Bevorzugung der metallischen Abscheidung gegenüber den Interkalationsprozessen kommt [35, 40–42]. Infolge von Lithium-Platings werden sowohl Verluste der verfügbaren Kapazität sowie ein Anstieg von Polarisationsseffekten im Betrieb beobachtet.

Die irreversible und stromunabhängige Kapazitätsabnahme kann durch den Verlust der elektronischen Verbindung zwischen Partikeln des metallischen Lithiums erklärt werden. Wie von M. Petzl und M. A. Danzer diskutiert [38], ist dies eine Folge der Auflösung von Lithiumbrücken zwischen dem metallisch abgeschiedenen Lithium und dem unter der SEI liegenden Graphit, welche insbesondere beim Entladen auftritt. Als Folge entstehen Agglomerationen von elektronisch isoliertem, *totem Lithium*, welche ihrerseits aufgrund der Reaktivität des Lithiums mit dem Elektrolyten von einer Deckschicht passiviert werden. Die Agglomerate von totem Lithium stehen für die weitere Zyklisierung nicht zur Verfügung und tragen daher unmittelbar zur Kapazitätsdegradation bei [43, 44].

Die zusätzliche Polarisierung lässt sich als Sekundäreffekt auffassen. Der durch die metallische Abscheidung induzierte mechanische Stress führt zu Beschädigungen der SEI und vermindert daher deren passivierende Funktion. Es kommt zur verstärkter Elektrolytreduktion und Neubildung von SEI, was mit einer kontinuierlichen Verschlechterung der kinetischen Eigenschaften der SEI einhergeht [38]. Darüber hinaus kommt es durch die Deckschichtbildung auf den toten Lithiumpartikeln zur verstärkten Reduktion der Elektrolytspezies. Die daraus resultierende, schleichende Austrocknung des Elektrolyten führt zu verminderter ionischer Leitfähigkeit und einer weiteren Erhöhung der Polarisierung.

In der Literatur werden darüber hinaus negative Einflüsse auf die Sicherheit der Zellen diskutiert [37, 45]. Insbesondere stellt dendritisch aufwachsendes Lithium-Plating eine Gefahr für die mechanische Integrität des Separators dar. Ein resultierender interner Kurzschluss kann im schlimmsten Fall zum sogenannten thermischen Durchgehen [37] und zur Zerstörung der Zelle führen [46].

## 2.4.2 Hochtemperaturalterung

Während des Zyklisierens bei höheren Temperaturen ist die Kinetik von Diffusions- und Ladungstransferprozessen wesentlich verbessert. Unter diesen Bedingungen kann innerhalb der spezifizierten Spannungsgrenzen die gesamte Strombelastung durch die Interkalationsreaktionen getragen werden, so dass es nicht zum Absinken des Oberflächenpotentials auf das Niveau des Lithium-Platings kommt [40]. Die bei hohen Temperaturen auftretenden Kapazitätsverluste werden daher durch grundsätzlich andere Prozesse dominiert.

Temperaturgetriebene Nebenreaktionen wie die Reduktion von Elektrolytspezies, Korrosionserscheinungen oder die (elektro-)chemische Zersetzung des Binders spielen im Vergleich zum Betrieb bei niedrigen Temperaturen eine größere Rolle. Als Sekundäreffekt solcher Zersetzungsreaktionen kann es darüber hinaus zur elektrischen Isolation einzelner Aktivmaterialpartikel kommen [43, 44].

Analog zur Niedertemperaturalterung, ist auch bei Hochtemperaturalterung mit einer Zunahme der Polarisation im Betrieb zu rechnen. Dieses lässt sich insbesondere auf exzessives SEI-Wachstum [12, 35, 47, 48], Elektrolytaustrocknung, Kontaktverschlechterung, sowie Verringerung der elektrochemisch wirksamen Oberflächen zurückführen. Insbesondere bei hohen (Ent-)Laderaten ist darüber hinaus zusätzliches SEI-Wachstum in Folge von Rissbildung in der SEI, bzw. Partikelrissen aufgrund von mechanischem Stress zu erwarten [49].

Desweiteren geht die hochtemperaturgetriebene Deckschichtbildung mit einem Verlust an zur Verfügung stehender Kapazität einher. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das im Rahmen der Deckschichtbildung oxidierte Lithium nicht mehr länger für die weitere (De-)Interkalation in den Elektroden zur Verfügung steht.

## 2.4.3 Begriffsdefinition: Verlust zyklisierbaren Lithiums vs. Aktivmaterialverlust

**Verlust zyklisierbaren Lithiums** Von Verlust zyklisierbaren Lithiums (VzL) spricht man, falls sich – bedingt durch lithiumkonsumierende Nebenreaktionen – die Menge der für Interkalationsreaktionen zur Verfügung stehenden Lithiumionen reduziert. Es handelt daher um einen Alterungseffekt, der durch eine Vielzahl an Prozessen verursacht werden kann. Die relevantesten Beispiele sind die Bildung von totem Lithium nach metallischer Lithium-Abscheidung und die Bildung von SEI auf Graphit oder metallischem Lithium durch Elektrolytreduktion an der Anode.

**Aktivmaterialverluste** Kommt es, im Gegensatz dazu, zu einem Verlust der elektrochemischen Aktivität der Interkalationsmaterialien an Anode oder Kathode, so spricht man von Aktivmaterialverlusten (AMV). AMV werden z.B. durch chemische Zersetzung des Aktivmaterials selbst, durch den Verlust der elektronischen Kontaktierung zum Stromableiter, durch

Porenverstopfung oder durch völlige Austrocknung, d.h. Verlust der Anbindung von Partikeln an den Elektrolyt, ausgelöst. Als Ursachen für elektrische Isolierung werden z.B. die Zersetzung von Binder, sowie die Korrosion des Leitruß oder des Stromableiters diskutiert [35].

**Alterungszustand SOH** Der Alterungszustand SOH einer Batterie (bzw. Batteriezelle) ist ein weiteres Maß für die Kapazitätsdegradation. Er kann beispielsweise durch

$$SOH := 1 - 5 \cdot \frac{C(t_0) - C(t)}{C(t_0)} \quad (2.16)$$

definiert werden, wobei  $C(t_0)$  die Kapazität der neuen Batterie und  $C(t)$  die verbleibende Restkapazität zum Zeitpunkt  $t$  bezeichnen. Der SOH der neuen Batterie ist daher 1. Unterschreitet die Restkapazität eine Schwelle von 80 % der ursprünglichen Kapazität, so ist das Lebensende erreicht ( $SOH = 0$ ).

## 2.5 Mechanische Effekte

Während des Betriebs von Lithium-Ionen-Zellen kommt es zu reversibler und irreversibler Dilatation auf Vollzellebene, welche durch Dilatometrie, d.h. Dickenmessung, messtechnisch erfasst werden können. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Dilatationseffekte untersucht, um Rückschlüsse auf das elektrochemische Verhalten der Zellen zu ziehen. Die gefundenen Effekte werden durch Lithium-(De-)Interkalation in den Aktivmaterialien, Lithium-Plating, sowie thermische Ausdehnung erklärt [50–53].

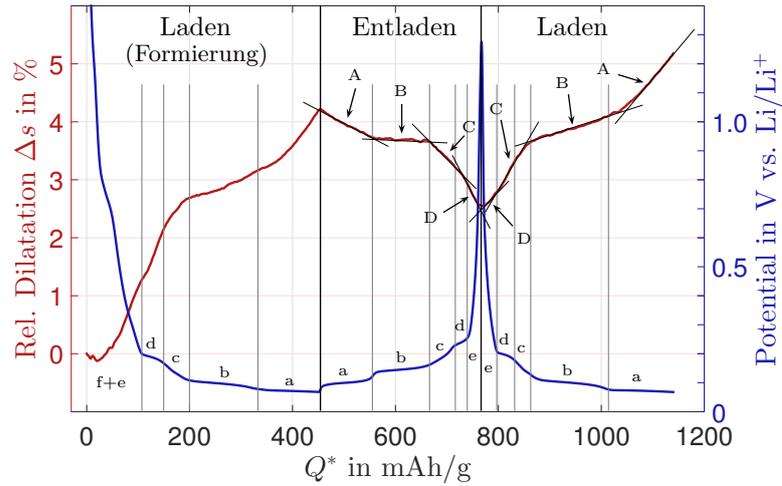
### 2.5.1 Dilatation durch Lithium-Interkalation

#### 2.5.1.1 Anode

Abb. 2.10 zeigt das typische Resultat einer niederratigen, galvanostatischen Dilatometriemessung von Graphit als Anode mit gleichzeitiger Aufzeichnung des Potentialverlaufes. Die konkrete Messung umfasst die ersten eineinhalb Zyklen einer Elektrode mit 92 Gew.% Graphit (SFG 6) und 8 Gew.% PVdF. Sie wurde mithilfe eines ECD-1 Dilatometers (EL-CELL GmbH, Hamburg) durchgeführt. Für Details siehe Ref. [51].

Im ersten Halbzyklus kommt es zu stark ausgeprägten Formierungseffekten mit einer Gesamtausdehnung von mehr als 4 %. Dies ist im Wesentlichen auf SEI-Bildung durch initiale Lösungsmittelkointerkalation [54], sowie Partikelumordnung im Rahmen der Partikelexpansion bei erstmaliger Lithiuminterkalation zurückzuführen.

Im Gegensatz dazu liegt die Dilatation während der folgenden Deinterkalation bei lediglich ca. 2 %, wobei ein Potentialbereich von ca. 1,2 V bis 70 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> abgedeckt wird.



**Abbildung 2.10: Dilatation und Spannungsantwort einer Graphit-Halbzelle über der spezifischen Ladungsmenge. Die Darstellung umfasst die ersten eineinhalb Zyklen [51].**

Die Potentialkurve weist klar erkennbare Sprünge und Potentialplateaus auf. Im Vergleich mit dem schematischen Potentialverlauf aus Abb. 2.2, lassen sich die durch kleine Buchstaben gekennzeichneten Potentialplateaus den einzelnen Phasengleichgewichten des Graphit-Stagings zuordnen:

- a:  $1 \leftrightarrow 2$
- b:  $3L(2L) \leftrightarrow 2$
- c:  $3L \leftrightarrow 4L$
- d:  $\leq 4L$

Wie anhand der Unterteilung der Dilatationskurve mit Großbuchstaben gezeigt wird, spiegeln sich die Staging-Effekte auch in den Ausdehnungsdaten wider. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Knickstellen der Dilatationskurve und den Potentialsprüngen. Niedrige Stromraten vorausgesetzt, kann jedem Potentialplateau, bzw. Phasengleichgewicht ein Bereich konstanter Steigung in der Dilatationskurve zugeordnet werden.

Idealisierend kann angenommen werden, dass die Steigung der Dilatationskurve in den individuellen Bereichen proportional zum Differenzenquotient

$$\frac{ds}{dQ} \propto \frac{d(\mathcal{S}_i) - d(\mathcal{S}_j)}{x(\mathcal{S}_i) - x(\mathcal{S}_j)} =: D_{\mathcal{S}_i, \mathcal{S}_j} \quad (2.17)$$

der Schichtabstände  $d$  und der Lithierungsgrade  $x$  der am jeweiligen Phasengleichgewicht beteiligten Stages ist, wobei diese symbolisch durch  $\mathcal{S}_i$  und  $\mathcal{S}_j$  bezeichnet werden. Unter Verwendung der Zahlenwerte aus Tab. 2.1, lässt sich beispielsweise der Grund für die vergleichsweise

niedrige Steigung in Bereich B ( $3L \leftrightarrow 2$ ) nachvollziehen:

$$\left. \begin{array}{l} D_{4L,3L} \approx 0.54 \text{ \AA} \\ D_{3L,2} \approx 0.14 \text{ \AA} \\ D_{2,1} \approx 0.40 \text{ \AA} \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} D_{3L,2} \ll D_{4L,3L} \\ D_{3L,2} \ll D_{2,1} \end{array} \quad (2.18)$$

**Bemerkung** Basierend auf den bloßen Spannungs- und Dilatationsdaten ist es nicht möglich, Hinweise für die Bildung der verarmten Stage 2L klar nachzuweisen. Daher wird hier und im Folgenden die vereinfachte Annahme eines  $3L \leftrightarrow 2$ -Überganges im Potentialplateau bei ca. 100 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> (vgl. Abb. 2.10 Bereich b) zugrunde gelegt. Die mögliche Bildung einer Phase von Stage 2L wird vernachlässigt. Dies ist in Übereinstimmung mit zuvor veröffentlichten Ergebnissen [55].

### 2.5.1.2 Kathode

Wie an der Anode, so hat auch die Lithium-(De-)Interkalation an der Kathode Auswirkungen auf das Dilatationsverhalten.

Im Rahmen von Strukturanalysen mit NMC-Materialien lassen sich mit sinkendem Lithiierungsgrad (Laden der Zelle) monoton fallende Einheitszellvolumina beobachten. Der Effekt ist für niedrige Lithiierungsgrade  $y < 0,5$  in  $\text{Li}_y[\text{Ni}_k\text{Mn}_{1-k-l}\text{Co}_l]\text{O}_2$  leicht verstärkt [56, 57].

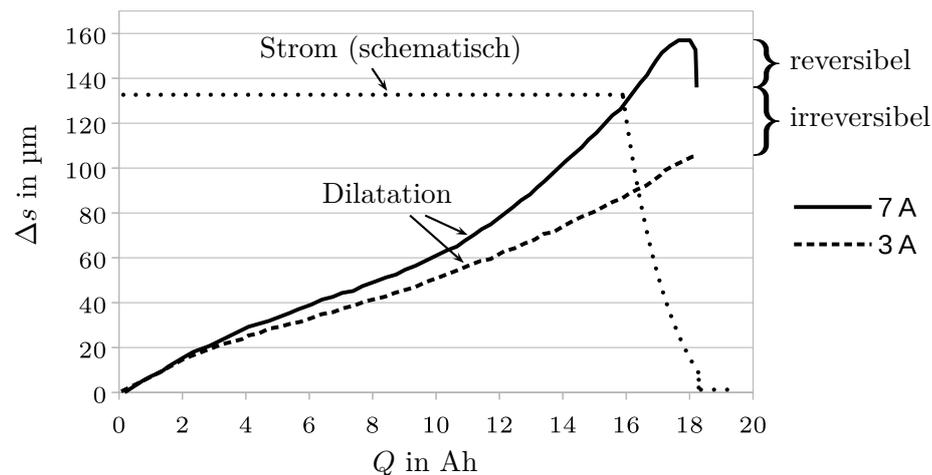
Zum Zwecke der Demonstration des Effekts auf Vollzellebene zeigen Nagayama et al. [58] eine Studie des Dilatationsverhaltens an LTO|NMC-Zellen. LTO als Anodenmaterial weist keinerlei mechanische Ausdehnung auf und beeinflusst daher die Daten nicht. Es zeigen sich weitgehend unveränderte Zelldimensionen für NMC-Potentiale bis ca. 4,15 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Nur bei höheren Potentialen wird eine gewisse Schrumpfung beobachtet.

Basierend auf den genannten Arbeiten lässt sich annehmen, dass die Dilatationseffekte von NMC-Elektroden beim Laden der Vollzelle tendenziell in Richtung einer Schrumpfung wirken. In einem weiten Ladezustandsbereich können sie jedoch gegenüber den graphitbedingten Effekten vernachlässigt werden.

## 2.5.2 Dilatation durch Lithium-Plating

Wie bereits in der Literatur am Beispiel einer graphitbasierten 20 Ah-Pouchzelle gezeigt [50], kommt es bei hohen Laderaten und niedrigen Temperaturen zu einem zusätzlichen Dickenauftrag. Dies lässt sich auf die Abscheidung metallischen Lithiums (*Lithium-Plating*, siehe auch Abs. 2.4.1) zurückführen.

Entsprechend der teilreversiblen Natur des Lithium-Platings beobachtet man bei einer Ladung unter entsprechenden Betriebsbedingungen einen teilreversiblen zusätzlichen Dickenauftrag.



**Abbildung 2.11: Zusätzlicher reversibler und irreversibler Dickenauftrag an einer 20 Ah-Pouchzelle aufgrund von Lithium-Plating beim Laden. Die Umgebungstemperatur beträgt  $T = -5\text{ °C}$ . Lithium-Plating tritt nur bei  $I = 7\text{ A}$ , nicht jedoch bei  $I = 3\text{ A}$  auf. Daten aus [50].**

Siehe Abb. 2.11 für die Darstellung der Dickenzunahme während einer CCCV-Vollladung mit Auftreten von Lithium-Plating ( $I = 7\text{ A}$ ), sowie unterhalb der Einsetzschwelle von Lithium-Plating ( $I = 3\text{ A}$ ).

### 2.5.3 Thermische Expansion

Neben Dilatationseffekten aufgrund von Lithium-(De-)Interkalation oder Lithium-Plating, liefert auch die durch Temperaturänderungen verursachte thermische Ausdehnung einen messbaren Beitrag zum Ausdehnungsverhalten von Lithium-Ionen-Zellen. Im Hinblick auf die Interpretation von Dilatometriedaten ist dies sowohl im Falle einer Selbsterwärmung der Zellen im Betrieb, wie auch bei Änderung der Umgebungstemperatur zu beachten.

Abb. 2.12 stellt die relative, auf die Zelldicke normierte Ausdehnung  $\Delta s$  in Abhängigkeit der Zelltemperatur für verschiedene Lager-SOCs graphisch dar. Die gezeigten Daten sind frei von Einflüssen des Messaufbaus [59]. Im Bereich der Raumtemperatur lässt sich für mittlere SOC's ein Temperatureausdehnungskoeffizient von ca.  $0,007\%/^{\circ}\text{C}$  ablesen. Für niedrige Temperaturen  $T \leq 0\text{ °C}$  weist der beispielhaft vermessene Zelltyp Kokam SLPB 75106205 ( $C_N = 16\text{ Ah}$ , Pouch) einen negativen Ausdehnungskoeffizient auf. Es lässt sich vermuten, dass dies in Analogie zur Anomalie des Wassers auf das Einsetzen von Kristallisationsprozessen bei niedrigen Temperaturen zurückzuführen ist.

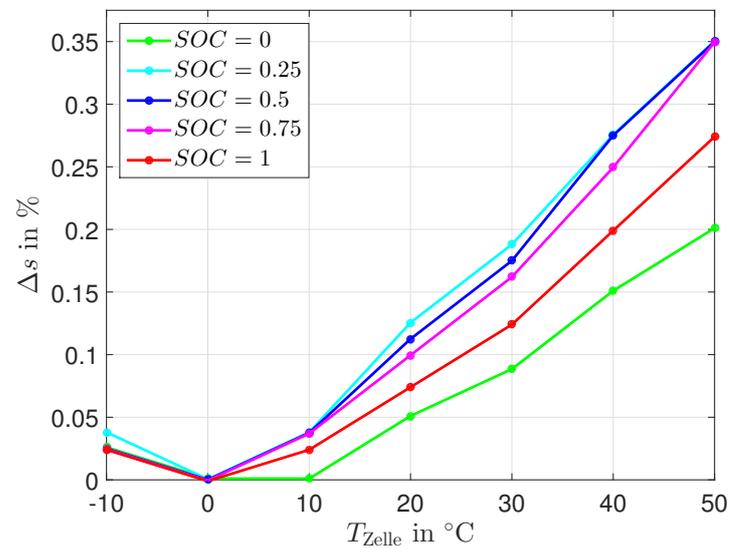


Abbildung 2.12: Temperaturexpansion der 16 Ah-Pouchzelle (Kokam SLPB 75106205) bei verschiedenen SOC. Die Größe  $\Delta s$  bezeichnet die relative Ausdehnung bezogen auf die Zelldicke. Der Wert bei  $T = 0^{\circ}\text{C}$  ist für alle Kurven auf null gesetzt [51, 59].

## 3 Verfahren zur retrospektiven Alterungsanalyse

Nachfolgend werden Verfahren zur retrospektiven Analyse des Betriebs- und Alterungsverhaltens von Lithium-Ionen-Zellen behandelt. Diese Verfahren erlauben die Charakterisierung bestehender Alterungseffekte basierend auf Messdaten aus dem laufenden Betrieb oder speziellen Charakterisierungstests. Im Gegensatz zu den Methoden der In-situ-Detektion (siehe Kap. 4) sind sie jedoch nicht für die Erkennung kritischer Betriebszustände (z.B. zu hohe Laderate beim Schnellladen) im Betrieb geeignet.

Es werden zunächst einige gängige Methoden der retrospektiven Alterungscharakterisierung vorgestellt und bewertet. In Ergänzung wird das in Ref. [60] eingeführte Verfahren zur Unterscheidung verschiedener Alterungseffekte mittels kombinierter Auswertung von Kapazitäts- und Polarisationsdegradation vorgestellt.

### 3.1 Stand der Technik

#### 3.1.1 Kapazitätstest unter Nennbedingungen

Mittels einer regelmäßigen Bestimmung der verbleibenden Restkapazität  $C(t)$  unter Nennbedingungen, lässt sich der Kapazitätsverlauf für die gesamte Lebensdauer des Speichers ermitteln. Die Nennbedingungen, d.h. das für den Kapazitätstest zu nutzende (Ent-)Ladeverfahren sowie die dabei einzustellende Umgebungstemperatur, können meist dem Datenblatt des Zelltyps entnommen werden. Der Kapazitätsverlust  $C^{\text{loss}} = C(t = t_0) - C(t)$  gegenüber dem Neuzustand  $t = t_0$  (BOL) ist das wichtigste Maß für die Quantifizierung der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien.

#### 3.1.2 Alterung und Impedanz

Alle gängigen Lithium-Ionen-Systeme zeigen zudem im Verlauf ihrer Degradation steigende Polarisation, d.h. bei ansonsten gleichbleibenden Betriebsbedingungen kommt es mit fortschreitender Zellalterung zu einem Anstieg der dynamischen Spannungsabfälle  $u_{\text{dyn}}$  im Betrieb.

Die klassische Impedanzspektroskopie, welche eine vollständige Beschreibung des dynamischen

Verhaltens für kleine, mittelwertfreie Anregungen erlaubt (vgl. Abs. 2.3.2), bietet daher ein Mittel zur Charakterisierung alterungsbedingter Veränderungen [35, 61]. Insbesondere lassen sich anhand bestimmter Veränderungen in der Nyquist-Darstellung Rückschlüsse auf bestimmte Degradationsmechanismen ziehen, z.B.:

- (i) *Gleichmäßige Verschiebung nach rechts* Eine frequenzunabhängige Verschiebung des gesamten Spektrums in Richtung der reellen Achse entspricht einem Anstieg der ohmschen Komponente des Innenwiderstandes. Dies kann als Indiz für Elektrolytzerersetzung [62] oder Aktivmaterialverluste (Verlust an aktiver Oberfläche) gewertet werden.
- (ii) *Auftreten zusätzlicher Halbkreisbögen* Für die zyklische Alterung von Graphit|(NMC/Mg-Spinell)-Zellen wird von Stiaszny et al. [63] ein Zusammenhang zwischen dem kathodischen Ladungstransfer und der deutlichen Ausprägung eines entsprechenden Halbkreisbogens nachgewiesen. Für den anodenseitigen Ladungstransfer (Graphit) ist ein vergleichbares Verhalten nicht beschrieben. Mittels experimenteller Graphit|Graphit-Zellen kann sogar eine Schrumpfung des graphitischen Ladungstransferbogens bei zyklischer Alterung beobachtet werden [63].
- (iii) *Verstärkte Rechtsverschiebung bei niedrigen Frequenzen* Bei niedrigen Frequenzen sind Polarisierungseffekte aufgrund von Diffusionslimitierung dominant [27, 62]. Eine verstärkte Rechtsverschiebung des Spektrums bei niedrigen Frequenzen kann daher als Degradation dieser Diffusionseigenschaften interpretiert werden.

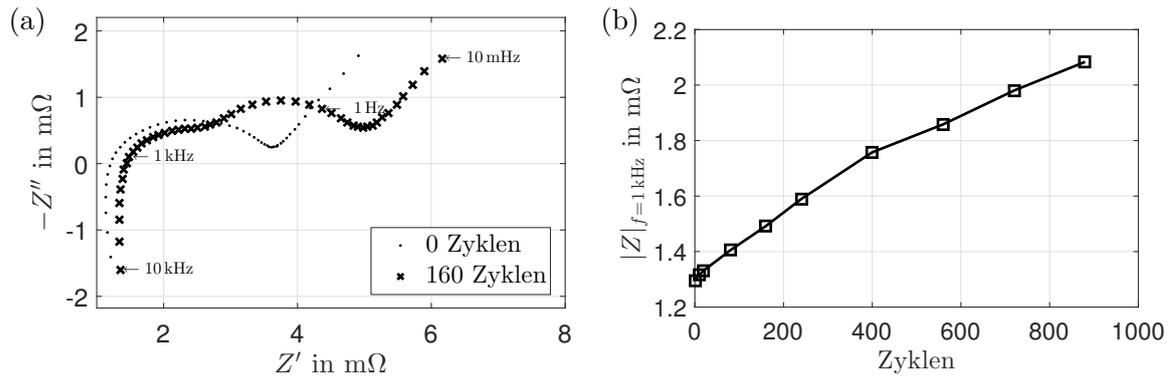
In Abb. 3.1 (a) sind Alterungserscheinungen im Impedanzspektrum einer Pouchzelle (Kokam SLPB 75106205, 16 Ah) dargestellt. Es handelt sich um eine symmetrische CCCV-Zyklisierung bei  $T = 22,5^\circ\text{C}$  innerhalb der Spannungsgrenzen  $2.7\text{ V} < U < 4.2\text{ V}$  mit  $I^{\text{ch}} = I^{\text{dc}} = 1\text{ C}$  und  $|I_{\text{end}}| = C/20$  zum Ende der CV-Phasen. Es ist eine Überlagerung aller zuvor genannten Effekte (i)-(iii) erkennbar.

### 3.1.3 Alterung und Innenwiderstand

Kommt es nicht auf die differenzierte Identifikation einzelner Degradationsprozesse an, so können anstelle ganzer Impedanzspektren auch reduzierte Innenwiderstandswerte im Sinne von Abs. 2.3.4 zur Alterungscharakterisierung genutzt werden.

Beispielhaft ist in Abb. 3.1 (b) der Verlauf des 1 kHz-Widerstandes ( $f_1 = 1\text{ kHz}$ ) für die ersten 880 Zyklen der im vorigen Abschnitt erwähnten symmetrischen Zyklenalterung ( $T = 22,5^\circ\text{C}$  und  $I^{\text{ch}} = I^{\text{dc}} = 1\text{ C}$ ) gezeigt.

Es zeigt sich eine leichte Abschwächung der Widerstandszunahme für große Zyklenzahlen. Dies ist in Übereinstimmung mit der Annahme, dass die durch kontinuierliches SEI-Wachstum zunehmend hochohmigere Grenzschicht, sowie die durch den gleichen Prozess vorangetriebene Elektrolytzerersetzung die wesentlichen Ursachen der Zunahme des 1 kHz-Widerstandes sind



**Abbildung 3.1:** Alterungserscheinungen am Beispiel der symmetrischen Zyklisierung bei  $T = 22,5^\circ\text{C}$  und  $I^{\text{ch}} = I^{\text{dc}} = 1\text{ C}$ . (a) Impedanzspektrum. (b) 1 kHz-Widerstand.

[11]: Denn wie bereits von Peled et al. [12] gezeigt, kommt es bei zunehmender Schichtdicke der SEI zu einer Verlangsamung ihres Wachstums. Der Effekt lässt sich durch die erschwerte Bereitstellung der für die Elektrolytreduktion erforderlichen Elektronen bei zunehmender Bedeckung der Elektrode erklären [64].

### 3.1.4 Quasi-equilibrium-Analyseverfahren

Als Quasi-equilibrium-Verfahren werden im Kontext der Zellcharakterisierung solche Methoden bezeichnet, die auf der Auswertung des Zellverhaltens bei sehr niedrigen Stromraten beruhen [44, 65–69]. Neben der Spannungsantwort, können auch mechanische [51, 70], bzw. thermische Daten [71] im Rahmen von Quasi-equilibrium-Untersuchungen für die Analyse von Alterungserscheinungen in Lithium-Ionen-Zellen genutzt werden. Zunächst soll exemplarisch die differentielle Auswertung der Spannungsantwort für Konstantstromladungen bei niedriger Stromstärke ( $I^{\text{ch}} = C/10$ ) vorgestellt werden. Danach folgt eine Analogiebetrachtung mit Quasi-equilibrium-Daten der mechanischen Ausdehnung, welche in gleicher Weise für die retrospektive Alterungsanalyse genutzt werden können.

#### 3.1.4.1 Spannungsbasierte Analyse

Wie in Abb. 3.2 (a) und Abb. 3.3 (a) dargestellt, lässt sich die nach der Ladung abgeleitete Spannungsantwort (*Differentialspannung*) anhand charakteristischer Maximumstellen in Bereiche (*hier*:  $C_1 - C_3$ ) einteilen. Die lokalen Maxima in der Differentialspannung  $dU/dQ$  entsprechen dabei Potentialstufen in der Spannungsantwort und sind auf die in Abs. 2.1.1 beschriebenen Staging-Effekte der Lithium-Interkalation in Graphit zurückzuführen.

Die Veränderungen in der Breite und Lage der durch die Potentialstufen definierten Kapazitätsbereiche kann zur Charakterisierung von Alterungseffekten genutzt werden [67]. Dies lässt

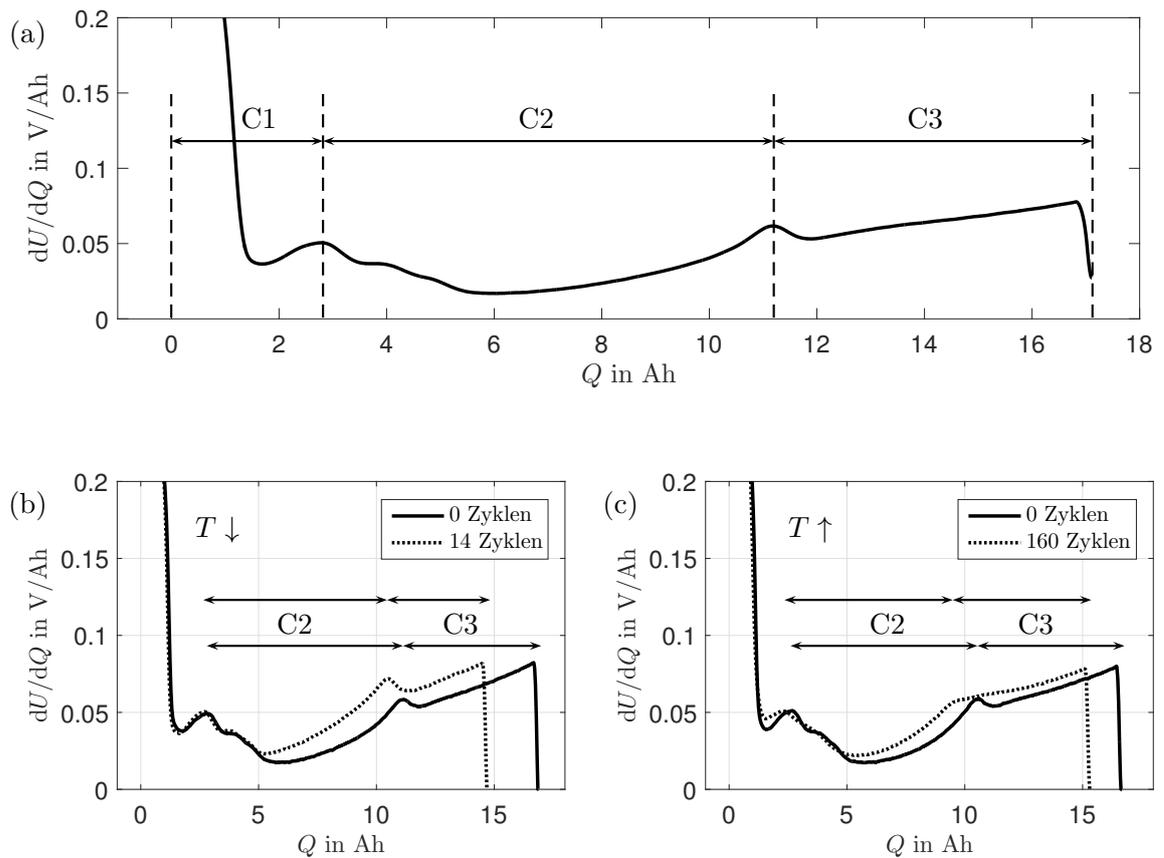


Abbildung 3.2: Differentialspannungsanalyse für galvanostatische Quasi-equilibrium-Messungen mit  $I^{\text{ch}} = C/10$  bei  $T = 30^\circ\text{C}$ . (a) Kapazitätsbereiche (b) Vor und nach 1 C-Zyklenalterung bei  $T = 5^\circ\text{C}$ . (b) Vor und nach 1 C-Zyklenalterung bei  $T = 50^\circ\text{C}$ .

sich am Beispiel der Auswirkungen von VzL, bzw. AMV demonstrieren:

Wie in Abbildung 3.3 (a) dargestellt, entsprechen dem geladenen, bzw. entladenen Zustand der Vollzelle eindeutige Lithiierungsgrade der beiden Elektroden (entsprechend den Positionen  $A_{\text{ch/dc}}$ ,  $K_{\text{ch/dc}}$  auf den Kennlinien). Darüber hinaus sind die Bereiche  $C_1 - C_3$  durch die Lage der Potentialstufen (entsprechend den Maxima in Abb. 3.2 (a)) wohldefiniert: Die Grenze zwischen den Bereichen  $C_1$  und  $C_2$  wird durch das Maximum gegeben, welches dem kontinuierlichen Phasenübergang  $4\text{L} \leftrightarrow 3\text{L}$  (kein 2-Phasen-Gleichgewicht!) entspricht, also die Flanke (c) in Abb. 2.10. Die Grenze zwischen  $C_2$  und  $C_3$  ist die Position des Potentialsprungs, an dem Stage 2 einphasig vorliegt.

Kommt es zu VzL, gleich ob

- (i) beim Laden: Lithiumabgabe (Kathode) > Lithiumaufnahme (Anode), oder
- (ii) beim Entladen: Lithiumabgabe (Anode) > Lithiumaufnahme (Kathode), oder
- (iii) in Ruhe: Abreaktion interkalierten Lithiums an Anode und/oder Kathode,

so führt dies bezogen auf die Ladungsachse der Vollzelle in zu einer Rechtsverschiebung der Anodenkennlinie gegenüber der Kathodenkennlinie. Im geladenen Zustand besteht in Folge dessen eine Tendenz zur verminderten Lithiierung der Anode, bzw. im entladenen Zustand zur verminderten Ausnutzung der Kathodenkapazität. Abb. 3.3 (b) zeigt eine detaillierte Darstellung der resultierenden Veränderungen bezüglich der Elektrodenbalancierung (Verschiebung der Kennlinien), wie auch die Auswirkungen auf die Kapazitätsbereiche  $C_1 - C_3$ .

Beispielsweise käme ein VzL in Höhe eines Ladungsäquivalentes  $Q_{\text{loss}}^{\text{Li}^+}$  einer Rechtsverschiebung der Anodenkennlinie entlang der geschwungenen schwarzen Pfeile in Höhe von  $Q_{\text{loss}}^{\text{Li}^+}$  gleich. Da jedoch die linke (rechte) Begrenzung von  $C_1$  ( $C_2$ ) durch den Abschaltpunkt bei Erreichen eines Abschaltkriteriums  $U = U_{\text{boc}}$  ( $U = U_{\text{eoc}}$ ) gegeben sind, wirken sich zusätzlich die Steigungen der Elektrodenkennlinien im entladenen (geladenen) Zustand aus. Neben der Rechtsverschiebung um  $Q_{\text{loss}}^{\text{Li}^+}$  ist deshalb eine geringfügige Anpassung gemäß der rot markierten Pfeile zu berücksichtigen. Bei konstanter Entladeschlussspannung, hat diese Anpassung beispielsweise eine minimal verstärkte Delithiierung der Anode im entladenen Zustand zur Folge.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Prognosen für die Veränderungen der einzelnen Kapazitätsbereiche  $C_1 - C_3$  für ein idealisiertes, ausschließlich durch Verlust zyklisierbaren Lithiums gekennzeichnetes Alterungsverhalten:

- Bereich  $C_1$ : geringfügiger Kapazitätsanstieg ( $\Delta C_1 \gtrsim 0$ )
- Bereich  $C_2$ : keine Veränderung ( $\Delta C_2 = 0$ )
- Bereich  $C_3$ : Abnahme der Kapazität ( $\Delta C_3 < 0$ ,  $|\Delta C_3| \lesssim Q_{\text{loss}}^{\text{Li}^+}$ )

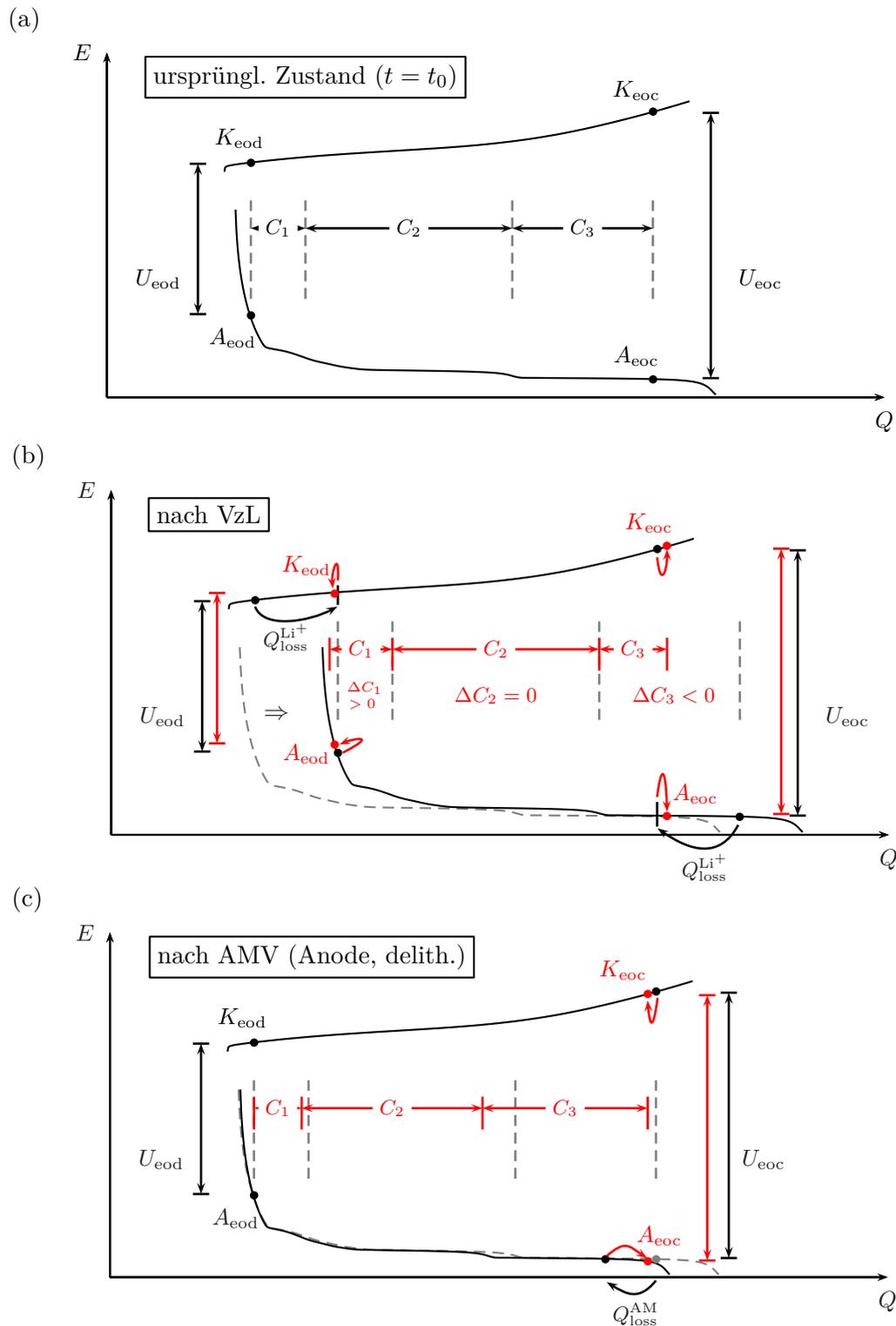


Abbildung 3.3: Alterungsbedingte Veränderungen der durch Staging-Effekte definierten Kapazitätsbereiche  $C_1 - C_3$  (a) Neuzustand ( $t = t_0$ ). (b) Verschiebung der Anodenkennlinie nach rechts durch VzL. (c) Stauchung der Anodenkennlinie über der  $Q$ -Achse nach AMV der Anode im delithiierten Zustand ( $\Rightarrow A^{eod}$  fest).  $A, K$ : Ladezustände von Anode ( $A$ ), bzw. Kathode ( $K$ ) im vollständig entladenen ( $eod$ ), bzw. geladenen ( $eoc$ ) Zustand. Rote Punkte: neuer (Ent-)Ladeschluss nach Alterung.

Die Auswirkung von Aktivmaterialverlusten (AMV) sind hiervon klar unterscheidbar. Unter Verweis auf detaillierte Literaturquellen [72, 73] sei hier auf eine graphische Darstellung von kathodenseitigem AMV, sowie von anodenseitigem AMV im lithiierten Zustand verzichtet. (Ersteres ist mithilfe von Quasi-equilibrium-Auswertungen aufgrund fehlender Potentialsprünge in der NMC-Kennlinie nur schwer nachweisbar, letzteres entspricht gerade einer Kombination aus VzL und AMV der Anode im delithiierten Zustand.) Exemplarisch wird stattdessen AMV der Anode im delithiierten Zustand näher betrachtet.

Wie in Abb. 3.3 (c) dargestellt, geht AMV der Anode im delithiierten Zustand mit einer Stauchung der Anodenkennlinie einher, wobei der Entladeschluss hinsichtlich der Anodenlithiierung unverändert bleibt („ $A_{\text{eod}}$  wird festgehalten“). Als direkte Folge kommt es zu einer entsprechenden Stauchung der Bereiche  $C_1$ ,  $C_2$ , während bei Bereich  $C_3$  die rechte Begrenzung durch die Ladeschlussspannung bestimmt wird. Für idealisiertes, ausschließlich durch AMV der Anode im delithiierten Zustand gekennzeichnetes Alterungsverhalten, ergeben sich folgende Effekte auf die Kapazitätsbereiche, wobei  $C(t) = \sum C_i(t)$  die Zellkapazität ist:

Bereich  $C_1$ : Abnahme der Kapazität:  $\Delta C_1/C_1(t=t_0) = Q_{\text{loss}}^{\text{AM}}/C(t=t_0)$

Bereich  $C_2$ : Abnahme der Kapazität:  $\Delta C_2/C_2(t=t_0) = Q_{\text{loss}}^{\text{AM}}/C(t=t_0)$

Bereich  $C_3$ : Effekt abhängig von den Steigungen der Potentialkurven bei Ladeschluss, typischerweise geringfügige Kapazitätzunahme

In den Bereichen  $C_1$  und  $C_2$  entspricht also die relative Kapazitätsabnahme gerade dem Anteil des Ladungsäquivalents des verlorenen Aktivmaterials an der Gesamtkapazität der Zelle (gleichmäßige Stauchung der Kennlinie).

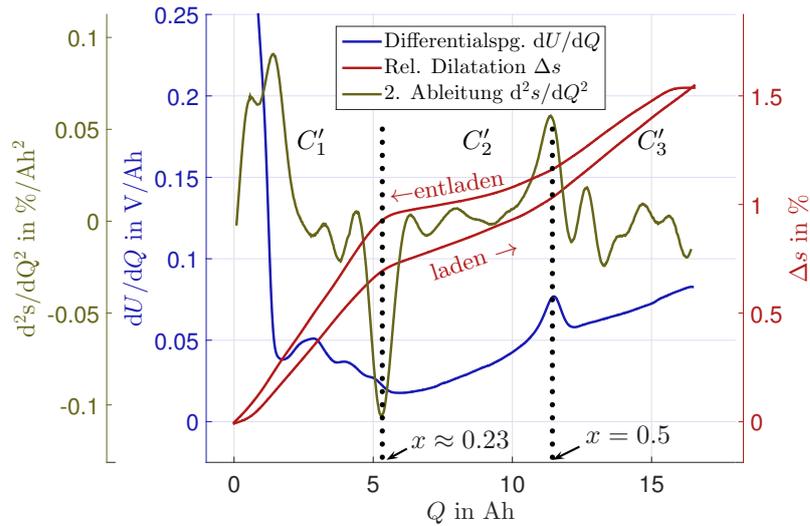
Im Vergleich lässt sich sofort erkennen, dass es ausschließlich nach Aktivmaterialverlusten zu einer Abnahme in  $C_2$  kommt. Bezüglich des Bereich  $C_3$  gehen VzL stets mit einer Abnahme einher, AMV jedoch tendenziell mit einem Anstieg. Ein geeignetes Maß zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens ist daher durch den Alterungskoeffizienten

$$\gamma := \frac{\Delta C_3}{\Delta C_2} \quad (3.1)$$

gegeben. Größere Werte von  $\gamma$  weisen auf VzL-dominierte Degradation hin, während Aktivmaterialverluste zu geringeren Werten des Alterungskoeffizienten  $\gamma$  führen. Dies sei anhand der in Abb. 3.2 gezeigten Messdaten demonstriert:

Für die bei niedriger Temperatur  $T = 5^\circ\text{C}$  durchgeführte Zyklenalterung ermitteln wir

$$\gamma(5^\circ\text{C}, 14 \text{ Zyk}) = 3,029, \quad (3.2)$$



**Abbildung 3.4:** Quasi-equilibrium-Messung des Zelltyps Kokam SLPB 75106205 (Graphit|NMC) mit  $I = C/40$  bei  $T = 27,5 \text{ °C}$ : Relative Dilatation (rot) in Lade- und Entladerichtung. Differentialspannung (blau) und zweite Ableitung der Dilatation (olivgrün) in Laderichtung. Staging-bedingte Merkmale sind in allen Kurven sichtbar [51].

während sich für die Hochtemperaturalterung  $T = 50 \text{ °C}$  ein Wert von

$$\gamma(50 \text{ °C}, 160 \text{ Zyk}) = 1,785 \quad (3.3)$$

ergibt.

Als Schlussfolgerung kann für stark durch Lithium-Plating beeinflusste Niedertemperaturalterung von einem größeren Anteil an VzL im Vergleich mit der Hochtemperaturalterung ausgegangen werden. Der gesteigerte VzL bei  $5 \text{ °C}$  lässt sich durch die massive Bildung toten Lithiums im Falle von irreversiblen Lithium-Plating mechanistisch erklären.

In der Literatur existiert eine Reihe modellbasierter Ansätze zur (differentiellen) Auswertung von quasi-equilibrium-Messungen inklusive der Quantifizierung der Beiträge von AMV und VzL [72, 74, 75].

### 3.1.4.2 Dilatationsbasierte Analyse

Im Rahmen von Quasi-equilibrium-Messungen kann neben der Spannungsantwort auch das mechanische Ausdehnungsverhalten zur Alterungsanalyse genutzt werden [51]. In Abb. 3.4 ist zusätzlich zur Differentialspannung (blau) auch die relative Dilatation  $\Delta s := (s - s_0)/s_0$  (rot), sowie deren zweite Ableitung nach der Ladung (olivgrün) gezeigt. Durch  $s_0$  wird dabei die Zelldicke zu Beginn der Messung bei  $Q = 0$  bezeichnet. Die Dilatationswerte sind mittels einer elektronisch angesteuerten Mikrometerschraube der Auflösung  $1 \text{ }\mu\text{m}$  – entsprechend  $0.0125 \text{ %}$

bezogen auf die Zelldicke – im laufenden Betrieb gemessen. Es wurde der in Anhang A.2 beschriebene Messaufbau #1 für Dilatometriemessungen verwendet.

Offensichtlich entspricht das Verhalten der relativen Dilatation der Graphit|NMC-Vollzelle qualitativ weitgehend dem für die Graphit-Halbzelle demonstrierten, siehe Abb. 2.10.

Analog zur Differentialspannung, kann daher auch die Kurve der relativen Dilatation anhand Staging-induzierter Merkmale leicht in Kapazitätsbereiche eingeteilt werden. Deutlich lässt sich ein zentraler Bereich  $C'_2$  mit vergleichsweise geringer Steigung von ca. 5,3 bis 11,5 Ah erkennen. In den Bereichen  $C'_1$  und  $C'_3$  – oberhalb, bzw. unterhalb der Knickstellen der relativen Dilatation – ist die Steigung der Dilatation deutlich höher.

In Übereinstimmung mit der Analyse der Halbzellendaten in Abb. 2.10, kann für den Bereich  $C'_2$  das Phasengleichgewicht  $3L \leftrightarrow 2$  angenommen werden (wiederum unter Vernachlässigung von  $2L$ ). Die rechte Begrenzung des flachen Bereiches entspricht daher gerade dem Punkt der halben Anodenlithierung bei  $x \approx 0,5$ . Folglich handelt es sich bei dem rechts angrenzenden Bereich  $C'_3$  um das Phasengleichgewicht  $2 \leftrightarrow 1$ . Der linke Bereich  $C'_1$  ist GICs  $\geq 3L$  zuzuschreiben.

Im Vergleich mit der zuvor diskutierten spannungsbasierten Analyse, zeigt sich, dass sowohl mittels Spannungsantwort, als auch Dilatometrie die Position der einphasigen Stage-2-Konfiguration ( $x = 0,5$ ) auf robuste Weise anhand des entsprechenden Maximums (Differentialspg.), bzw. der Knickstelle (Dilatation) identifiziert werden kann. Wird diese Stelle als linke Begrenzung des Kapazitätsbereiches  $C'_3$  genutzt, so entspricht dieser gerade dem Bereich  $C_3$  der spannungsbasierten Analyse, sodass die Dilatation hier einen zur Spannung komplementären Indikator darstellt. Die zweite Knickstelle bei  $Q \approx 5,3$  Ah befindet sich hingegen an einer Stelle, an der die klare Identifikation eines staging-bedingten Merkmals in der Spannungsantwort schwierig ist, da im Bereich unterhalb der kontinuierliche Phasenübergang  $4L \leftrightarrow 3L$  vorliegt und sich somit bei einphasiger Stage 3L ( $x \approx 0,22$ ) keine in  $dV/dQ$  als signifikantes Maximum identifizierbare Potentialstufe ergibt. Anhand der Dilatation ist jedoch gerade diese Stelle mit großer Signifikanz nachweisbar, so dass die Auswertung der Dilatationskurve hier eine zur Spannungsantwort supplementäre Information liefert. Es sei nun diese Stelle als Begrenzung zwischen den Kapazitätsbereiche  $C'_1$  und  $C'_2$  gewählt. Auch wenn somit die Bereiche  $C'_1$  und  $C'_2$  nicht exakt den Bereichen  $C_1$  und  $C_2$  entsprechen, so repräsentieren sie dennoch in Analogie zu diesen ein Mittel zur Identifikation elektrochemisch durch den Lithierungsgrad gegebener Anodenzustände. Auf Grundlage der Verschiebung der Kapazitätsbereiche  $C'_1 - C'_3$  im Verlauf der Alterung lässt sich daher in identischer Weise wie in Abs. 3.1.4.1 gezeigt auf AMV oder VzL schließen.

Wie in Abb. 2.10 dargestellt, ist es mithilfe der zweiten Ableitung darüber hinaus möglich, die Knickstellen der relativen Dilatation auf leicht identifizierbare Extremstellen abzubilden. Augenscheinlich zeigt das Maximum in  $d^2s/dQ^2$  bei  $Q \approx 11,5$  Ah bezüglich seiner Lage eine exakte Übereinstimmung mit dem entsprechenden Maximum der Differentialspannung. Die

zweite Ableitung ist mit Blick auf die Alterungsanalyse ein zusätzliches, nützliches Werkzeug zur graphischen Darstellung der Begrenzungsstellen für die Kapazitätsbereiche  $C'_1 - C'_3$ .

### 3.1.5 Alterung und Betriebsbedingungen

Wie von Waldmann et al. [76] für eine kommerzielle Graphit|NMC-Zelle diskutiert, lassen sich bei konstanter Vollzyklenalterung ( $I^{\text{dc}} = I^{\text{ch}} = 1 \text{ C}$ ) hoch- und tieftemperaturinduzierte Alterungseffekte anhand der Temperaturabhängigkeit der Alterungsrate unterscheiden. Vereinfachend kann die relative Alterungsrate  $r := \Delta C(t)/(C(t = t_0))$  während der Zyklenalterung durch zwei Arrhenius-Ansätze [1] als Überlagerung nieder- und hochtemperaturgetriebener Alterungsraten

$$r = r_p + r_s \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} r_p &= A_p \exp\{-E_{A,p}/(k_B T)\} \\ r_s &= A_s \exp\{-E_{A,s}/(k_B T)\} \end{aligned} \quad (3.4)$$

beschrieben werden (p für Plating, s für SEI). Die hohe Komplexität der verschiedenen Alterungsmechanismen [35] wird hierdurch hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit auf zwei Domänen reduziert: Die Niedertemperaturdomäne, die durch eine negative Aktivierungsenergie  $E_{A,p} < 0$  beschrieben wird und die Hochtemperaturdomäne mit einem durch  $E_{A,s} > 0$  charakterisierten Alterungsverhalten. Es sei darauf hingewiesen, dass die einzelnen beteiligten Reaktionen im niedertemperaturgetriebenen Fall keineswegs negative Aktivierungsenergien aufweisen, sondern es handelt sich vielmehr um eine empirische Beschreibung des Alterungsverhaltens, welches durch die bei niedrigen Temperaturen in Laderichtung herabgesetzten Oberflächenpotentiale der Anode beschleunigt wird, vgl. Abs. 2.4.1. Bei niedrigen Temperaturen ist deshalb Lithium-Plating der dominante Mechanismus (vgl. Abs. 2.4.1), während bei höheren Temperaturen Nebenreaktionen (Elektrolytzerersetzung) eine größere Rolle spielen (vgl. Abs. 2.4.2).

### 3.1.6 Kritische Bewertung

Bloße Innenwiderstandsmessungen können lediglich den alterungsbedingten Polarisationsanstieg abbilden. Der korrespondierende Kapazitätsverlust lässt sich hieraus jedoch nicht ohne weiteres ableiten.

Aus dem gleichen Grund liefern auch Impedanzmessungen lediglich Hinweise, aber keine hinreichende Charakterisierung aller relevanten Alterungseffekte. Eine Vielzahl polarisationsbehafteter Transport und Ladungstransferprozesses trägt zum Impedanzverhalten bei. Die Trennung einzelner Effekte in den Impedanzspektren ist algorithmisch zumindest teilweise möglich, jedoch aufwendig, für verschiedene Zelltypen kaum übertragbar und nicht immer eindeutig durchführbar.

Quasi-equilibrium-Methoden erlauben im Gegensatz hierzu auch Rückschlüsse auf Änderungen der Elektrodenbalancierung aufgrund von AMVen und VzL. Sie liefern daher in Kombination mit Impedanzmessungen wertvolle Zusatzinformationen. Mit Blick auf praktische Anwendungen weisen alle Quasi-equilibrium-Methoden jedoch eine Reihe kritische Nachteile auf:

- (i) Sehr lange Messdauern, z.B. ca. 10 h für die Ermittlung einer niederratigen, galvanostatischen Ladecharakteristik wie in Abb. 3.2.
- (ii) Identifikation von Staging-bedingten Potentialstufen (Maxima in  $dU/dQ$ ) bei inhomogener Alterung stark erschwert.
- (iii) Differentielle Auswertung der Spannungsantwort (Dilatation) stellt hohe Anforderung an die Präzision der Spannungsmessung (Dickenmessung).

Ausgehend vom Stand der Technik wird im Folgenden ein Ansatz zur Unterscheidung verschiedener Alterungseffekte – basierend auf der kombinierten Auswertung von Polarisationserhöhungen, sowie der Kapazitätsdegradation – vorgestellt. Quasi-equilibrium-Messungen bei sehr niedrigen Stromstärken können hierdurch vermieden werden.

### 3.2 Methodik zur kombinierten Auswertung von Kapazitätsdegradation und Polarisationsanstieg

Die Messung von Widerstandswerten nach pulsförmigen Stromanregungen im relaxierten Zustand hat sich als leicht umzusetzende Diagnosemethode in der Praxis etabliert. Dabei wird zu bestimmten Zeitpunkten nach Beginn einer sprungförmigen Stromanregung mittels präziser Spannungsmessung die Abweichung von der Ruhespannung bestimmt. Der in Abs. 2.3.4 eingeführte 10 s-Widerstand ( $t_1 = 10$  s) nach Glg. (2.7) f., sowie die daraus abgeleiteten Pulsleistungen nach Glg. (2.12) f. repräsentieren gängige Maße für das Polarisationsverhalten. Im Gegensatz zur Impedanzspektroskopie liefern die Pulswiderstände jedoch ein Maß der Gesamtpolarisation bis zum entsprechenden Zeitpunkt (hier 10 s), während Impedanzwerte ein Maß der Polarisation bei einer diskreten Frequenz darstellen und somit die Zuordnung zu einzelnen Prozessen erleichtern.

Mit Blick auf die Anwendung ist es gewünscht, auch aus einfach durchführbaren Pulsmessungen Informationen über das Auftreten bestimmter, unterscheidbarer Alterungsprozesse ableiten zu können. Die nachfolgend eingeführte Diagnosemethode erlaubt es, Alterungseffekte vom Hochtemperatur-Typ von niedertemperaturinduzierter Alterung (hoher Anteil an Lithium-Plating) zu unterscheiden. Die Unterscheidung der Effekte erfordert im Gegensatz zur Quasi-equilibrium-Methodik (vgl. Abb. 3.3) keine genaue mechanistische Modellvorstellung.

In Abschnitt 3.2.1 werden zunächst die zur empirischen Rechtfertigung der Methodik durchge-

fürten Versuche beschrieben. Daraufhin werden die durch die Pulswiderstände, bzw. Innenwiderstände definierten Polarisationsmaße in Abs. 3.2.2-3.2.3 hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Alterungsindikatoren untersucht. Zusätzlich werden die gefundenen Effekte mit den sichtbaren Veränderungen im klassischen elektrochemischen Impedanzspektrum verglichen und bestätigt (Abs. 3.2.4). In den darauf folgenden Abschnitten folgt schließlich die Beschreibung der vorgeschlagenen Vorgehensweise zur Unterscheidung von Alterungseffekten für rein zyklische Alterung bei konstanten Betriebsbedingungen (Abs. 3.2.5), sowie für variable Betriebsbedingungen (Abs. 3.2.6).

### 3.2.1 Vortests

Kokam Pouchzellen vom Typ SLPB75106205 ( $C_N = 16$  Ah, Graphit|NMC) werden bei hohen und niedrigen Temperaturen durch symmetrische Zyklisierung mit einer (Ent-)Ladestromstärke  $I^{\text{ch}} = I^{\text{dc}} = 16$  A  $\text{=: } 1$  C gealtert. Das angewandte (Ent-)Ladeverfahren entspricht einem CCCV-Schema mit dem Abschaltstrom  $|I_{\text{end}}| = C/20$  in der jeweiligen Konstantspannungsphase bei  $U_{\text{eoc}} = 4,2$  V (Laden) bzw.  $U_{\text{eod}} = 2,7$  V (Entladen). Der entladene Zustand wird als  $\text{SOC} = 0$  definiert. Desweiteren kommt im Folgenden die SOC-Definition *basierend auf der aktuellen Zellkapazität* (vgl. Abs. 2.3.6) zur Anwendung. Vor Beginn der eigentlichen Alterungstests wird an allen Zellen zur Vermeidung formierungsbedingter Einflüsse eine Prä-Zyklisierung mit je vier (Ent-)Ladezyklen durchgeführt. Ein Zelle (bezeichnet als #1) wird für 18 Zyklen unter Niedertemperaturbedingungen ( $T = 0^\circ\text{C}$ ) betrieben, während eine andere (bezeichnet als #2) für 200 Zyklen einer entsprechenden Hochtemperaturzyklisierung ( $T = 50^\circ\text{C}$ ) ausgesetzt wird. Die Betriebsbedingungen entsprechen somit im Niedertemperaturbereich den Grenzbedingungen laut Datenblatt, während diese im Hochtemperaturbereich um  $10^\circ\text{C}$  überschritten werden.

Basierend auf den von Waldmann et al. [76] für Graphit|NMC-Zellen des gleichen Herstellers gezeigten Ergebnissen, darf angenommen werden, dass die bei  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $I = 1$  C auftretenden Alterungsmechanismen denen im Intervall von  $25^\circ\text{C} < T < 70^\circ\text{C}$  weitgehend entsprechen, d.h. es handelt sich um den gleichen Prozess, lediglich die Alterungsrate ist temperaturabhängig. Unter dieser Annahme sind die gezeigten Ergebnisse im gesamten, zugelassenen Temperaturbereich anwendbar.

Nach dieser ersten Phase der Zyklisierung, werden die Zyklenbedingungen beider Zellen (#1 und #2) vertauscht, um den Effekt von (Niedertemperatur-) Hochtemperaturalterung bei bereits bestehender Degradation durch (Hochtemperatur-) Niedertemperaturalterung untersuchen zu können. Zelle #1 wird hierzu für weitere 20 Zyklen bei  $T = 50^\circ\text{C}$  betrieben, während Zelle #2 für weitere neun Zyklen der Niedertemperaturalterung bei  $T = 0^\circ\text{C}$  unterzogen wird.

Alle Zellen werden während der Tests mittels regelmäßiger Referenztests bei  $T = 30^\circ\text{C}$  und  $\text{SOC} = 0,5$ , bestehend aus 10s-Lade- und Entladepulsen sowie EIS, charakterisiert. Die ge-

wählte Stromstärke der Pulse ist  $I^{\text{ch}} = 2 \text{ C}$  (Laderichtung) und  $I^{\text{dc}} = 3 \text{ C}$  (Entladerichtung), siehe Glg. (2.9) f.. Die EIS wird im galvanostatischen Modus ( $I_{\text{rms}} = C/20$ , Frequenzbereich:  $10 \text{ mHz} < f < 10 \text{ kHz}$ ) durchgeführt. Die Referenztests werden bei Niedertemperaturzyklisierung alle drei Zyklen durchgeführt, bei Hochtemperaturzyklen alle 20 Zyklen (10 Zyklen bis zum Erreichen von 20 Zyklen).

### 3.2.2 Definitionen

**Kapazitätsverlust** Der Kapazitätsverlust im 1 C-Kapazitätstest unter Nennbedingungen (vgl. Abs. 3.1.1) sei im Folgenden definiert als

$$\Delta C^{\text{loss}} := C(t = t_0) - C(t), \quad (3.5)$$

also eine bei Kapazitätsdegradation gegenüber BOL positive Größe.

**Relative Parameter** In den folgenden Betrachtungen sollen anstelle absoluter Werte, lediglich relative Änderungen der Polarisationsparameter  $R_{10\text{s}}^{\text{ch}}$ ,  $R_{10\text{s}}^{\text{dc}}$ ,  $P_{10\text{s}}^{\text{ch}}$ ,  $P_{10\text{s}}^{\text{dc}}$  (siehe Abs. 2.3.4 f.), sowie des Kapazitätsverlustes  $\Delta C^{\text{loss}}$  gegenüber dem jeweiligen Anfangswert bei  $t = t_0$  verwendet werden. Der relative Kapazitätsverlust zu einem beliebigen Zeitpunkt  $t = t'$  sei durch

$$c(t') := \frac{\Delta C^{\text{loss}}(t')}{C(t_0)}, \quad (3.6)$$

sowie der relative Anstieg des 10s-Widerstandes, bzw. die relative Abnahme der korrespondierenden Pulsleistung durch

$$r^{\diamond}(t') := \frac{R_{10\text{s}}^{\diamond}(t') - R_{10\text{s}}^{\diamond}(t_0)}{R_{10\text{s}}^{\diamond}(t_0)} \quad \text{und} \quad (3.7)$$

$$p^{\diamond}(t') := \frac{P_{10\text{s}}^{\diamond}(t_0) - P_{10\text{s}}^{\diamond}(t')}{P_{10\text{s}}^{\diamond}(t_0)} \quad (3.8)$$

definiert, wobei  $\diamond \in \{\text{ch}; \text{dc}\}$  als Platzhaltersymbol für die aus Lade- bzw. Entladepulsen bestimmten Parameter verwendet wird.

**Korrelationskoeffizienten** Die 10s-Widerstände  $r^{\diamond}$  in (Ent-)Laderichtung, sowie die daraus abgeleiteten Pulsleistungen  $p^{\diamond}$  sollen hinsichtlich ihrer Korrelation mit dem Kapazitätsverlust untersucht werden. Der Korrelationskoeffizient eines Parameters  $\theta \in \{r^{\text{ch}}; r^{\text{dc}}; p^{\text{ch}}; p^{\text{dc}}\}$  ist definiert durch

$$\rho_{\theta,c} := \frac{\text{Cov}(\theta, c)}{\sigma(\theta)\sigma(c)}, \quad (3.9)$$

wobei  $\text{Cov}(X_1, X_2)$  die Kovarianz zweier Zufallsvariablen  $X_1$  und  $X_2$  ist und  $\sigma(X_1)$  die Standardabweichung einer Zufallsvariable  $X_1$  bezeichnet. Korrelationskoeffizienten sind invariant gegenüber Skalierung oder Verschiebung. Es ist also unerheblich, ob relative (auf den Anfangswert normierte Größen) oder absolute Größen eingesetzt werden. Es ist auch unerheblich, ob die physikalischen Parameter-, bzw. Kapazitätswerte selbst oder deren Änderung zum Ursprungszustand eingesetzt werden. Werte von  $\rho_{\theta, c}$  nahe 1 oder  $-1$  weisen auf einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen  $\theta$  und  $c$  hin, d.h.  $\exists a, b \in \mathbb{R} : \theta \approx ac + b$  in guter Näherung.

Sowohl für die Niedertemperatur- (#1) als auch für die Hochtemperaturzyklisierung (#2) wurden Korrelationskoeffizienten berechnet. Basierend auf den 10 s-Widerstandsmessungen bei  $SOC = 0,5$  lässt sich für die Pulsleistungen  $p^\diamond$  eine hohe Korrelation  $|\rho_{p^\diamond, c}| \gtrsim 0,99$  ermitteln. Für die entsprechenden Korrelationskoeffizienten zu den 10 s-Widerständen  $R_{10s}^\diamond$  ergeben sich jedoch geringfügig niedrigere Werte  $|\rho_{r^\diamond, c}| \gtrsim 0,95$  – sowohl für die Nieder- als auch die Hochtemperaturalterung. Die höheren Werte im Falle der Pulsleistungswerte zeigen, dass der Zusammenhang zwischen  $c$  und  $p^\diamond$  in guter Näherung als linear bezeichnet werden kann, wohingegen dies für die 10 s-Widerstände in geringerem Maße zutrifft. Aufgrund der Tatsache, dass die Pulsleistungen und die 10 s-Widerstände ihrerseits über Glg. (2.12) f. in direkter Beziehung zueinander stehen, kann dies nur als ein höherer Grad an Nichtlinearität in der Beziehung zwischen  $r^\diamond$  und  $c$ , nicht aber als ein geringerer Grad an statistischer Abhängigkeit beider Größen interpretiert werden.

Bei Betrachtung entsprechender Messpunkte für andere Ladezustände ergeben sich sehr ähnliche Resultate. Es kann insbesondere kein spezifischer Ladezustand  $SOC$  identifiziert werden, bei denen einer der betrachteten Parameter (10 s-Widerstände, Pulsleistungen) selektiv mit einem bestimmten Alterungstyp (Nieder- vs. Hochtemperaturalterung) korreliert ist. Änderungen dieser Parameter können daher nicht als direkten Indikator zur Unterscheidung von Nieder-, bzw. Hochtemperaturalterung verwendet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sowohl Nieder- als auch hochtemperaturgetriebene Alterungsprozesse mit zusätzlicher Polarisation einhergehen (vgl. Abs. 2.4.2-2.4.1). Wie im nachfolgenden Abschnitt gezeigt, kann diese Einschränkung durch Auswertung der Sensitivitäten der 10 s-Widerstände, bzw. Pulsleistungen überwunden werden, d.h. unterschiedliche Alterungseffekte lassen sich unterscheiden.

**BOL-Sensitivität der relativen Polarisationsparameter** Die BOL-Sensitivität des Parameters  $\theta \in \{r^{\text{ch}}, r^{\text{dc}}, p^{\text{ch}}, p^{\text{dc}}\}$  bezogen auf die Zyklenzahl  $N(t)$  wird definiert als

$$S_\theta^N := \left. \frac{d\theta(t)}{dN(t)} \right|_{t=t_0}. \quad (3.10)$$

Zum Beispiel wird die Sensitivität  $S_{p^{\text{ch}}}^N$  numerisch aus der relativen Änderung der Pulsleistung  $P_{10s}^{\text{ch}}$  in Laderichtung während der ersten Zyklen des Tests (also bei BOL,  $t = t_0$ ) bestimmt.

Zusätzlich sei die Sensitivität bezogen auf den relativen Kapazitätsverlust, d.h. die relative

Änderung der Polarisationsparameter in % pro % an relativem Kapazitätsverlust, durch

$$S_{\theta}^c := \left. \frac{d\theta(t)}{dc(t)} \right|_{t=t_0} \quad (3.11)$$

gegeben. Im Gegensatz zur zyklenbezogenen Sensitivität aus Glg. (3.10), stellt  $S_{\theta}^C$  ein für unterschiedliche Betriebsbedingungen vergleichbares Maß dar in dem Sinne, dass Zellen, welche den gleichen Alterungsprozessen bei unterschiedlichen Alterungsraten unterliegen, gleiche Sensitivität  $S_{\theta}^c$  zeigen. Diese Aussage basiert auf der Annahme, dass die zusätzliche Polarisation aufgrund eines bestimmten Alterungsprozesses mit dem Kapazitätsverlust durch den entsprechenden Prozess korreliert, was für (Nieder-)Hochtemperaturalterung bereits im Abschnitt „Korrelationskoeffizienten“ demonstriert wurde.

Aufgrund der Auswertung bei  $t = t_0$  handelt es sich bei  $S_{\theta}^N$  und  $S_{\theta}^c$  um nützliche Parameter zur Charakterisierung von Alterungseffekten zu Beginn des Batteriebetriebes.

### 3.2.3 10 s-Widerstand und Kapazitätsdegradation

Wie in Abb. 3.5 (a) und (b) gezeigt, sind die auf die Zyklenzahl bezogenen Sensitivitäten aller Polarisationsparameter gegenüber der Niedertemperaturzyklisierung (#1) deutlich sensitiver als gegenüber der Hochtemperaturzyklisierung (#2), d.h.  $|S_{\theta}^N|$  ist größer bei niedrigen Temperaturen. Dies bedeutet, dass die pro Zyklus hinzugefügte Polarisation bei (#1) größer ist als bei (#2). Falls für #1 und #2 die gleichen Alterungsmechanismen dominant wären, hätte aufgrund schnellerer Reaktionskinetik bei hohen Temperaturen das Gegenteil erwartet werden können. Wie in Abs. 2.4.1 f. erläutert, können zusätzliches Deckschichtwachstum, durch Lithium-Plating induzierte Rissbildung in der SEI, sowie Elektrolytaustrocknung durch Reaktion mit metallischem Lithium als wesentliche Ursachen für die zusätzliche Polarisation bei niedrigen Temperaturen angesehen werden. Lithium-Plating führt also zu einer Verstärkung des Polarisationsanstieges während der Alterung.

Wie in Abb. 3.5 (c+d) zu sehen, zeigen jedoch die auf den Kapazitätsverlust bezogenen Sensitivitäten das gegenteilige Verhalten. Bei niedrigen Temperaturen (Lithium-Plating) ist die zusätzliche Polarisation bezogen auf den Kapazitätsverlust geringer als bei höheren. Der durch Lithium-Plating verursachte zusätzliche relative Kapazitätsverlust übersteigt offenbar deutlich den simultan verursachten zusätzliche Polarisationsanstieg.

In der praktischen Anwendung führt die hohe Sensitivität der Pulsleistung gegenüber Kapazitätsverlusten aufgrund von Hochtemperaturalterung zu großen Einbußen an maximal entnehmbarer Leistung. Nach äquivalentem Kapazitätsverlust durch niedertemperaturgetriebene Alterung steht nach wie vor eine wesentlich höhere Systemleistung zur Verfügung.

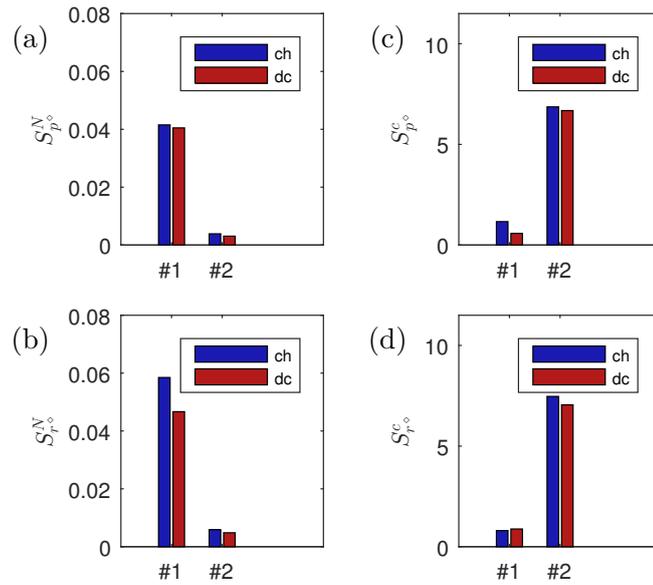


Abbildung 3.5: BOL-Sensitivitäten, berechnet aus den Änderungen der 10s-Widerstände und Pulsleistungen während der ersten Zyklen von BOL bis zum ersten Referenztest. Die Ergebnisse sind für Pulse in Lade- und Entladerichtung angegeben, d.h.  $\diamond \in \{\text{ch}; \text{dc}\}$ . Der Ladezustand der Zellen während der Pulse beträgt  $SOC = 0,5$ . – (a+b) Relative Änderung der Polarisationsparameter pro Zykleninkrement. (c+d) Relative Änderung bezogen auf den relativen Kapazitätsverlust [60].

### 3.2.4 Vergleich mit Impedanzänderungen

Die in Abb. 3.6 gezeigten Impedanzdaten spiegeln die Erkenntnisse aus den Sensitivitäten der pulsbasierten Polarisationsmessungen wider. Während in den Spektren der Hochtemperaturzyklisierung (b) eine deutliche Rechtsverschiebung und Verbreiterung des Halbkreisbogens sichtbar ist, kommt es im Falle der Niedertemperaturzyklisierung zu einer vergleichsweise geringen Impedanz- bzw. Polarisationserhöhung – obwohl die korrespondierenden Kapazitätsverluste in der gleichen Größenordnung liegen.

In Analogie zu Abb. 3.5 (c+d) lässt sich schlussfolgern, dass eine durch Lithium-Plating dominierte Niedertemperaturalterung bezogen auf den Kapazitätsverlust zu vergleichsweise geringerer zusätzlicher Polarisation führt.

### 3.2.5 Korrelationsbasierte Charakterisierung der Alterung bei unveränderlichen Betriebsbedingungen

**Notation** Im Folgenden werden lediglich die aus Entladepulsen bestimmten Polarisationsparameter betrachtet. Wie in Abb. 3.5 existieren keine qualitativen Unterschiede im Verhalten zwischen den aus Lade-, bzw. Enladepulsbasierten Parametern. Wir bezeichnen daher vereinfachend:

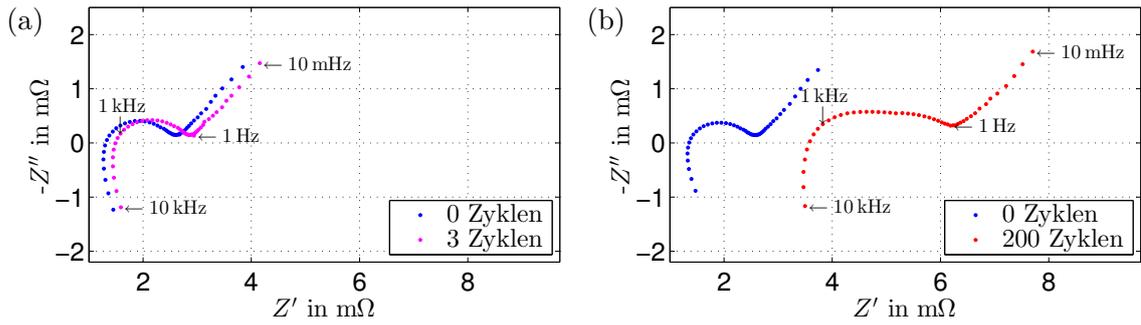


Abbildung 3.6: Alterungsbedingte Veränderungen im Impedanzspektrum – (a) Niedertemperaturzyklisierung #1, entsprechend einem Kapazitätsverlust von 11,5%. (b) Hochtemperaturzyklisierung #2, entsprechend einem Kapazitätsverlust von 8,4% [60].

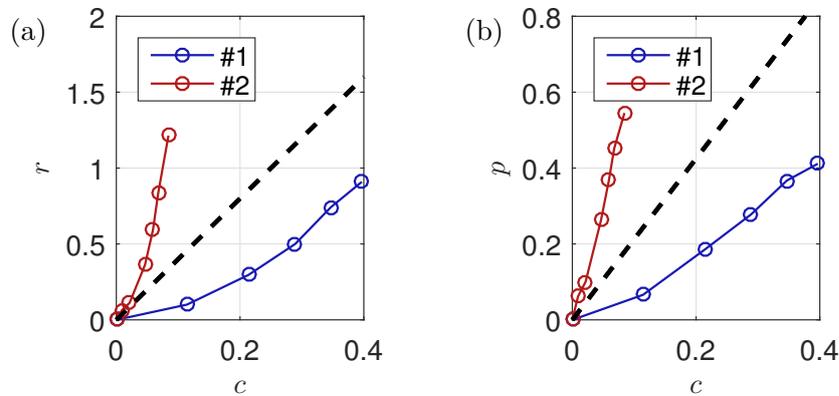


Abbildung 3.7: Trajektorien der Innenwiderstandszunahme (a) und Pulsleistungsabnahme (b) bezogen auf den synchronen Kapazitätsverlust bei konstanter 1 C-Zyklisierung unter verschiedenen Bedingungen: #1 (Niedertemperaturalterung) und #2 (Hochtemperaturalterung). Die beispielhaft eingetragene, gestrichelte Linie ermöglicht eine algorithmische Einordnung des Alterungsverhaltens in die Kategorien „niedertemperaturgetriebene Alterung“ vs. „hochtemperaturgetriebene Alterung“ [60].

$r := r^{\text{dc}}$  relative Zunahme des 10 s-Widerstandes, ermittelt aus Entladepulsen der Stärke  $I^{\text{dc}} = 3 C$  bei  $\text{SOC} = 0,5$

$p := p^{\text{dc}}$  relative Abnahme der entsprechenden Pulsleistung

Mit Blick auf Abb. 3.7 wird deutlich, dass sich Hoch- und Tieftemperaturalterung auch in einer  $p$ - $c$ -Darstellung für längere Zyklisierungsperioden klar anhand der Steigungen unterscheiden lassen. Folglich kann eine einfache Diagnosemethode durch Festlegung einer Ursprungsgeraden (gestrichelte Linie in Abb. 3.7) zwischen den für extreme Hoch-, bzw. Tieftemperaturzyklisierung ermittelten Trajektorien definiert werden: Hochtemperaturalterung (temperaturgetriebene Nebenreaktionen, SEI-Wachstum) ist für Zyklisierungstrajektorien oberhalb der Linie als dominanter Alterungsprozess anzusehen, während Lithium-Plating (und seine Sekundäreffekte) unterhalb der Linie den dominanten Prozess darstellt.

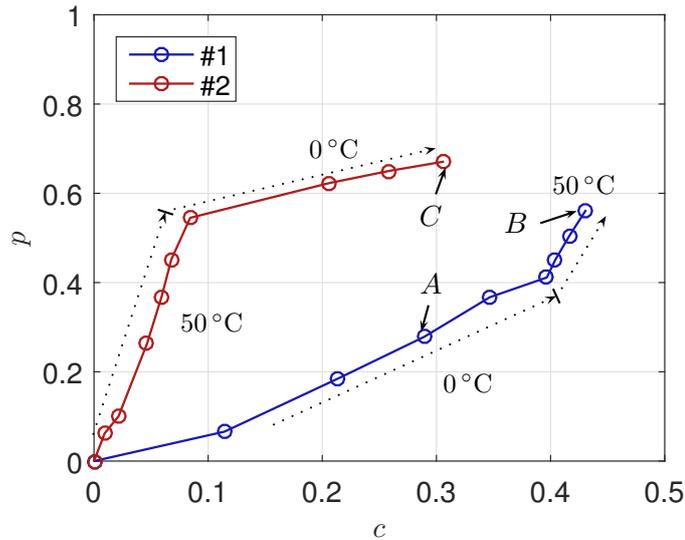


Abbildung 3.8: Verlauf der Trajektorien in  $\mathbb{S} := \{(c, p) | (c, p) \in \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}_+\}$  für sequentielle 1C-Zyklisierung bei den Referenztemperaturen  $T = 0^\circ\text{C}$  und  $T = 50^\circ\text{C}$ . Bei Zelle #1, wird die Umgebungstemperatur nach 18 Zyklen von  $0^\circ\text{C}$  auf  $50^\circ\text{C}$  geändert, bei Zelle #2 umgekehrt von  $50^\circ\text{C}$  auf  $0^\circ\text{C}$  nach 200 Zyklen bei  $50^\circ\text{C}$ . A, B, and C bezeichnen die Zustände, zu denen in Abb. 3.12 mikroskopische Aufnahmen der Graphitoberfläche gezeigt werden [60].

Ein derartiger Diagnoseansatz kann jedoch ausschließlich bei konstanten Bedingungen (Temperatur, Strom, Zyklentiefe) angewandt werden und liefert abgesehen von der Kategorisierung der Alterung keine zusätzlichen Informationen. Der Ansatz soll daher so erweitert werden, dass die Steigungen der Zyklentrajektorien (vgl. Abb. 3.7) auch bei veränderlichen Betriebsbedingungen zu jedem Zeitpunkt der Alterung ausgewertet werden können.

### 3.2.6 Erweiterung auf beliebige Betriebsbedingungen

Die im Folgenden vorgestellte erweiterte Diagnosemethode nach [60] ermöglicht die Alterungsklassifizierung zu jedem Zeitpunkt. Es werden lediglich ein Verlauf der Kapazität (gemessen, bzw. geschätzt), sowie regelmäßige Pulswiderstandsmesswerte benötigt.

Die Methode wird auf Grundlage der folgenden *Beobachtungen* entwickelt:

- (i) Trajektorien der Pulsleistungsabnahme für Zyklisierung bei konstanter Temperatur sind quasi-linear. Vergleiche hierzu die Korrelationskoeffizienten  $|\rho_{p,c}| > 0,99$  gemäß Abs. 3.2.2. Aufgrund der höheren Korrelation wird im Folgenden ausschließlich die Pulsleistungsabnahme, nicht die Innenwiderstandszunahme ausgewertet.
- (ii) Die Steigung der Trajektorien im  $(c, p)$ -Raum hängt von den Betriebsbedingungen und den daraus resultierenden Alterungsmechanismen ab (vgl. Abb. 3.7, 3.8).
- (iii) Kommt es zu einem Wechsel der Betriebsbedingungen und der dominanten Alterungseffekte...

fekte, so zeigt sich dies durch eine Änderung der Steigung der Trajektorien. Dies ist in 3.8 anhand des Wechsels von Nieder- zu Hochtemperaturzyklisierung (#1), bzw. umgekehrt (#2) gezeigt.

Vor der Beschreibung des eigentlichen Diagnosealgorithmus, sollen zunächst die für die Gültigkeit des Ansatzes notwendigen Annahmen angegeben werden. Einige dieser Annahmen beziehen sich auf die nachfolgenden *Referenzparameter*:

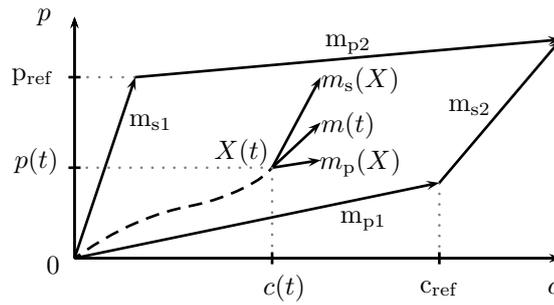
- $m_{s1}$  ( $m_{p1}$ ) Steigung in  $\mathbb{S}$ , welche bei konstanter 1 C-Zyklisierung ohne Voralterung für die hohe (niedrige) Referenztemperatur von  $50^\circ\text{C}$  ( $0^\circ\text{C}$ ) ermittelt wird, vgl. Abb. 3.8 und 3.9
- $m_{s2}$  ( $m_{p2}$ ) Die entsprechenden Steigungen bei bestehender Voralterung, *hier*: 18 (200) Zyklen bei  $0^\circ\text{C}$  ( $50^\circ\text{C}$ ), vgl. Abb. 3.8 und 3.9
- $c_{\text{ref}}$  ( $p_{\text{ref}}$ ) Referenz-Kapazitätsverlust (-Pulsleistungsabnahme), Bedeutung siehe graphisch Abb. 3.9

*Bemerkung zur Notation:* Der Index „s“ kennzeichnet hochtemperaturgetriebenes, der Index „p“ niedertemperaturgetriebenes Alterungsverhalten.

Die Referenzparameter müssen vor der eigentlichen Anwendung des Diagnoseverfahrens anhand von Messungen des gleichen Zelltyps bestimmt werden. Die im weiteren verwendeten Werte der Referenzparameter sind mittels linearer Regression anhand der in Abb. 3.8 dargestellten Daten ermittelt.

Die Gültigkeit folgender *Annahmen* muss vorausgesetzt werden:

- (i) Wir nehmen an, dass der Alterungszustand (z.B. bestimmte morphologische Veränderungen auf den Elektroden) der Zelle eindeutig durch die Momentanwerte  $X(t) := (c(t), p(t))$  abgebildet wird.  $X$  ist dabei ein Element des zweidimensionalen Zustandsraumes  $\mathbb{S} := \{(c, p) | (c, p) \in \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}_+\}$  der Alterung. Dies bedeutet, dass zwei Zellen mit identischem Zustand  $X(t')$  für  $t > t'$  die gleiche Trajektorie beschreiben, wenn sie den gleichen Betriebsbedingungen unterliegen – unabhängig vom genauen Verlauf der Trajektorie in  $\mathbb{S}$  für  $t < t'$ .
- (ii) Darüber hinaus wird für Zellen des gleichen Typs die Reproduzierbarkeit der Steigungen in  $\mathbb{S}$  vorausgesetzt. Reproduzierbarkeit wird dabei so definiert, dass die Streuung der Steigung mehrerer Trajektorien bei gleichen Betriebsbedingungen klein sein muss gegenüber dem Unterschied der Steigungen, der sich zwischen den Steigungen für Nieder-, bzw. Hochtemperaturzyklisierung einstellt.
- (iii) Die Referenztrajektorien der Hoch- bzw. Tieftemperaturalterung müssen unter Betriebsbedingungen aufgenommen werden, unter denen entweder nieder- oder hochtemperaturgetriebene Alterungseffekte als dominant angesehen werden können. In dieser Arbeit wird die 1 C-Zyklisierung bei  $T = 0^\circ\text{C}$  und  $T = 50^\circ\text{C}$  verwendet, vgl. Abb. 3.8.



**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung der Referenztrajektorien in  $\mathbb{S}$  und graphische Definition der Referenzparameter. Die gestrichelte Linie stellt die Trajektorie einer unter variablen Betriebsbedingungen getesteten Zelle dar [60].

- (iv) Wir betrachten eine Trajektorie für die Zyklisierung bei der unteren Referenztemperatur, welche auf der linearen Hülle der mit  $m_{p1}$  beschrifteten Referenztrajektorie beginnt (siehe Abb. 3.9). Wir wollen nun annehmen, dass der weitere Verlauf dieser Trajektorie in guter Näherung durch lineare Extra-, bzw. Interpolation zwischen  $m_{s1}$  und  $m_{s2}$  vorhergesagt werden kann. Eine entsprechende Interpolationsregel wird ebenso für Niedertemperaturtrajektorien beginnend auf dem Geradenstück  $m_{s1}$  vorausgesetzt. Die verwendete Implementierung der Interpolationsregel ist im Anhang A.1 angegeben, siehe Glg. (A.3) und (A.7).
- (v) Wie in Abb. 3.9 graphisch angedeutet, ist es möglich, dass die Referenztrajektorie für Niedertemperaturalterung mit Voralterung bei hoher Temperatur (Steigung  $m_{p2}$ ) flacher verläuft als die entsprechende Referenztrajektorie ohne Voralterung ( $m_{p1}$ ). Die in Abb. 3.8 dargestellten Messdaten weisen diese Charakteristik auf, was darauf hindeutet, dass Zellen, welche bei hoher Temperatur vorgealtert wurden, gegenüber frischen Zellen zu verstärktem Kapazitätsverlust bei vergleichsweise geringerer Polarisationszunahme neigen. Als Folge kann in diesem Fall theoretisch erwartet werden, dass sich diese Referenztrajektorien für sehr hohe Werte des Kapazitätsverlustes schneiden. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass Alterungszustände in der Nähe des Schnittpunktes nicht erreicht werden können. Bei derart hoher Degradation (Restkapazität  $<20\%$ ) ist der weitere Betrieb der Zellen i.A. nicht sinnvoll und das Konzept der linearen Trajektorien verliert seine Gültigkeit.

Wie in Abb. 3.9 dargestellt, lässt sich die momentane Steigung  $m(t)$  einer beliebigen Alterungstrajektorie auf Grundlage der Annahmen (i)-(iv) als Linearkombination

$$m(t) = k_s(t)m_s(X) + k_p(t)m_p(X) \quad (3.12)$$

der Steigung  $m_s(X)$  (s für SEI-AAlterung), welche für fortgeführte 1 C-Zyklisierung bei der oberen Referenztemperatur erwartet werden kann, sowie der Steigung  $m_p(X)$  (p für Plating), welche für fortgeführte 1 C-Zyklisierung bei der unteren Referenztemperatur erwartet werden

kann, beschreiben. Die Gewichtungsfaktoren  $k_s(t)$ ,  $k_p(t)$  können hierbei als ein Maß für die Ähnlichkeit zwischen der aktuellen Alterung (repräsentiert durch  $m(t)$ ) und der für Zyklisierung bei niedriger, bzw. hoher Referenztemperatur erwarteten Alterung (repräsentiert durch  $m_p(X)$  und  $m_s(X)$ ) interpretiert werden. Die im Folgenden als  $k$ -Faktoren bezeichneten Koeffizienten  $k_s(t)$  und  $k_p(t)$  erlauben auf diese Weise die Charakterisierung, bzw. Klassifizierung der stattfindenden Alterung.

Da es sich bei Glg. (3.12) um eine Linearkombination von Steigungswerten handelt, muss zusätzlich  $k_s(t) + k_p(t) = 1 \quad \forall t$  gefordert werden, so dass sich ein vollständig bestimmtes Gleichungssystem

$$\begin{bmatrix} m(t) \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_s(X) & m_p(X) \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_s(t) \\ k_p(t) \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

bezüglich der gesuchten  $k$ -Faktoren ergibt. Die explizite Lösung dieses Gleichungssystems ist durch

$$\begin{bmatrix} k_s(t) \\ k_p(t) \end{bmatrix} = \frac{1}{m_s(X) - m_p(X)} \begin{bmatrix} m(t) - m_p(X) \\ m_s(X) - m(t) \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

gegeben, so dass die  $k$ -Faktoren als Funktion der momentanen Steigung  $m(t)$  angegeben werden können. Die zur Bestimmung der  $k$ -Faktoren benötigten Steigungen  $m_s(X)$  und  $m_p(X)$  können gemäß

$$m_{\nabla}(X) = \frac{c + a_{\nabla}(A_1)}{2a_{\nabla}} \pm \frac{\sqrt{(c + a_{\nabla}(A_1))^2 - 4a_{\nabla}(p + A_2)}}{2a_{\nabla}} \quad (3.15)$$

berechnet werden, wobei  $\nabla \in \{s; p\}$  als Platzhalter dient. Darüber hinaus bezeichnen  $A_1 := m_{s1} + m_{p1}$ ,  $A_2 := a_{\nabla}m_{s1}m_{p1}$  und

$$a_{\nabla} := \begin{cases} \frac{c_{\text{ref}}}{m_{s2} - m_{s1}} & \text{für } \nabla = s \\ \frac{p_{\text{ref}}}{(m_{p2} - m_{p1})m_{s1}} & \text{für } \nabla = p \end{cases} \quad (3.16)$$

Für  $\nabla := s$  hat das *negative* Vorzeichen in Glg. 3.15 Gültigkeit, für  $\nabla := p$  das *positive* Vorzeichen. Eine mathematische Herleitung von Glg. 3.15 ist im Anhang A.1 angegeben.

Der Ausdruck in Glg. (3.15) hängt folglich ausschließlich vom momentanen Alterungszustand  $X(t) \in \mathbb{S}$  und den Referenzparametern des Zelltyps ab, die zuvor im Rahmen der Referenzmessung (vgl. Abb. 3.8) zu bestimmen sind.

Das in diesem Abschnitt eingeführte Verfahren soll nun auf einen Satz von Zyklendaten bei anderen Alterungsbedingungen angewandt werden.

### 3.3 Experimentelles

Zur Demonstration des zuvor eingeführten Diagnoseverfahrens, wird ein Satz von fünf Testzellen bei unterschiedlichen Temperaturen zyklisiert. Wiederum kommt eine symmetrische 1 C-Zyklisierung mit konstanter Umgebungstemperatur zur Anwendung, jedoch werden nun Temperaturwerte von  $T \in \{5^\circ\text{C}; 12,5^\circ\text{C}; 17,5^\circ\text{C}; 25^\circ\text{C}; 40^\circ\text{C}\}$  gewählt. In entsprechender Reihenfolge wurden 30, 115, 400, 400, bzw. 160 Zyklen ausgewertet um sicherzustellen, dass bei allen Temperaturen signifikante Alterungseffekte feststellbar sind. Die Referenztests zur Bestimmung der Pulsleistungsabnahme entsprechen den in Abs. 3.2.1 beschriebenen.

Daneben wurde eine weitere Testzelle für den Zeitraum der parallel laufenden Messungen bei einer Umgebungstemperatur von  $T = 50^\circ\text{C}$  aufbewahrt und den gleichen Referenztests unterzogen wie die anderen Zellen. Es zeigte sich, dass bei bloßer Lagerung alle Alterungseffekte (Kapazitätsverlust, Veränderungen im Impedanzspektrum, Innenwiderstandsanstieg) gegenüber den einer Zyklisierung unterworfenen Zellen vernachlässigbar waren. Kalendarische Alterungseffekte (verursacht durch bloße Lagerung) werden daher im Folgenden nicht weiter betrachtet.

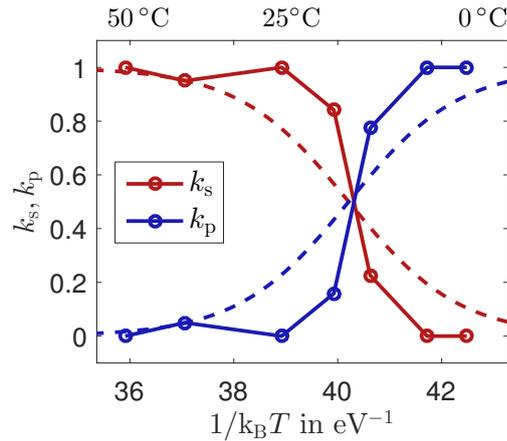
Zum Zwecke der Validierung wurden desweiteren nach Abschluss des Tests die für die Referenztests genutzten Zellen #1 und #2, sowie eine weitere, welche lediglich den ersten 9 Niedertemperaturzyklen entsprechend #1 ausgesetzt wurde (bis Punkt A in Abb. 3.8), in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre geöffnet. Daraufhin wurden ohne weitere Präparation lichtmikroskopische Aufnahmen der Anodenoberfläche gemacht, bevor die Anoden schließlich zur Beurteilung der Reaktivität mit Wasser benetzt wurden.

### 3.4 Auswertung und Ergebnisse

#### 3.4.1 Anwendung der erweiterten Methode auf Zyklendaten bei unterschiedlichen Temperaturen

Um das Verhalten der  $k$ -Faktoren bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, werden zunächst die aus den 1 C-Zyklendaten bei  $T \in \{5^\circ\text{C}; 12,5^\circ\text{C}; 17,5^\circ\text{C}; 25^\circ\text{C}; 40^\circ\text{C}\}$  resultierenden Werte  $k_s$  and  $k_p$  berechnet und in Abb. 3.10 graphisch dargestellt. Die Berechnung der  $k$ -Faktoren erfolgt gemäß Glg. (3.14) unter Verwendung der durchschnittlichen Steigungswerte  $m$  der Trajektorien. Da auch hier konstante Zyklisierungsbedingungen vorliegen, muss für die  $k$ -Faktoren keine Zeitabhängigkeit berücksichtigt werden.

Im Folgenden soll das Übergangsverhalten der  $k$ -Faktoren zwischen den durch Nieder-, bzw. Hochtemperaturalterung dominierten Bereichen betrachtet werden. Im Sinne der Lesbarkeit werden dabei  $k$ -Werte außerhalb des Intervalls  $[0, 1]$ , die im Vergleich zur (Nieder-) Hochtemperaturreferenz flachere (steilere) Trajektorien anzeigen, auf die Werte eins bzw. null gesetzt.



**Abbildung 3.10:** Temperaturabhängigkeit der  $k$ -Faktoren während konstanter 1 C-Zyklisierung – durchgezogene Linien: Messwerte zu  $T = \{0^\circ\text{C}; 5^\circ\text{C}; 12,5^\circ\text{C}; 17,5^\circ\text{C}; 25^\circ\text{C}; 40^\circ\text{C}; 50^\circ\text{C}\}$ , gestrichelte Linien: Arrhenius-Modell der Temperaturabhängigkeit nach Glg. (3.21) und (3.22), basierend auf einer Parameterschätzung mit der Methode der kleinsten Quadrate [60].

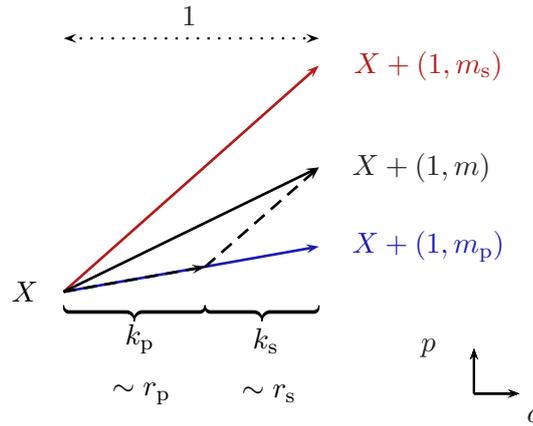
Dies trifft insbesondere für die mittlere Temperaturen oberhalb des Übergangsbereiches zu (hier:  $25^\circ\text{C}$ ), da sich auf Grundlage der Daten eine geringfügig höhere Steigung als in der  $50^\circ\text{C}$ -Referenz ergibt.

Wie anhand der durchgezogenen Linie in Abb. 3.10, kommt es im Bereich zwischen  $12,5^\circ\text{C}$  and  $25^\circ\text{C}$  zu einem scharfen Übergang zwischen der Hoch- bzw. Tieftemperaturdomäne mit gleichen  $k$ -Werten für Hoch- und Niedertemperaturalterung bei ungefähr  $15^\circ\text{C}$  ( $1/k_{\text{B}}T = 40,27 \text{ eV}^{-1}$ ). Dieser Übergang markiert das untere Ende des Temperaturbereichs, in dem tief-temperaturgetriebene Alterungseffekte bei 1 C-Zyklisierung vernachlässigt werden können. Bei höheren Temperaturen ist  $k_{\text{s}}$  nahe 1, d.h. das Alterungsverhalten ist qualitativ dem einer Hochtemperaturalterung bei  $50^\circ\text{C}$  ähnlich.

Ein tieferes Verständnis der in Abb. 3.10 gezeigten Kurven kann durch die Darstellung der  $k$ -Faktoren  $k_{\text{s}}$  und  $k_{\text{p}}$  als Funktion der (Arrhenius-)Alterungsraten  $r_{\text{p}}$  und  $r_{\text{s}}$  (vgl. Glg. 3.4) gewonnen werden. Durch Analyse der vektoriellen Überlagerung infinitesimaler Alterungsinkremente in  $\mathbb{S}$  (Abb. 3.11) lässt sich die Beziehung zwischen den beiden  $k$ -Faktoren, sowie dem Kapazitätsverlust aus Nieder- oder Hochtemperaturalterung erkennen:  $k_{\text{s}}(t)$  und  $k_{\text{p}}(t)$  entsprechen gerade dem durch das jeweilige Alterungsregime verursachten Kapazitätsverlust, normiert auf den gesamten Kapazitätsverlust während des infinitesimalen Alterungsinkrements zum Zeitpunkt  $t$ .

Analog zu den  $k$ -Faktoren, sind auch die prozessspezifischen Alterungsraten  $r_{\text{s}}$  and  $r_{\text{p}}$  direkt proportional zum nieder-, bzw. hochtemperaturgetriebenen Kapazitätsverlust. Wir können folglich schreiben

$$\frac{k_{\text{p}}}{k_{\text{s}}} = \frac{r_{\text{p}}}{r_{\text{s}}}. \quad (3.17)$$



**Abbildung 3.11:** Infinitesimale Alterungssinkremente und entsprechende Pulsleistungsunterbrechung, dargestellt als vektorielle Überlagerung der zugrundeliegenden nieder- und hochtemperaturgetriebenen Alterungseffekte. Das infinitesimale Alterungssinkrement ist dabei über der  $c$ -Achse auf eins normiert [60].

Mit  $k_p + k_s = 1$  (Glg. 3.13), erhalten wir

$$k_p = \frac{r_p}{r_s + r_p} \quad \text{und} \quad k_s = \frac{r_s}{r_s + r_p}, \quad (3.18)$$

wobei zu Modellierungszwecken für die Alterungsraten der aus der Literatur [76] bekannte Arrhenius-Ansatz

$$r_p = A_p \exp \left\{ -\frac{E_{A,p}}{k_B T} \right\} \quad (3.19)$$

$$r_s = A_s \exp \left\{ -\frac{E_{A,s}}{k_B T} \right\} \quad (3.20)$$

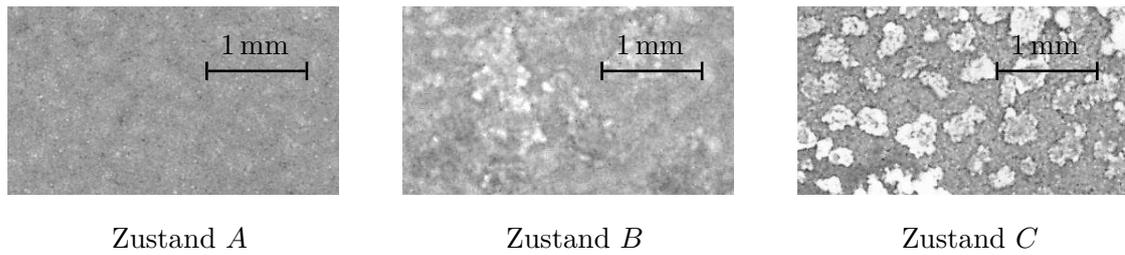
mit  $E_{A,s} > 0$  und  $E_{A,p} < 0$  angenommen werden soll – vgl. Glg. (3.4). Ein entsprechendes Arrhenius-Modell für die  $k$ -Faktoren lässt sich nun durch Einsetzen von Glg. (3.19) und (3.20) in (3.18) herleiten:

$$k_p = \frac{\exp \left\{ -\frac{E_{A,p}}{k_B T} \right\}}{\exp \left\{ -\frac{E_{A,p}}{k_B T} \right\} + K_p \exp \left\{ -\frac{E_{A,s}}{k_B T} \right\}} \quad (3.21)$$

$$k_s = \frac{\exp \left\{ -\frac{E_{A,s}}{k_B T} \right\}}{\exp \left\{ -\frac{E_{A,s}}{k_B T} \right\} + K_s \exp \left\{ -\frac{E_{A,p}}{k_B T} \right\}}. \quad (3.22)$$

Dabei bezeichnen  $K_p := A_s/A_p$  und  $K_s := A_p/A_s$ .

Die gestrichelten Kurven in Abb. 3.10 wurden unter Verwendung der Modellgleichungen (3.21) und (3.22) mittels einer Parameterschätzung (Parameter  $E_{A,p}$ ,  $E_{A,s}$ ,  $K_p$ ,  $K_s$ ) an die aus der Messung ermittelten  $k$ -Faktorwerte berechnet. Es zeigt sich, dass bei Verwendung der Modellgleichungen keine hinreichend abrupte Repräsentation (großes Residual) des Übergangs



**Abbildung 3.12:** Mikroskopische Aufnahmen der Graphitoberfläche in den Alterungszuständen *A*, *B*, und *C* gemäß Kennzeichnung in Abb. 3.8 [60].

zwischen den Alterungsregimen gefunden werden kann. Der Übergangsbereich der  $k$ -Faktoren ist bezüglich der Temperaturachse schmäler als es durch den genannten Arrhenius-Ansatz wiedergegeben werden kann. Daraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass das Einsetzen von Lithium-Plating in der Realität plötzlicher vonstatten geht, als es ein Arrhenius-Ansatz mit negativer Aktivierungsenergie nahelegen würde. Die empirische Beschreibung mittels negativer Aktivierungsenergie erscheint folglich für die präzise Charakterisierung des Einsetzverhaltens von Lithium-Plating als ungeeignet.

Offensichtlich können die  $k$ -Faktoren als Werkzeug für die Charakterisierung des Übergangsbereiches zwischen niedertemperatur- und hochtemperaturgetriebener Alterung eingesetzt werden. Darüber hinaus erlauben sie nach Glg. (3.14) zu jedem Zeitpunkt die Klassifizierung der Alterung in die Kategorien „Niedertemperaturalterung dominant“, bzw. „Hochtemperaturalterung dominant“.

### 3.4.2 Zusammenhang mit morphologischen Effekten der Anode

Um außerdem die Korrelation zwischen dem berechneten Alterungszustand  $X \in \mathbb{S}$  und den tatsächlich sichtbaren Degradationserscheinungen auf den Elektroden zu demonstrieren, wurden, wie in Abs. 3.3 beschrieben, drei Testzellen nach Erreichen der in Abb. 3.8 mit *A*, *B*, bzw. *C* bezeichneten Positionen geöffnet. Die hierbei gemachten lichtmikroskopischen Aufnahmen der Anodenoberfläche sind in Abb. 3.12 dargestellt. Offensichtlich weisen *A* und *C* deutliche Unterschiede bezüglich der Oberflächenmorphologie auf, obwohl beide Zellen hinsichtlich des Kapazitätsverlustes identisch sind. Dies bestätigt die Annahme, dass die tatsächliche Zelldegradation durch die kombinierte Betrachtung von Polarisationserhöhungen und Kapazitätsverlust  $((c, p) \in \mathbb{S})$  präziser charakterisiert werden kann als durch unspezifische Messungen des Kapazitätsverlustes.

Die gezeigten Ergebnisse legen nahe, dass bei niedrigen Werten von  $p$  (Zelle #1) homogen planares Lithium-Plating auftritt, wohingegen die metallische Abscheidung bei höheren Werten von  $p$ , d.h. wenn eine Voralterung bei höheren Temperaturen vorliegt, eine inhomogenere Oberflächenstruktur (dendritisch oder moosartig) aufweist. Sowohl Zelle #1 mit Nieder- und darauf folgender Hochtemperaturalterung, als auch Zelle #2 mit umgekehrter Reihenfolge

zeigen an den Positionen  $B$ , bzw.  $C$  inhomogenes Lithium-Plating, wie anhand der mikroskopischen Aufnahmen in Verbindung mit einem Wassertest nachgewiesen werden konnte. Dies ist in Übereinstimmung mit Annahme (i), denn es bestätigt, dass bei simultan hohem Kapazitätsverlust und Polarisationsanstieg, Morphologien mit inhomogenem Charakter unabhängig vom vorhergehenden Alterungspfad in  $\mathbb{S}$  zu erwarten sind. Es lässt sich vermuten, dass der heterogene Charakter des Lithium-Platings bei  $B$  und  $C$  mit der nach Zellöffnung in beiden Zellen deutlich erkennbaren Elektrolytaustrocknung zusammenhängt.

Offenbar liefert die vorgeschlagene Methode ein Werkzeug, welches auf zerstörungsfreie Art und Weise Rückschlüsse auf qualitative Aspekte der Alterung, insbesondere unterschiedliche Alterungserscheinungen an der Anode, ermöglicht.

### 3.5 Zusammenfassende Bewertung

Anhand des Verhaltens der Trajektorien  $(c(t), p(t))$ ,  $t \in \mathbb{R}$  im Zustandsraum  $\mathbb{S}$  der Alterung, können die Effekte von nieder- und hochtemperaturgetriebenen Alterungsprozessen auf einfache und zerstörungsfreie Weise unterschieden werden. Zusätzlich erlaubt die Methode eine genaue Charakterisierung des Übergangsbereiches zwischen hoch- und niedertemperaturgetriebener Alterung. Da die Methodik auf Zeitbereichsmessungen nach Strompulsen basiert, ist sie grundsätzlich in einer Vielzahl von Anwendungen implementierbar. Aus messtechnischer Sicht ergeben sich keine weiteren Anforderungen neben der Strom- und Spannungsmessung.

Als retrospektives Verfahren kann die Methodik immer dann eingesetzt werden, wenn bestehende Datensätze hinsichtlich des Alterungsverhaltens charakterisiert werden sollen. Dies ist insbesondere im Bereich der Produktentwicklung der Fall. Beispielsweise werden Elektrofahrzeuge vor dem eigentlichen Produktionsstart umfangreichen Langzeittests in verschiedensten Klimazonen ausgesetzt. Es ist hier von großer Wichtigkeit, festzustellen ob die im realen Betrieb zu erwartenden Bedingungen bereits zu massiven Problemen wie übermäßigem Lithium-Plating oder den zuvor beschriebenen dendritischen Oberflächenmorphologien führen können.

Im Gegensatz hierzu erlauben die im nachfolgenden Kapitel vorgestellten In-situ-Verfahren den direkten Nachweis alterungsrelevanter Prozesse während des Betriebes.

## 4 Verfahren zur In-situ-Detektion kinetischer Limitierungen und Alterungseffekte

Die in diesem Kapitel vorgestellten Verfahren zielen darauf ab, alterungsfördernde Zustände direkt während des Betriebs von Lithium-Ionen-Zellen zu erkennen. Zu diesem Zweck muss die elektrische, bzw. mechanische Antwort der Zellen bei Beaufschlagung mit den im Betrieb gewünschten Strömen direkt analysiert werden. Im Gegensatz zu den retrospektiven Methoden, können daher keine Daten aus gesondert durchzuführenden Kapazitätstests oder quasi-equilibrium-Zyklen herangezogen werden.

Nach aktuellem Stand der Technik herrscht ein Mangel an Verfahren, welche eine Detektion kritischer Zustände im laufenden Betrieb ermöglichen. Zunächst soll in Abs. 4.1 ein Überblick über die in der Fachliteratur diskutierten Verfahren gegeben werden. Daraufhin werden in Abs. 4.2 die in [51] und [77] eingeführten, neuartigen spannungs- und dilatationsbasierten Verfahren zur Erkennung kinetischer Limitierungen in Graphitanoden vorgestellt.

### 4.1 Stand der Technik

Im folgenden Überblick über den aktuellen Stand der Technik werden einige konkrete Detektionsmethoden exemplarisch dargestellt. Es wird hierbei zwischen *Pseudo-in-situ-Verfahren* und echten *In-situ-Verfahren* unterschieden. Diese Unterscheidung zielt darauf ab, dass bei den Pseudo-in-situ-Verfahren lediglich die aus den Alterungsprozessen resultierenden, mit der Zeit kumulierenden Effekte detektiert werden. Ein Beispiel hierfür ist die Detektion bleibender Innenwiderstandsanstiege. Von den retrospektiven Verfahren unterscheiden sich solche Pseudo-in-situ-Verfahren also lediglich durch ihre Anwendbarkeit im laufenden Betrieb, bzw. hinreichend kurze Messzeiten für die laufende Gewinnung von Diagnosedaten in der Anwendung. Für eine Optimierung der Betriebsführung, d.h. beispielsweise die genaue Festlegung von Stromgrenzen abhängig vom aktuellen Ladezustand, sind diese Verfahren jedoch nur eingeschränkt geeignet.

Im Gegensatz dazu sollen mit dem Begriff *In-situ-Verfahren* solche Detektionsmethoden bezeichnet werden, welche die Ursache oder eine unmittelbare (nicht kumulierende) Auswirkung von Alterungsprozessen sichtbar machen. Unter diesen Voraussetzungen erlauben die Verfahren unter anderem die Bestimmung der ladezustands- und voralterungsabhängigen Einsatz-

schwellen für bestimmte Alterungsprozesse.

#### 4.1.1 Pseudo-in-situ-Verfahren

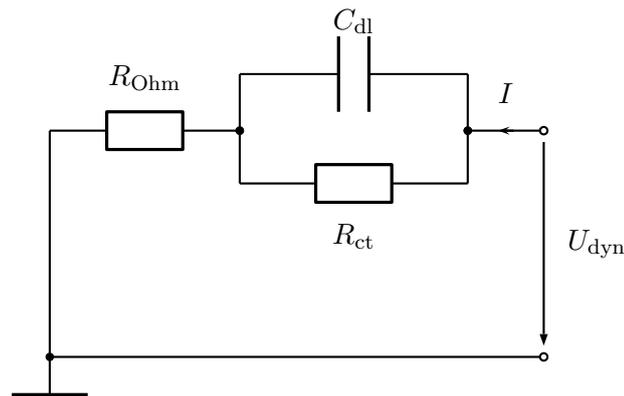
##### 4.1.1.1 Impedanzbasierte Detektion

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ermöglicht die Detektion von alterungsbedingten Veränderungen im Impedanzspektrum. Dabei lässt sich eine rein ohmsche Innenwiderstandserhöhung von solchen Prozessen, welche zu einer Verlangsamung des Ladungsdurchtritts oder schlechteren Diffusionseigenschaften führen, unterscheiden. Aufgrund der in Abb. 2.5 gezeigten Zuordnung lässt sich erkennen, dass eine rein ohmsche Innenwiderstandserhöhung zu einer allgemeinen Rechtsverschiebung führt, also insbesondere auch im Bereich bei  $f \approx 1$  kHz, wo der ohmsche Beitrag zur Polarisierung dominant ist. Im Gegensatz dazu zeigt sich ein verlangsamter Ladungsdurchtritt als Verbreiterung der Halbkreisbögen und verschlechterte Diffusionseigenschaften bewirken eine Rechtsverschiebung des sogenannten Diffusionsastes bei Frequenzen im Millihertzbereich.

Für die Implementierung eines Pseudo-in-situ-Verfahrens lässt sich die EIS nutzen, indem in regelmäßigen Abständen Spektren des elektrochemisch relevanten Frequenzbereichs bestimmt und ausgewertet werden. Hierbei beträgt die Messdauer eines einzelnen Spektrums mittels monofrequenter EIS wie in Abb. 2.3.2 dargestellt etwa zehn Minuten, lässt sich jedoch durch Reduktion der vermessenen Impedanzpunkte weiter verringern. Die monofrequente EIS ist daher in einer Reihe von Anwendungen, in denen für hinreichend lange Pausenzeiten keine sonstige Beanspruchung des Speichers erfolgt, für eine laufende Charakterisierung des Alterungszustandes grundsätzlich geeignet. Alternativ können Impedanzdaten auch aus beliebigen Zeitbereichsdaten von Strom und Spannung gewonnen werden (vgl. Abs. 2.3.2), so lange die spektrale Leistungsdichte im auszuwertenden Frequenzbereich hinreichend oberhalb der entsprechenden spektralen Rauschleistungsdichte liegt [21].

**Impedanzermittlung mittels klassischer, monofrequenter EIS** Eine Reihe von Autoren hat Ergebnisse zu alterungsbedingten Veränderungen in den mittels EIS gemessenen Impedanzspektren veröffentlicht [23, 61–63, 78, 79]. In diesen Studien wird die EIS im Sinne einer Systemidentifikation für den Kleinsignalbereich um einen Arbeitspunkt eingesetzt [21], d.h. es wird darauf geachtet, dass die in Abs. 2.3.2 angegebenen Voraussetzungen eingehalten werden, insbesondere eine geringe Spannungsauslenkung aus dem Arbeitspunkt während der Messung, sowie hinreichende Relaxation vor Beginn der monofrequenten Anregung zur Sicherstellung der Zeitinvarianz des Systems. Die Vorgehensweise entspricht damit den Anforderungen der *klassischen, monofrequenten EIS* wie in Abs. 2.3.2 beschrieben.

Einige Autoren legen hierbei den Fokus auf die Beschreibung der ermittelten Messdaten und die Korrelation mit anderweitig nachgewiesenen Degradationserscheinungen. Zum Beispiel

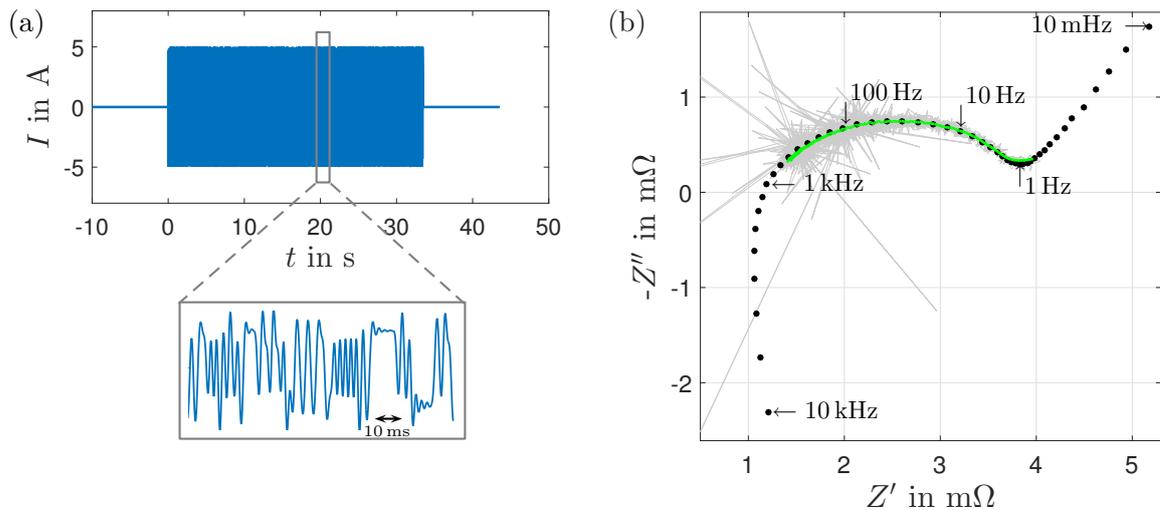


**Abbildung 4.1: Ersatzschaltbild zur Modellierung von Impedanzspektren nach Waag et al. [61].**

weisen Stiaszny et al. [63] im Vergleich mit rasterelektronischen Aufnahmen einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten eines zusätzlichen Halbkreisbogens im Impedanzspektrum mit der Verlangsamung des kathodischen Ladungstransfers nach. Agubra et al. [80] liefern die Rechtfertigung dieser Zuordnung der Kreisbogenverbreiterung zur Kathode, indem sie basierend auf Halbzellexperimenten eine vergleichsweise geringe Verbreiterung des Ladungstransferbogens von Graphitelektroden während der Alterung demonstrieren.

Andere Autoren legen den Fokus auf die Diskussion von mittels Parameterschätzung aus den gemessenen Impedanzspektren ermittelten Modellparametern [61, 62, 79]. Beispielsweise demonstrieren Waag et al. [61] die Veränderung des ohmschen Serienwiderstandes  $R_{\text{Ohm}}$ , des Ladungsdurchtrittswiderstandes  $R_{\text{ct}}$ , sowie der Doppelschichtkapazität  $C_{\text{dl}}$  entsprechend dem Ersatzschaltbild in Abb. 4.1, welches zur Modellierung der gemessenen Impedanzdaten genutzt wird. Das gewählte Ersatzschaltbild zeichnet sich durch eine vergleichsweise geringe Komplexität aus, die resultierenden Residuen bei der Parameterschätzung werden jedoch zu Gunsten des Vorteils wegfallender Mehrdeutigkeiten aufgrund innerer Modellsymmetrien bewusst in Kauf genommen. Insbesondere der ohmsche Widerstand  $R_{\text{Ohm}}$ , sowie die Doppelschichtkapazität  $C_{\text{dl}}$  zeigen bei derartigen Untersuchungen eine für Detektionszwecke hinreichend signifikante Abhängigkeit vom Alterungszustand [61, 62].

**Impedanzbestimmung mit diversen Anregungssignalen** Die klassische, monofrequente EIS stellt nur eine von vielen möglichen Methoden zur Bestimmung eines Impedanzspektrums dar. Eine Reihe von Autoren befassen sich daher mit alternativen Methoden, welche auf einer Abtastung der Spannungsantwort zu diversen Anregungssignalen beruhen. Die praktische Berechnung des Spektrums kann wie auch bei der monofrequenten EIS mittels einer zeitdiskreten Entsprechung von Glg. (2.5) erfolgen. In der Literatur ist eine große Bandbreite mehr oder minder auf konkrete Anwendungen zugeschnittener Methoden zu finden. Tröltzsch et al. [62] demonstrieren die Verwendung eines periodischen Anregungssignales mit exponentiell verteilten Spektrallinien zur Anwendung in den Pausephasen zwischen der Zyklisierung des



**Abbildung 4.2: Impedanzbestimmung einer Kokam Pouchzelle SLPB 75106205 (16 Ah) bei  $SOC \approx 0,5$  in einem eingeschränkten Frequenzbereich  $238 \text{ mHz} < f < 437 \text{ Hz}$  unter Verwendung von Arbiträrsignalen. (a) Anregung: Arbiträrsignal (b) Nyquist-Plot – grün: Frequenzbereichsdaten gefiltert, grau: Frequenzbereichsdaten ungefiltert, schwarz: Klassische, monofrequente EIS mit kommerziellem Gerät zum Vergleich.**

Speichers. Howey et al. [81] untersuchen Verfahren zur Nutzung des durch die Leistungselektronik eines elektrischer Antriebes verursachten Rauschens als Anregungssignal. Schmidt et al. [17] und andere [82, 83] beschreiben die Verwendung von Strompulsen zur Ermittlung des niederfrequenten Teils des Impedanzspektrums bzw. für die Parameteridentifikation entsprechender Impedanzmodelle. Wesentliche Motivationen der alternativen Verfahren sind die Verringerung des messtechnischen Aufwandes durch Nutzung der für die eigentliche Speicheranwendung ohnehin notwendigen Hardware [62, 81], sowie die gezielte Analyse niedriger [17] Frequenzen oder eines bestimmten Frequenzbereiches.

Letzteres soll anhand eigener Messungen an einer Pouchzelle Kokam SLPB 75106205 (16 Ah) gezeigt werden. Das in Abb. 4.2 (a) dargestellte Anregungssignal weist einen Effektivwert von  $I_{\text{rms}} = 2,37 \text{ A}$  und eine Dauer von 34 s auf. Aufgrund der zeitlichen Beschränkung werden langsamere Vorgänge nicht hinreichend angeregt, so dass lediglich in einem Frequenzbereich oberhalb von ca.  $f_g^u = 1/34 \text{ s} = 294 \text{ mHz}$  korrekte Impedanzwerte erwartet werden können. Das Anregungssignal wurde aus einem mit  $f_{\text{clock}} = 977 \text{ Hz}$  getakteten, binären Arbiträrsignal durch Tiefpassfilterung (Ordnung 6, 120 dB/Dekade) mit einer Grenzfrequenz von  $f_g^u = 439 \text{ Hz}$  generiert. Das Signal ist auf diese Weise für die Systemidentifikation in dem genannten Frequenzbereich optimiert. In Abb. 4.2 sind die durch Anwendung einer diskreten Fouriertransformation analog zu Glg. 2.5 ermittelten Impedanzwerte im Frequenzbereich  $238 \text{ mHz} < f < 437 \text{ Hz}$  dargestellt. Für eine detaillierte Diskussion der Eigenschaften von binären Arbiträrsignalen als Anregung siehe auch Ref. [84].

Neben der Vermeidung des Alias-Effekts durch hinreichende Abtastung nach dem Nyquist-

Shannon-Abtasttheorem [21], muss bei der spektralen Auswertung zeitlich begrenzter Anregungssignale zusätzlich auf die Minimierung, bzw. Vermeidung des Leckeffekts geachtet werden [85]. Dies gelingt bei Verwendung der diskreten Fouriertransformation (in Glg. 2.5) entweder durch Auswertung einer oder mehrerer Periodendauern bei periodischen Anregungssignalen oder durch Anwendung eines Verfahrens zur Fensterung der Zeitbereichsdaten [86, 87].

#### 4.1.1.2 Echtzeitfähige SOH-Schätzverfahren

Unabhängig von der Wahl des Anregungssignales, kommt für eine Anwendung als In-situ-Verfahren der Frage der Einbettung der Diagnosesignale in den eigentlichen Betrieb (z.B. als Traktionsbatterie eines Elektrofahrzeuges) eine große Bedeutung zu. Nur wenn es gelingt, die Diagnose in regelmäßigen Abständen durchzuführen, kann darauf aufbauend eine laufende Schätzung des Alterungszustandes der Zellen für Zwecke des Batteriemanagements durchgeführt werden. Eine derartige Einbettung von Impedanzmessungen durch Aufprägung von Diagnosesignalen während vorhandener Pausenzeiten [62] oder direkte Analyse der Spannungsantwort im Betrieb [81, 88, 89] wird in der Literatur von mehreren Autoren gezeigt.

Darüber hinaus muss eine regelmäßige Auswertung der Messdaten im Batteriemanagementsystem implementiert werden. Die kann auf verschiedene Arten erfolgen. Singh et al. [90] demonstrieren einen Ansatz, in dem einige Impedanzwerte bei vorher festgelegten Frequenzen als Eingangsparameter für eine modellfreie Bestimmung des Alterungszustandes durch eine zuvor eingelernte Schätzlogik nach dem Fuzzy-Logic-Ansatz [91] genutzt werden. Auch Kalman-Filter-basierte Ansätze zur echtzeitfähigen Schätzung der Modellparameter eines Impedanzmodells und eine daraus abgeleitete SOH-Schätzung finden breite Verwendung [92, 93].

#### 4.1.1.3 Kritische Bewertung

Soll die EIS zur laufenden SOH-Schätzung im Betrieb genutzt werden, so besteht ein grundsätzliches Problem darin, dass abhängig vom dominanten Alterungsprozess eine Veränderung im Spektrum mit kleinen oder großen Kapazitätsverlusten einhergehen kann und somit aus reinen Impedanzmessungen keine eindeutigen Rückschlüsse auf die tatsächliche Kapazitätsdegradation möglich sind, siehe Kap. 3.2. Beispielsweise führt die Bildung von totem Lithium bei niedertemperaturgetriebener Alterung selbst bei starker Kapazitätsdegradation zu keiner signifikanten Auswirkung im Spektrum und kann daher kaum detektiert werden.

Wird im BMS keine detaillierte Analyse der Veränderung in verschiedenen Frequenzbereichen durchgeführt, ist zudem der durch die Ermittlung eines Spektrums von mehreren Impedanzwerten, bzw. durch Ermittlung von Impedanzmodellparametern (vgl. Abb. 4.1) generierte Mehrwert fraglich. Nach aktuellem Stand der Literatur werden meist lediglich Korrelationen zwischen der Zyklenzahl und einzelnen Impedanzwerten aus dem für viele Frequenzpunkte bestimmten Spektrum [90] bzw. Impedanzmodellparametern [61] ausgewertet und darauf ba-

sierend eine Übersetzungsvorschrift zwischen diesen Parametern und dem SOH abgeleitet. Eine solche Vorgehensweise ist jedoch ebenso mit einfacher zu messenden pulsbasierten Innenwiderstandswerte möglich, denn auch diese weisen während der Alterung klar erkennbare Korrelationen mit dem Kapazitätsverlust auf, siehe Abs. 3.2.2.

Schließlich muss darauf hingewiesen werden, dass klassische Impedanzmessungen gemäß den Voraussetzungen in 2.3.2, welche einer Systemidentifikation im linearen, zeitinvarianten Betriebsbereich entsprechen, per definitionem nur das Systemverhalten für mittelwertfreie Anregungen mit geringen Amplituden und ausreichender Relaxation vor der Anregung wiedergeben können. Direkte Auswirkungen während oder kurz nach dem Auftreten von Alterungsprozessen bei hohen Strömen sind daher für eine Analyse mit klassischen Impedanzmessungen nicht zugänglich. Insbesondere erlauben es daher die vorgestellten Pseudo-in-situ-Verfahren nicht, einen genauen Zeitpunkt und/oder Ladezustand zu ermitteln, für den es während eines Ladevorganges zum Einsetzen von Lithium-Plating kommt.

#### 4.1.2 In-situ-Verfahren

Sollen Alterungsprozesse unmittelbar während des Betriebs (in situ) detektiert werden, können also die Kriterien für eine gültige Systemidentifikation als LZI-System nicht erfüllt werden, sondern es müssen Messungen während oder in direkter Folge auf das Auftreten eines zu detektierenden Betriebszustandes, bzw. Alterungsprozesses erfolgen.

##### 4.1.2.1 EIS-basierte Detektion

Werden klassische, monofrequente EIS-Messungen unter Verletzung der Voraussetzungen für Linearität (niedrige Amplitude) und Zeitinvarianz durchgeführt, so handelt es sich bei den ermittelten Impedanzwerten nicht um eine gültige Systembeschreibung, d.h. die Daten können nicht für eine Prognose der Spannungsantwort – weder für kleine Stromanregungen, noch im nichtlinearen Betriebsbereich – genutzt werden.

Nichtsdestotrotz können die Ergebnisse solcher Messungen mit den inneren Prozessen der Zellen in Verbindung gebracht werden. In ihrer Arbeit zeigen Schindler et al. [73] Impedanzspektren für die Phase kurz nach dem Abbruch von Ladephasen bei Stromraten von  $I^{\text{ch}} = 2\text{ C}$ . Wie in Abb. 4.3 gezeigt, wurden an einer Graphit|LFP-Zelle (A123, 1,1 Ah) unter Variation ihrer Länge  $\Delta SOC \in \{0,1; 0,2; 0,3; 0,4\}$  Ladephasen beginnend bei  $SOC_0 = 0,5$  appliziert. Die Autoren führen a priori den Nachweis, dass für die Ladephasen mit  $\Delta SOC \geq 0,2$  Lithium Plating auftritt und bei  $\Delta SOC = 0,1$  kein Lithium-Plating zu erwarten ist. In Abb. 4.3 sind jeweils die Spektren vor der Ladephase (bei  $SOC = SOC_0$ ) und für die in der Abbildung angegebenen Zeiten nach Abbruch der Ladephase dargestellt. Der finale Ladezustand entspricht jeweils der Summe aus  $SOC_0$  und der Länge der jeweiligen Ladephase.

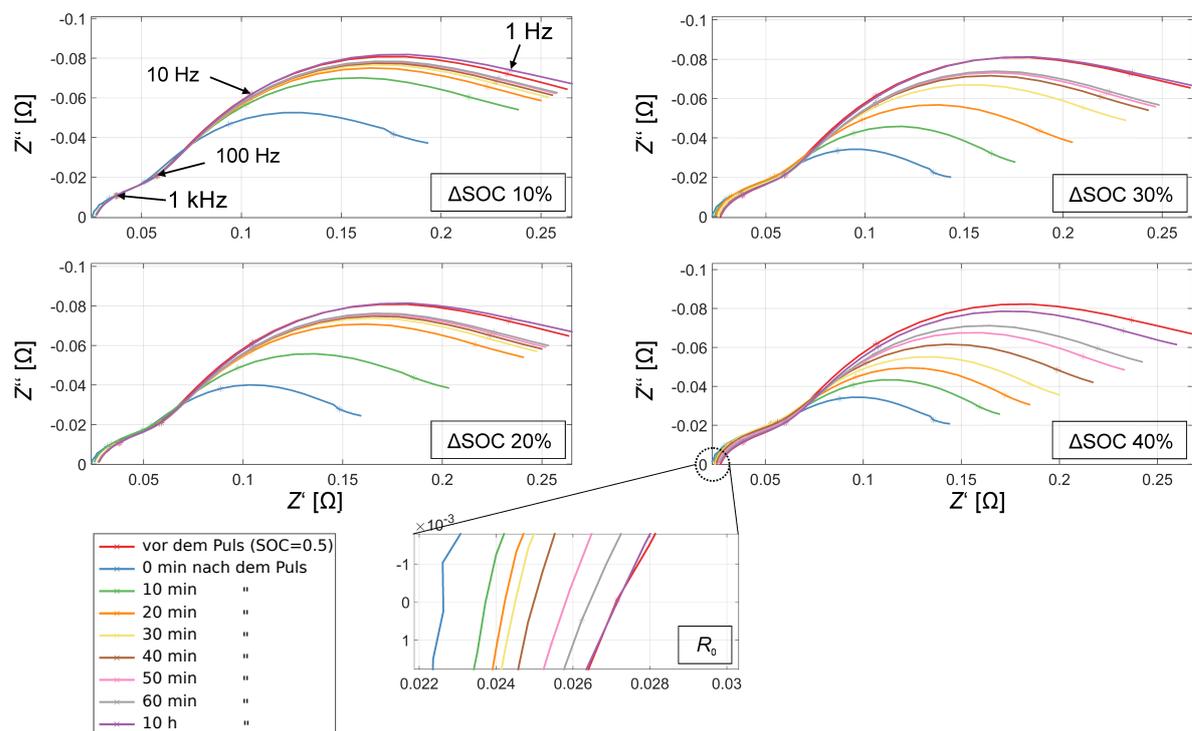
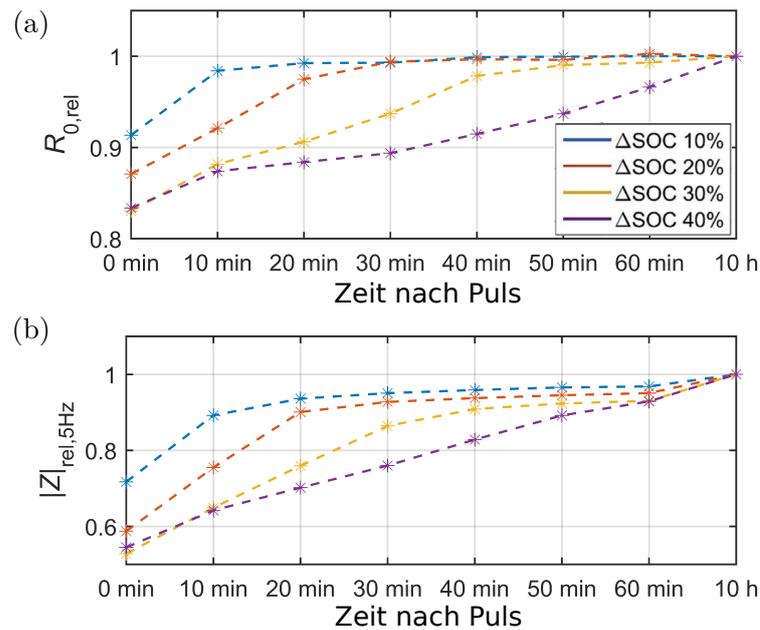


Abbildung 4.3: Mittels monofrequenter EIS gemessene Impedanzspektren (Nyquistplot) während der Relaxation nach Ladephasen mit  $\Delta SOC \in \{0,1; 0,2; 0,3; 0,4\}$  und  $I^{\text{ch}} = 2 C$  bei  $T = -15^\circ\text{C}$ , jeweils beginnend bei einem Ladezustand  $SOC_0 = 0,5$ . Parameter der EIS:  $0,5 \text{ Hz} < f < 50 \text{ kHz}$ ,  $\hat{I} = C/50$ ,  $T = -15^\circ\text{C}$  [73].

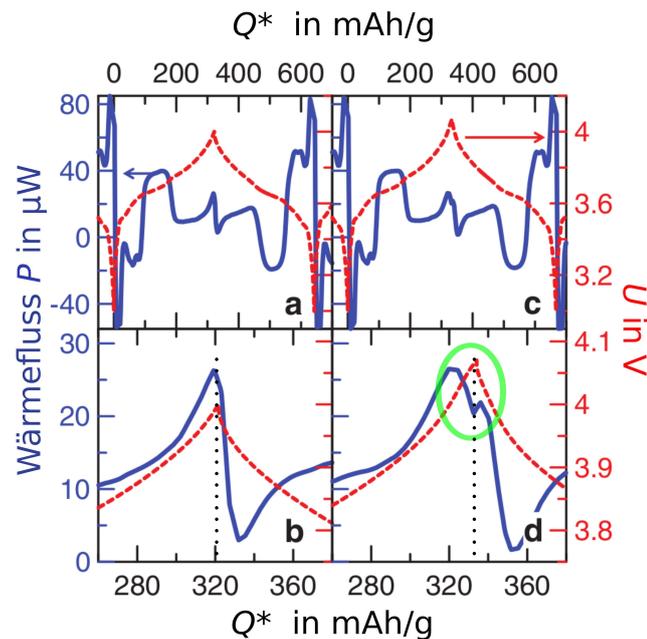


**Abbildung 4.4:** Veränderung der aus Abb. 4.3 ermittelten Parameter während der Relaxation nach Ladephasen mit  $\Delta SOC \in \{0,1; 0,2; 0,3; 0,4\}$  beginnend bei einem Ladezustand  $SOC_0 = 0,5$ . (a) reeller Impedanzwert am Schnittpunkt mit der reellen Achse. (b) Betrag des Impedanzwertes bei  $f = 5 \text{ Hz}$  [73].

In Abb. 4.4 sind zusätzlich der Impedanzwert  $R_0$  am Schnittpunkt mit der reellen Achse, sowie der Impedanzbetrag  $|Z(jf)|$  bei  $f = 5 \text{ Hz}$  angegeben, wobei letzterer in dem durch die Ladungsdurchtrittseigenschaften bestimmten Frequenzbereich liegt (vgl. Abb. 2.5). Offensichtlich entsprechen sich die Endwerte der Parameter für alle getesteten Längen der Ladephasen (und die korrespondierenden, finalen Ladezustände) in guter Näherung. Allerdings ist die Relaxation für die längeren Ladephasen zeitlich deutlich verzögert.

Die Autoren stellen anhand dieser Beobachtungen eine Verbindung zwischen der zeitlich verzögerten Wiederherstellung der ursprünglichen (langsameren!) Ladungstransfereigenschaften und der Auflösung einer metallischen Lithiumschicht her. Die verzögerte Relaxation wäre demnach durch die sich langsam auflösende Lithiumschicht erklärt. Dies erscheint plausibel, da für den Ladungsdurchtritt an metallischem Lithium verglichen mit dem Ladungsdurchtritt an Graphit eine niedrigere Polarisierung durch den Ladungstransfer erwartet werden kann [73]. Erst wenn durch die Auflösung der Lithiumschicht kaum mehr metallisches Lithium verbleibt, wird folglich das höhere Polarisationsniveau des graphitischen Ladungsdurchtritts wiederhergestellt.

Eine Detektionsmethode für Lithium-Plating in einzelnen Ladephasen, könnte folglich auf Basis einer Auswertung des Relaxationsverhalten des Parameter  $R_0$ , bzw.  $|Z(jf)|_{f=5 \text{ Hz}}$  definiert werden. Mit Blick auf eine Qualifizierung für praktische Anwendungen, sind hier jedoch weitere bestätigende Messungen erforderlich, z.B. um einen Einfluss des Ladezustands zum



**Abbildung 4.5: Detektion von Lithium-Plating anhand der thermischen Antwort.** (a) C/10-Zyklisierung bis 3,92 V vs. Li/Li<sup>+</sup> (kein Plating). (b) Vergrößerung des in (a) abgebildeten Bereichs um den Ladeschluss. (c) C/10-Zyklisierung bis 4,07 V (Plating am Ende der Ladephase). (d) Vergrößerung des in (c) abgebildeten Bereichs um den Ladeschluss mit Hervorhebung des im Wärmefluss erkennbaren, platingbedingten Signals [94].

Abschluss der Ladephasen auszuschließen.

#### 4.1.2.2 Kalorimetrie-basierte Detektion

Aufgrund der mit den Redoxreaktionen einhergehenden reversiblen Wärmeerzeugung, bzw. -aufnahme, erlaubt auch das thermische Verhalten Rückschlüsse auf die im Zellinneren ablaufenden Prozesse. In ihrer Arbeit zur In-situ-Detektion von Lithium-Plating basierend auf Kalorimetrie, verwenden Downie et al. [94] ein hochpräzises Kalorimeter zur Bestimmung des Wärmeaustauschs von Lithium-Ionen-Zellen mit ihrer Umgebung.

In Abb. 4.5 zeigen die Autoren die Spannungsantwort, sowie den Wärmefluss während der Zyklierung einer Graphit|NMC-Versuchszelle. Abbildung (a) und (c) stellen jeweils den vollständigen (Lade-)Entladezyklus dar. In (a) wird der Graphit lediglich bis knapp unterhalb der Einsetzschwelle von Lithium-Plating lithiiert, während am Ende der Ladephase in (c) eine Überladung des Graphits bis hin zum Auftreten von Lithium-Plating durchgeführt wird. Der Fokus bei der Interpretation der Daten liegt in der Analyse der Übergangsbereiche bei fast vollständig lithiiertem Graphit, welche in (b), bzw. (c) vergrößert dargestellt sind.

Wie in (b) sichtbar, kommt es beim Erreichen hoher Lithiierungsgrade kurz vor Ladeschluss

zu einem deutlichen Anstieg der freigesetzten Wärme. Dies wird teils auf einen Anstieg der irreversiblen Verluste (höhere Polarisierung für  $x \rightarrow 1$ ) und teils durch einen Anstieg der molaren Entropieänderung  $\Delta S$  bei sehr hohen Lithiierungsgraden erklärt [94]. Auch ein mögliches Absinken der irreversiblen Wärmeverluste aufgrund einer Verringerung des Ladungsdurchtrittswiderstandes bei Lithium-Plating wird diskutiert. Im Moment des Umschaltens auf die Entladerichtung kommt es ohne Verzögerung zu einer Umkehrung der reversiblen Wärmeflüsse, so dass sich in Summe mit der auf konstantem Niveau verbleibenden irreversiblen Wärmeerzeugung eine deutliche Reduktion des Wärmeflusses ergibt.

Demgegenüber ist in (d) ein deutlicher Abfall des Wärmeflusses noch deutlich vor dem Abbruch der Ladephase (gestrichelte Linie) erkennbar. Dieses wird durch deutlich geringere molare Entropieänderungen bei metallischer Abscheidung im Vergleich mit der Lithiuminterkalation erklärt. Das zu Beginn der Entladung erkennbare exotherme Merkmal ist auf die Auflösung der metallischen Lithiumschicht (engl. *Lithium-Stripping*) zurückzuführen.

Ein Verfahren zur Detektion von Lithium-Plating kann folglich auf Grundlage des raschen Absinkens der Wärmeerzeugung im Falle von metallischer Lithiumabscheidung definiert werden. Damit in einer kommerziellen Anwendung mit beliebigen Stromprofilen und Ladezuständen das durch Lithium-Plating bedingte Signal von den durch Lastwechsel und Entropieeffekten der Interkalation verursachten Änderungen der reversiblen Wärme unterschieden werden kann, ist jedoch ein Prognosemodell [95] für die irreversiblen und reversible Wärme ohne Plating über den gesamten Ladezustandsbereich erforderlich.

#### 4.1.2.3 Kritische Bewertung

Alle bekannten In-situ-Verfahren zur Detektion stellen mehr oder minder gravierende Anforderungen an die Messbedingungen. Ein Verfahren, welches ohne kostspielige Messausrüstung und ohne jede zeitliche Verzögerung direkt während des Ladens eine robuste Detektion von Überlastungszuständen der Zellkinetik liefert, ist nicht bekannt.

Die zuvor beschriebene Nutzung klassischer EIS-Messungen zur Detektion von Lithium-Plating während anschließender Relaxationsphasen [73] wurde bislang ausschließlich im Labormaßstab untersucht. Untersuchungen für variierende Betriebsbedingungen und verschiedene Zelltypen stehen noch aus. Ein Nachteil der EIS-basierten Detektion ist die Erfordernis ausgedehnter Relaxationszeiten für die Plating-Detektion. Dies ist je nach Anwendung möglicherweise unerwünscht. Mit Blick auf eine mögliche Kommerzialisierung wirkt sich darüber hinaus der große messtechnische Aufwand klassischer EIS-Verfahren negativ auf die Wirtschaftlichkeit aus [96].

Ebenso stehen auch einer Anwendung der kalorimetriebasierten Detektion [94] einige Hindernisse im Weg. Die Autoren zeigen ausschließlich das Einsetzen von Plating bei Überladung der Elektrode mit einer vergleichsweise geringen Stromrate von  $I = C/10$ . Es bleibt daher fraglich, ob das diskutierte Signal auch im Fall von Plating bei wesentlich höheren Strömen

und niedrigeren Ladezuständen detektiert werden kann. Nur dann könnte das Verfahren bei beliebigen Strömen und Ladezuständen zur Detektion des Einsetzens von Lithium-Plating eingesetzt werden.

Die Autoren weisen außerdem darauf hin, dass eine Nutzung der kalorimetrischen Methode zur Detektion von Lithium-Plating in kommerziellen Anwendungen nur dann realistisch erscheint, falls die durch Plating verursachten Signale auch durch günstige Temperatursensoren auf der Zelloberfläche sichtbar gemacht werden könnten. Eine robuste Detektion von Plating basierend auf den Daten einfacher Temperatursensoren wurde nach aktuellem Stand der Technik jedoch noch nicht demonstriert.

## 4.2 Methodik zur Erkennung kinetischer Limitierungen der Anode

Die im Folgenden eingeführten Verfahren nach [51, 77] erweitern den Stand der Technik um eine Möglichkeit zur zerstörungsfreien Detektion kinetischer Limitierungen innerhalb von Graphitanoden. Ähnlich den zuvor beschriebenen EIS-, bzw. kalorimetriebasierten In-situ-Verfahren, können unmittelbare Auswirkungen des Lithium-Platings sichtbar gemacht werden. Darüber hinaus sollen jedoch auch die Effekte des Graphit-Stagings genutzt werden, um Rückschlüsse auf den Grad der Inhomogenität der Lithiierung der Anode zu ziehen. Da Inhomogenitäten beim Laden erhöhte Triebkräfte für die Reduktion von Lithiumionen an der Oberfläche der Graphitanode anzeigen [11], erlauben die vorgestellten Detektionsmethoden zusätzlich Rückschlüsse auf anodenseitige, potential- und temperaturgetriebene Alterungsprozesse wie z.B. die Reduktion von Elektrolytbestandteilen [12].

Die vorgestellte Methodik basiert auf Auswertungen der elektrischen, wie auch der mechanischen Antwort von Vollzellen bei Belastung mit großen Strömen. Sowohl im Bereich der Plating-Detektion durch Analyse der Spannungsrelaxation nach Ladephasen [38, 73, 97], als auch im Bereich der dilatationsbasierten Detektion [50] existieren in der Literatur Vorarbeiten. Diese werden nun auf Grundlage eines tiefergehenden Verständnisses von stagingbedingten Diskontinuitäten im Spannungs- und Ausdehnungsverhalten wesentlich erweitert.

### 4.2.1 Motivation: Einfluss der Stromstärke auf die Dilatation

Um das Ausdehnungsverhalten der Zellen als Indikator für stromabhängige Effekte im Inneren der Zellen zu motivieren, sei zunächst auf Abb. 4.6 verwiesen. Dort ist das Ausdehnungsverhalten für einen quasi-equilibrium Zyklus mit Konstantstromentladung und darauffolgender -ladung bei  $I = C/20$ , sowie für einen vergleichbaren Zyklus mit Konstantstrom(ent)ladung bei  $I = 1 C$ , wobei nach Erreichen der Spannungsgrenzen  $U_{\min} = 2,7 V$ , bzw.  $U_{\max} = 4,2 V$ , jeweils bis zum erneuten Erreichen der Spannungsgrenzen auf  $I = C/20$  umgeschaltet wird. Die Maßnahme der Umschaltung auf niedrigere Ströme im 1 C-Zyklus führt unter anderem dazu,



### 4.2.2 Mechanismus der Bildung überschießender Phasen

Wie ursprünglich von Heß und Novák [5] demonstriert, kommt es während (Ent-)Ladephasen bei hohen Stromstärken zur Bildung überschießender Phasen. Wie bereits in Abs. 2.1.1 beschrieben, handelt es sich bei der Lithium-Interkalation in Graphit nicht um einen kontinuierlichen Prozess. Stattdessen existieren einige energetisch bevorzugte Lithiierungszustände (GICs), namentlich die sogenannten Graphit-Stages nach Tab. 2.1.

Im Falle sehr geringer Stromstärken, liegen nach [4, 98] zu jedem Zeitpunkt der Zyklisierung die in Abs. 2.1.1 beschriebenen Phasengleichgewichte vor. Beispielsweise liegt bei einer Anodenlithiierung im Bereich  $0,22 < x < 0,5$  (mittlerer Ladezustand) ein Phasengleichgewicht der Stages 3L und 2 vor. Bei einer weiteren Lithiierung der Anode durch Laden der Zelle dringen zusätzliche Lithiumionen in den Graphit ein. Sie werden zunächst durch die oberflächennahen Bereiche von bereits in Stage-2-Konfiguration befindlichem Graphit transportiert, bis sie schließlich die Phasengrenze zum in Stage 3L befindlichen Bereich erreichen [5, 51]. Dort kommt es durch die Interkalation schließlich zur Vergrößerung des Phasenanteils von Stage 2 auf Kosten von Stage 3L und somit zu einer Verschiebung der Phasengrenze in Richtung Oberfläche.

Im Gegensatz dazu werden bei der Lithiierung mit höheren Stromstärken zusätzliche, überschießende Phasen gebildet. Wir nehmen nach [51, 77] an, dass die Bildung des entsprechenden Multiphasenzustandes dem in Abb. 4.7 dargestellten zeitlichen Ablauf folgt. Hierbei bezeichnet der Anfangszustand  $t_1$  einen beliebigen Lithiierungszustand im thermodynamischen Gleichgewicht, wobei in der Darstellung bereits die höher lithiierten Phasen oberflächennah (d.h. in Richtung Elektrolyt) eingezeichnet wurden, wie es bei vorausgehender Lithiierung der Anode zu erwarten ist. Gemäß der Gibbs'schen Phasenregel [1] ist die Anzahl der im Gleichgewichtszustand koexistierenden Phasen kleiner gleich zwei. Der Zeitpunkt  $t_2$  bezeichnet das Ende der Belastungsphase mit hoher Stromstärke. Hier liegen im Sinne eines Multiphasenzustandes überschießende Phasen vor, welche auf die Auslenkung aus dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand zurückzuführen sind. Der Zeitpunkt  $t_3$  entspricht schließlich dem sich nach sehr langer Pausezeit einstellenden Gleichgewichtszustand mit identischem durchschnittlichem Lithiierungsgrad wie zum Zeitpunkt  $t_2$ .

Die Ursache der temporären Bildung einer Multiphasenkonfiguration während der Ladephase liegt in den Gradienten des elektrochemischen Potentials der Spezies  $\text{Li}^+$ , welche sich während des Ladens innerhalb der Elektrode aufbauen. Diese Gradienten sind auf die Transportprozesse (Migration und Diffusion) zurückzuführen, welche den Teilchenflüssen der Lithiumionen im Elektrolyten längs der Porenstruktur sowie in den Graphitpartikeln zugrundeliegen [99]. Kommt es bei hohen Ladeströmen aufgrund dieser Transportprozesse zu hinreichend großen elektrochemischen Potentialgradienten, so bilden sich von der Oberfläche her Phasen von Graphit-Stages mit höherer Lithiierung verglichen mit den im Gleichgewichtszustand vorliegenden Graphit-Stages. Abhängig vom genauen Verlauf des elektrochemischen Potentials im

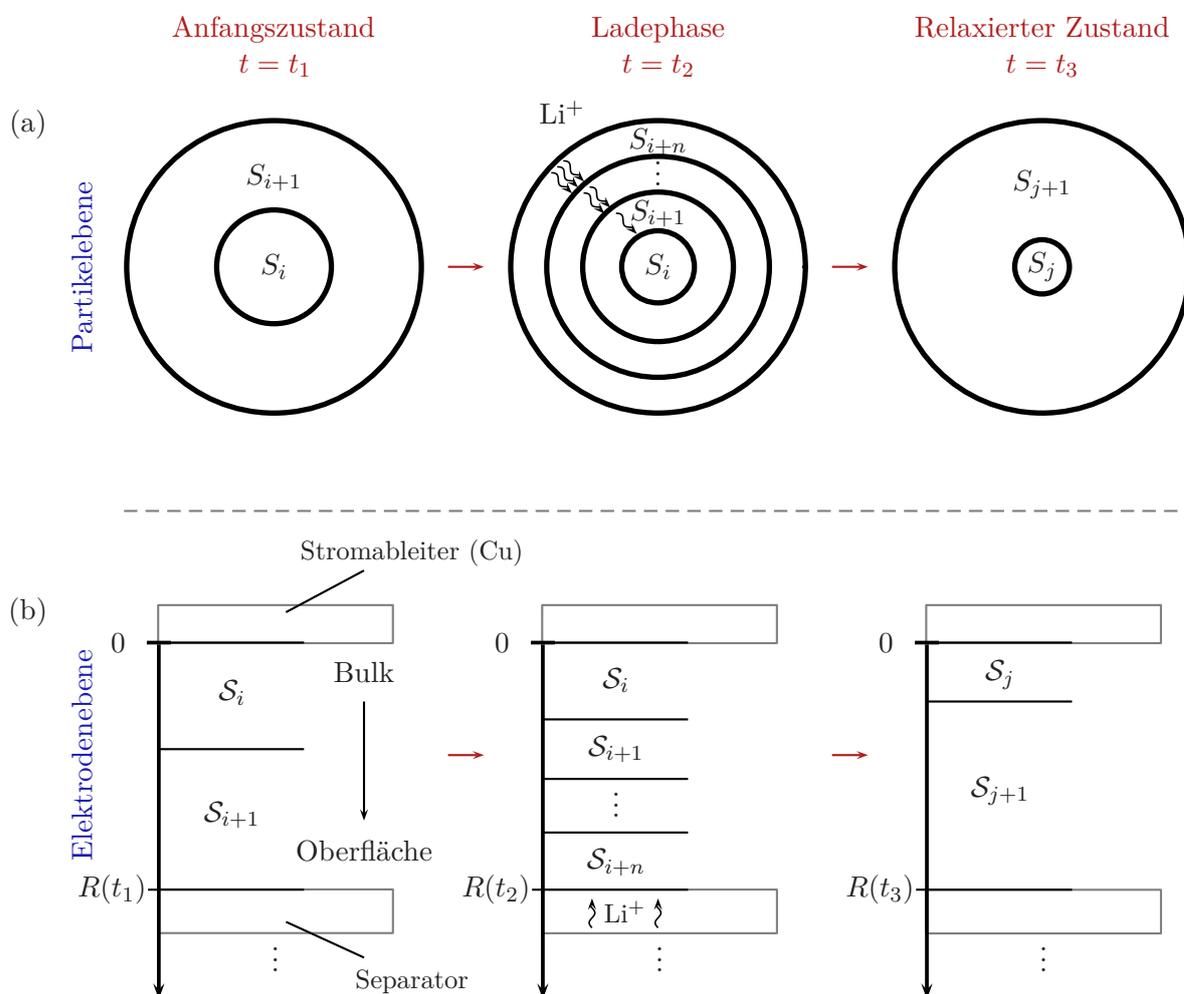


Abbildung 4.7: Laderichtung – Temporäre Bildung überschießender Phasen in Graphit während Ladephasen mit hoher Stromstärke. Die Abkürzung  $S_i$  ist eine abstrakte Bezeichnung für die Graphit-Stages aus Tab. 2.1, wobei steigende Indizes  $i$  GICs mit höheren Lithierungsgraden bedeuten. Daher  $j \geq i$ . (a) Partikelebene: Schichtung der Graphit-Stages entlang der radialen Achse der Graphitpartikel. (b) Elektrodenebene: Zusätzlich zur Schichtung auf Partikelebene kommt es zu einer überlagerten Schichtung der Graphit-Stages entlang einer zum Stromableiter orthogonalen Achse in der Sekundärstruktur (*Bulk*  $\rightarrow$  *Oberfläche*).

Innern der Elektrode, bildet sich eine geschichtete Struktur mit vielen übereinander liegenden Phasen von verschiedenen Graphit-Stages mit nach außen ansteigendem Lithierungsgrad aus. Vergleiche hierzu die Darstellungen zum Zeitpunkt  $t_2$  in Abb. 4.7. Nach Abbruch der Lade-phase bei  $t_2$ , kommt es schließlich zur Wiederherstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts und damit auch zur Wiederherstellung einer Konfiguration mit maximal zwei Phasen entsprechend der Gibbs'schen Phasenregel.

Bezüglich der geometrischen Anordnung der geschichteten Phasenstrukturen, kann davon ausgegangen werden, dass sich diese am Verlauf des elektrochemischen Potentials orientiert. Somit ist eine Schichtstruktur orthogonal zum Ladungstransport durch die Elektrode (Migration und Diffusion in den elektrolytgefüllten Poren), sowie in den Partikeln (Festkörperdiffusion) zu erwarten. Wie in Abb. 4.7 (a) und (b) dargestellt, lassen sich hierbei die folgenden Extremfälle unterscheiden:

- (i) *Partikelebene* Im Idealfall einer Dünnschichtelektrode spielen Transportprozesse längs der Porenstruktur der Elektroden keine Rolle, so dass die Gradienten des elektrochemischen Potentials im Wesentlichen auf die Partikelebene beschränkt sind. Der treibende Faktor für diese Gradienten sind Diffusionslimitierungen im Festkörper. Diese treten entlang der Diffusionspfade von der Oberfläche der Partikel bis hin zu den Phasengrenzen auf. Die resultierende Schichtstruktur überschießender Phasen ist in idealisierter Form in Abb. 4.7 (a) dargestellt. Nach Heß und Novák [5] spielen darüber hinaus besondere Effekte an den Phasengrenzen eine Rolle, da große Unterschiede zwischen den Diffusionseigenschaften entlang von Phasengrenzen, bzw. orthogonal dazu beobachtet werden. Als Folge lässt sich anstelle der idealisierten konzentrischen Struktur eine Schichtung ähnlich der Jahresringe von Bäumen erwarten.
- (ii) *Elektrodenebene* Im Falle sehr dicker Elektroden dominiert hingegen der Einfluss kinetischer Limitierungen durch die Poren des Graphits. In diesem Fall lässt sich daher in guter Näherung eine Phasenstruktur mit Schichten orthogonal zu den Poren erwarten. Makroskopisch betrachtet entspricht dies in guter Näherung einer Struktur mit einzelnen Schichten parallel zum Stromableiter, wobei der Lithierungsgrad im Falle der Lithierung von der Tiefe der Elektrode (*Bulk*) zur Oberfläche hin ansteigt. Diese Verhältnisse sind in Abb. 4.7 (b) graphisch illustriert.

In realen Elektroden muss von einer Überlagerung der beiden Extremfälle ausgegangen werden. In der Literatur sind Hinweise für Effekte auf beiden Ebenen zu finden [5, 100–102].

**Bemerkung zum Entladefall (Delithierung)** Auch bei der Delithierung von Graphitanoden kommt es aus den gleichen Gründen zur Bildung von überschießenden Phasen. Eine entsprechende graphische Darstellung ist in Abb. 4.8 gezeigt. Verglichen mit dem Fall der Lithierung drehen sich die Gradienten des elektrochemischen Potentials sowie die Richtung des Ionentransportes um. Dies hat eine umgekehrte Schichtung der Stages zur Folge, d.h. Phasen

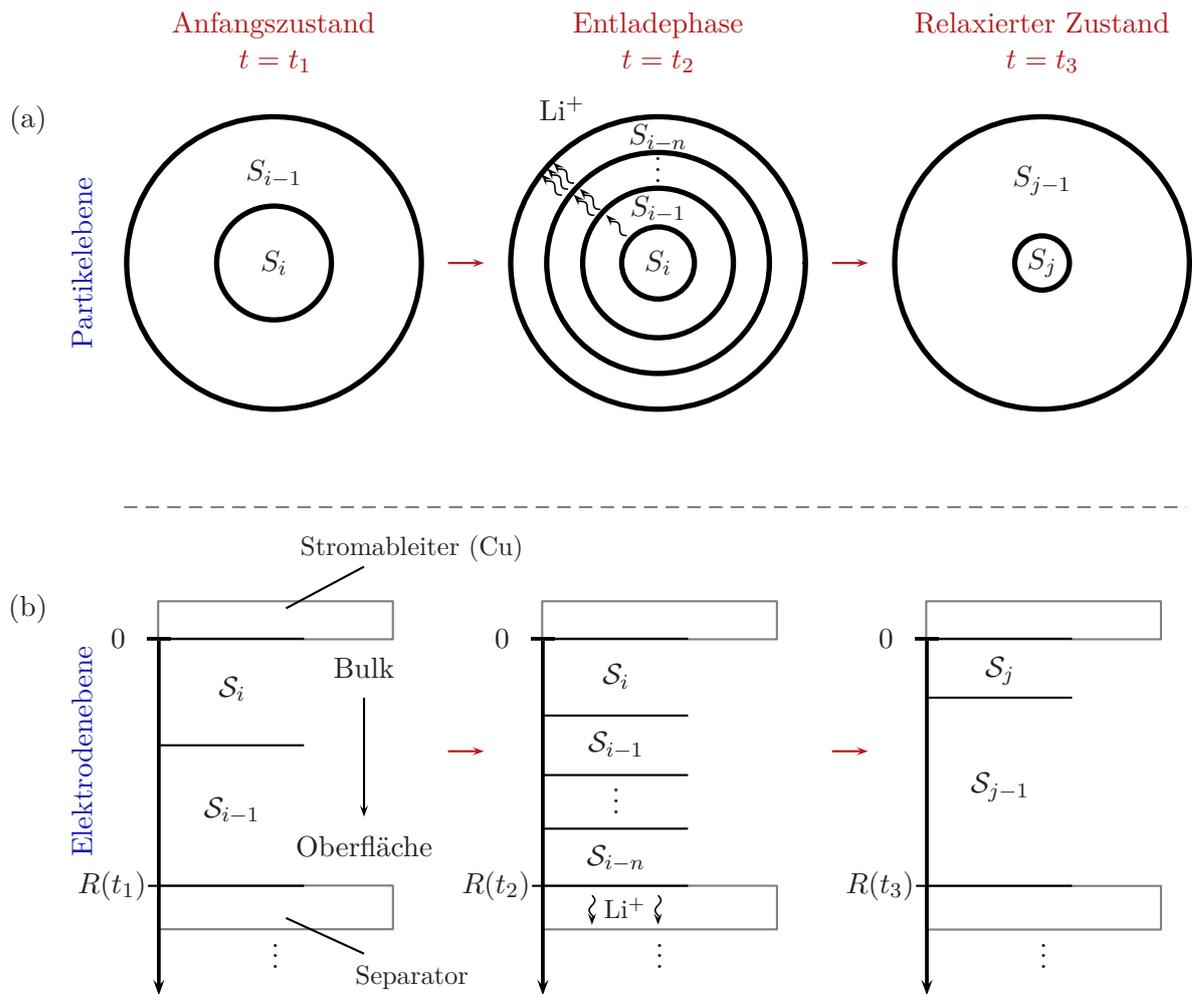


Abbildung 4.8: Entladerichtung – Temporäre Bildung überschießender Phasen in Graphit während Entladephasen mit hoher Stromstärke. Darstellung analog zu Abb. 4.7, jedoch  $j \leq i$ .

von Stages mit niedrigeren Lithiierungsgraden liegen in Richtung der Graphitoberfläche.

**Lithium-Plating im Kontext der Bildung überschießender Phasen** Lithium-Plating kann als zusätzliche Phase auf der Anode betrachtet werden, die sich ausbildet, sobald sich für die Spezies  $\text{Li}^+$  ein negativer Gradient des elektrochemischen Potentials vom Elektrolyt in Richtung metallischen Lithiums und damit eine Triebkraft (*Überspannung*) für die Metallabscheidung einstellt [4, 38, 39, 99, 100, 103]. Bei der Delithiierung (Entladung) kann diese Phase durch Oxidation des metallischen Lithiums wieder aufgelöst werden (engl. *Lithium Stripping*). In diesem Sinne handelt es sich um einen zur Leistungsfähigkeit des Speichers beitragenden Reaktionsmechanismus. Im Rahmen des Konzeptes der Bildung überschießender Phasen von GICs, lässt sich der Prozess des Lithium-Platings daher phänomenologisch als *Stage 0* auffassen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Plating-Phase im Gegensatz zu den GICs auf der Oberfläche der Graphitstruktur gebildet wird. Dies ist nicht zuletzt mit Blick auf die Dilatationseigenschaften relevant. Darüber hinaus weist das Lithium-Plating im Vergleich mit den Interkalationsreaktionen einen nicht unerheblichen Grad an Irreversibilität auf. Wie in Abs. 2.4.1 beschrieben, reagiert ein Teil des metallisch abgeschiedenen Lithiums mit dem Elektrolyt oder verliert den elektrischen Kontakt zur Elektrode (Lithium-Plating als Degradationsmechanismus [38, 104]). Die durch Lithium-Plating bereitgestellte Kapazität (nicht die *spezifische* Kapazität!) auf der Anodenseite ist in der Theorie unbegrenzt: So lange von der Kathode weitere Lithiumionen geliefert werden, können diese in Form metallischen Lithiums auf der negativen Elektrode abgeschieden werden.

### 4.2.3 Dilatationseffekte durch Bildung überschießender Phasen

Aufgrund der Tatsache, dass nach Tab. 2.1 die Schichtabstände der einzelnen Graphit-Stages bezüglich des Lithiierungsgrades keine lineare Abhängigkeit zeigen, ist jede Relaxation eines Multiphasenzustandes (vgl. Abb. 4.7, 4.8 Mitte) mit einer Ausdehnung oder Kontraktion der Graphitelektrode verbunden. Im Folgenden werden zunächst die in verschiedenen Ladezustandsbereichen dominanten Relaxationsprozesse bezüglich ihrer mechanischen Auswirkungen untersucht und danach eine Reihe experimenteller Ergebnisse zur Dilatationsrelaxation nach Ladeschritten hoher Stromstärke gezeigt.

#### 4.2.3.1 Theorie der Dilatationseffekte

**Effekte durch Graphit-Staging** Mit Blick auf die Analyse nachfolgend gezeigter Experimente, werden zunächst theoretische Erwartungen für die Dilatationseffekte nach Abbruch von Ladeschritten (Dilatationsrelaxation) im unteren, mittleren und oberen Ladezustandsbereich hergeleitet.

*Unterer Ladezustandsbereich* Für Ladeschritte, welche bei einer durchschnittlichen Lithiierung

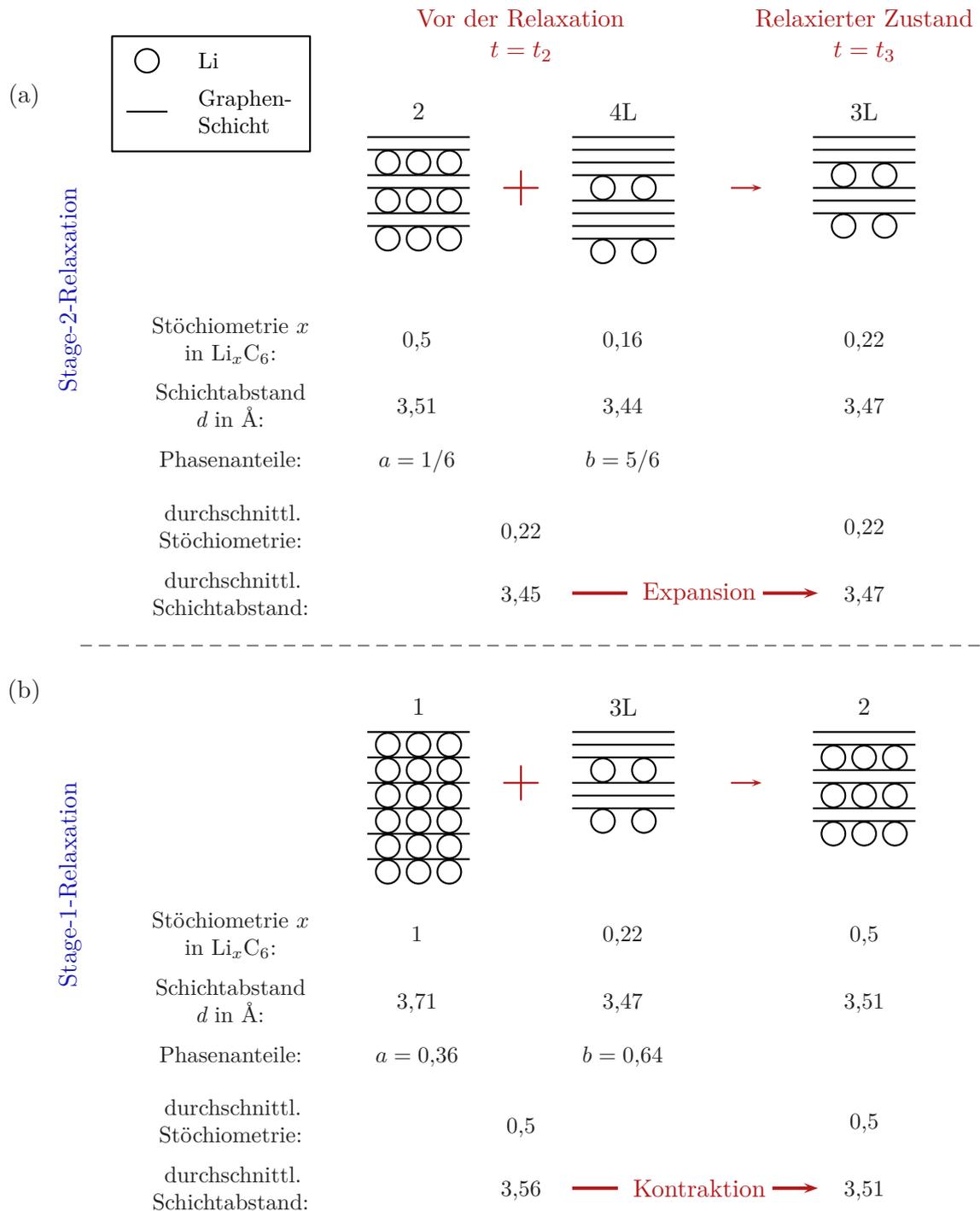


Abbildung 4.9: Mechanistische Illustration der Dilatationsrelaxation durch ausgewählte Multiphasenauflösungsprozesse: (a) Stage-2-Relaxation bei niedrigem Ladezustand. (b) Stage-1-Relaxation bei mittlerem Ladezustand.

der Elektrode von  $x < 0,22$  abgebrochen werden, liegen im relaxierten Zustand ausschließlich Phasen von Stage 3L oder von Stages mit niedrigerem Lithierungsgrad vor, vgl. Tab. 2.1. Kommt es jedoch zu signifikanten kinetischen Limitierungen (bei hohen Strömen und/oder niedrigen Temperaturen), so ist mit der Bildung einer überschießenden Phase von Stage 2 zu rechnen. Nach Abbruch des Ladeschrittes wird ein thermodynamisches Equilibrium wiederhergestellt – z.B. mit den Phasen  $4L \leftrightarrow 3L$  falls am Ende des Ladeschrittes  $0,16 < x < 0,22$  gilt. Dabei wird Stage 2 unter Abgabe von Lithiumionen vollständig in Stage 3L umgewandelt. Die dabei aus der Phase von Stage 2 abgegebenen Lithiumionen diffundieren durch den zwischen den Phasen von 2 und 4L liegenden Bereich von Stage 3L, um schließlich an der Phasengrenze 4L/3L einen Teil der Phase von 4L in 3L umzuwandeln. Die Anteile  $a$  von Stage 2, bzw.  $b$  von Stage 4L, in denen 2 und 4L bei der Bildung von 3L konsumiert werden, können leicht anhand der Lithierungsgrade abgeschätzt werden:

$$\left. \begin{array}{l} ax(2) + bx(4L) = x(3L) \\ a + b = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} a = 1/6 \\ b = 5/6. \end{array} \quad (4.1)$$

Damit lässt sich der durchschnittliche Schichtabstand  $\bar{d}$  der temporären Anteile von 2+4L berechnen und mit dem Schichtabstand  $d(3L)$  des nach der Relaxation daraus entstandenen, zusätzlichen Anteils von 3L vergleichen.

$$\left. \begin{array}{l} \bar{d} = ad(2) + bd(4L) = 3,45 \text{ \AA} \\ d(3L) = 3,47 \text{ \AA} \end{array} \right\} \Rightarrow d(3L) > \bar{d} \quad (4.2)$$

Offensichtlich ist der durchschnittliche Schichtabstand der aufgelösten Phasenanteile kleiner als der Schichtabstand der resultierenden Stage 3L, weshalb für den im Folgenden als *Stage-2-Relaxation* bezeichneten Prozess eine Expansion der Graphitelektroden, sowie daraus resultierend der Vollzelle zu erwarten ist. Der Prozess ist in Abb. 4.9 (a) graphisch illustriert.<sup>1,2</sup>

*Mittlerer Ladezustandsbereich* Liegt der Lithierungsgrad der Graphitelektrode nach Abschluss des Ladeschrittes im Bereich  $0,22 < x < 0,5$ , so entspricht dies einem thermodynamischen Gleichgewicht von zwei Phasen der Stages  $3L \leftrightarrow 2$ . Im Falle hoher Stromraten ist hier die temporäre Bildung einer überschießenden Phase von Stage 1 zu erwarten. Für den in Abb. 4.9 (b) abgebildeten Relaxationsmechanismus nehmen wir an, dass es während der Relaxation zur vollständigen Auflösung von Stage 1 und teilweiser Auflösung von Stage 3L zu Gunsten von Stage 2 kommt. Die Phasenanteile  $a$  von Stage 1, bzw.  $b$  von Stage 3L, welche während der Relaxation in Stage 2 umgesetzt werden, lassen sich wiederum durch Betrachtung der

<sup>1</sup>Wie in Abs. 2.1.1 angemerkt, wird hier die Bildung einer Phase von Stage 2L vernachlässigt. Die Erwartung einer Expansion durch Auflösung einer überschießenden Phase von Stage 2 ist jedoch unabhängig von der Bildung der Zwischenphase 2L.

<sup>2</sup>Zusätzlich zur überschießenden Phase von Stage 2, kann auch eine darüberliegende Phase von Stage 1 ausgebildet werden. Für den entsprechenden Relaxationsprozess von  $1+4L$  zu 3L erhalten wir  $a = 1/15$  (1),  $b = 4/15$  (4L) und  $d(3L) > \bar{d} = 3,46 \text{ \AA}$ . Somit trägt auch dieser Prozess zu einer Expansion während der Relaxation bei.

Stöchiometrien ermitteln:

$$\left. \begin{array}{l} ax(1) + bx(3L) = x(2) \\ a + b = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} a = 5/14 \\ b = 9/14. \end{array} \quad (4.3)$$

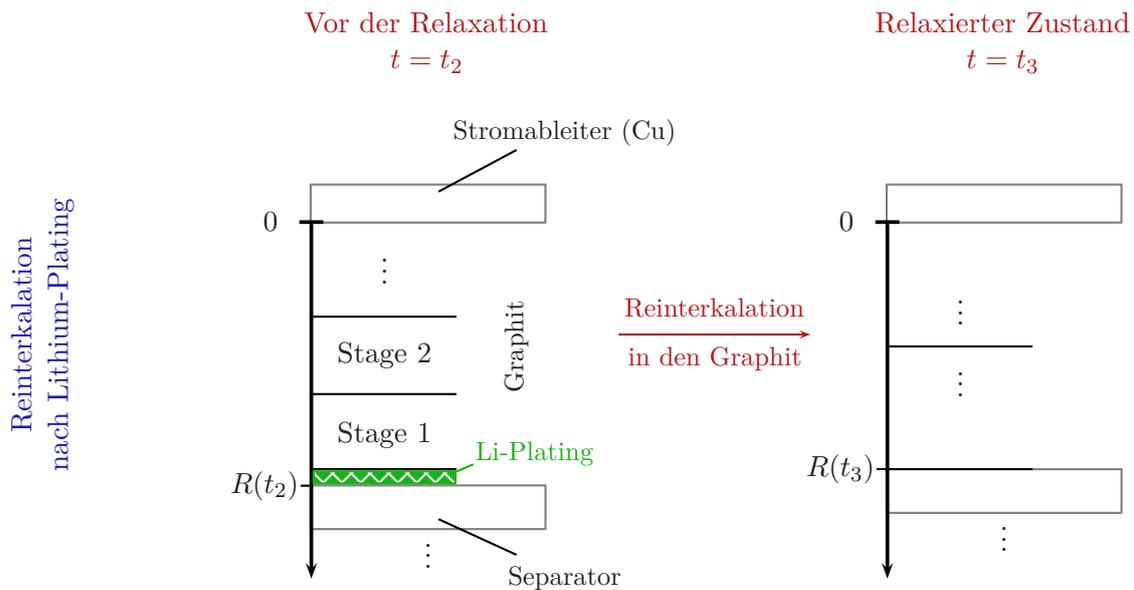
Aus dem Vergleich des gemittelten Schichtabstandes  $\bar{d}$  der während der Relaxation konsumierten Phasenanteile mit dem Schichtabstand  $d(2)$  der resultierenden Stage 2

$$\left. \begin{array}{l} \bar{d} = ad(1) + bd(3L) = 3,56 \text{ \AA} \\ d(2) = 3,51 \text{ \AA} \end{array} \right\} \Rightarrow d(2) < \bar{d}, \quad (4.4)$$

lässt sich für den mittleren Ladezustandsbereich während der Relaxation nach Ladeabbruch eine Kontraktion der Graphitelektroden, sowie der Vollzelle erwarten.

*Hoher Ladezustandsbereich* Für Lithiierungsgrade  $x > 0,5$  befindet sich die Elektrode im zweiphasigen Zustand  $2 \leftrightarrow 1$ . Abgesehen von Lithium-Plating können hier keine weiteren überschießenden Phasen existieren, so dass (in Absenz von Lithium-Plating) ein Ausbleiben von Dilatationseffekten durch Multiphasenbildung erwartbar ist. Wird jedoch ausgehend von niedrigen Ladezuständen mit hoher Rate in den hohen Ladezustandsbereich ( $x > 0,5$ ) hineingeladen, so ist dennoch denkbar, dass in der Tiefe der Elektrode, sowie ihrer Partikel, zusätzlich zu Stages 2 und 1 noch Phasen von Stages mit kleinerem Lithiierungsgrad als Stage 2 existieren, während auf der anderen Seite der Phasenanteil von Stage 1 entsprechend erhöht ist. Entsprechende Relaxationsprozesse würden sich aufgrund des Verschwindens von Anteilen der Phase mit Stage 1 zu Gunsten von Stage 2 als Kontraktion äußern (vgl. Stage-1-Relaxation) was auch das Ausbleiben zusätzlicher Expansion bei  $b$  in Abb. 4.6 erklärt. Zusammengefasst ist im Falle einer vorhergehenden Relaxation bei  $x > 0,5$  (nur Stages 2 und 1 vorhanden) mit dem Ausbleiben und andernfalls mit gegenüber dem mittleren Ladezustandsbereich geringen stagingbedingten Kontraktionseffekten zu rechnen.

**Effekt von Lithium-Plating** Die metallische Abscheidung von Lithium beim Lithieren der Anode geschieht auf der Oberfläche der Graphitpartikel und kann daher im Grundsatz sowohl in den Graphitporen als auch auf der Anodenoberfläche auftreten. Da sich jedoch beim Laden aufgrund von Migration und Diffusion ein negativer Gradient des elektrochemischen Potentials in Richtung des Ionentransportes in die Tiefe der Pore ausbildet, ist die Triebkraft für metallische Lithium-Abscheidung an der Oberfläche größer als im Innern der Graphitanode [99]. Wie in Abb. 4.10 dargestellt, lässt sich daher erwarten, dass Lithium-Plating bevorzugt als metallische Schicht zwischen Graphit und Separator oder am Eingang der Poren auftritt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit optischen Befunden [38], sowie detaillierteren Analysen mittels Glimmentladungsspektroskopie [100] gleichermaßen. Während der Relaxation nach Ladeabbruch lässt sich als Folge der Reinterkalation metallischen Lithiums in die Elektrode eine Kontraktion der Zelle erwarten. Gemäß seiner teilreversiblen Natur (siehe Abs. 4.2.2), ist



**Abbildung 4.10: Mechanistische Illustration der Dilatationsrelaxation durch Reinterkalation von metallisch auf der Anode abgeschiedenem Lithium infolge von Lithium-Plating. Aufgrund des Verschwindens der Plating-Schicht kommt es zu einer Kontraktion:  $R(t_3) < R(t_2)$ .**

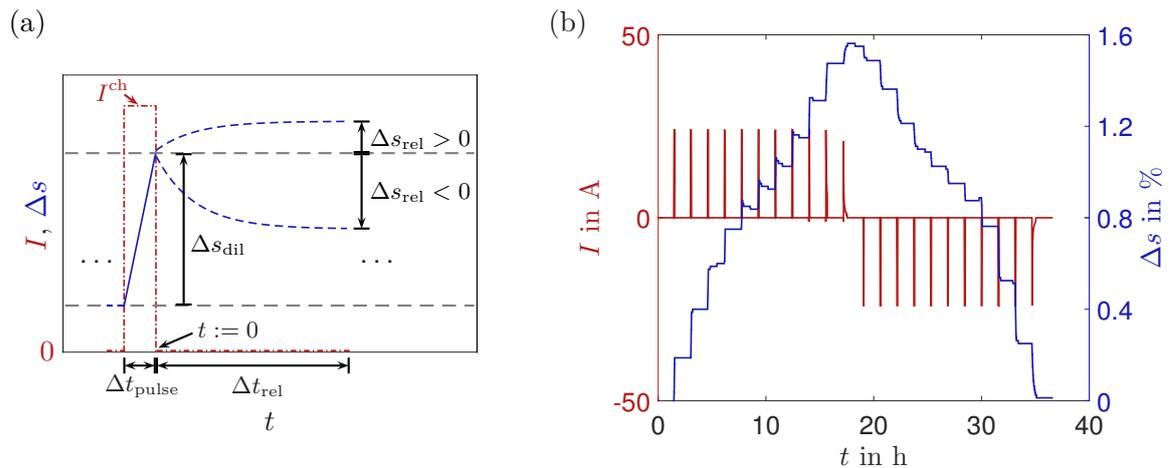
auch die zusätzliche Dilatation durch Lithium-Plating nicht vollständig reversibel.

#### 4.2.3.2 Übersicht der durchgeführten Experimente

In den nachfolgend beschriebenen Versuchsreihen werden die im Ausdehnungsverhalten sichtbaren Effekte der Multiphasenbildung experimentell untersucht. Im Rahmen von Experiment 1 werden die Dilatationseffekte in allen Ladezustandsbereichen (in Schritten von  $\Delta SOC = 0,1$ ) und für verschiedene Temperaturen charakterisiert und mit den theoretischen Erwartungen abgeglichen. Im Rahmen der Experimente 2 und 3 werden die Multiphaseneffekte im niedrigen, bzw. mittleren Ladezustandsbereich mit höherer Auflösung gemessen und die Überlagerung der zuvor diskutierten Multiphaseneffekte diskutiert. Anhand von Experiment 2 wird die Auswirkung einer Variation der Umgebungstemperatur betrachtet, während in Experiment 3 eine Stromvariation durchgeführt wird.

#### 4.2.3.3 Experiment 1: Dilatationseffekte bei GITT-Ladeschritten

**Experimentelles** Für Experiment 1 wird mit den Testzellen eine Prozedur von aufeinanderfolgenden GITT-Schritten (engl. galvanostatic intermittent titration technique) [105, 106] durchgeführt. Es findet wiederum die Pouchzelle Kokam SLPB 75106205 (16 Ah) Verwendung, wobei zunächst 10 Einfahrzyklen bei  $T = 27,5^\circ\text{C}$  vorangestellt wurden, um Formierungseffekte in den zur Auswertung genutzten Messdaten auszuschließen. Die Zelle wird in den in



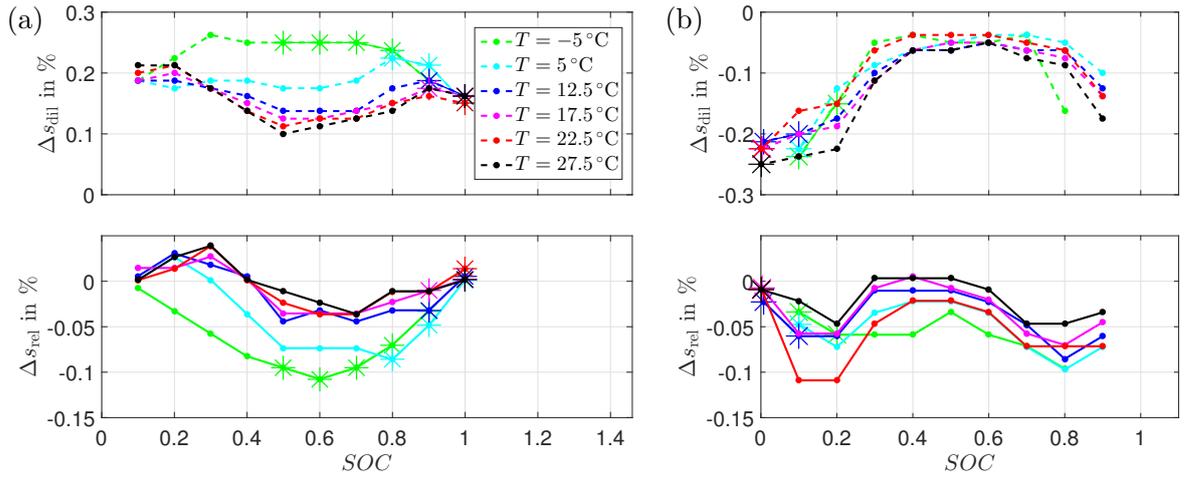
**Abbildung 4.11:** (a) Schematische Darstellung der Ausdehnungskomponenten während einer Ladephase eines einzelnen GITT-Schrittes, sowie während der anschließenden Relaxationsphase. (b) Überblick über die GITT-Prozedur mit  $I^{\text{ch}} = 1$  C an einer Pouchzelle Kokam SLPB 75106205 16 Ah. Die dargestellten Daten wurden ermittelt bei  $T = 17,5$  °C [51].

Anhang A.2 beschriebenen Messaufbau #1 eingespannt. Die aktuelle Ausdehnung an einem Messpunkt in der Mitte der Zelle wird zu jedem Zeitpunkt der Messung aufgezeichnet.

Wie in Abb. 4.11 (a) dargestellt, besteht jeder einzelne GITT-Schritt aus einem Ladeschritt, sowie einer anschließenden Relaxationsphase. GITT-Schritte in Entladerichtung werden in analoger Art und Weise durchgeführt. Die nachfolgende Auswertung beruht auf der quantitativen Bestimmung der Dilatationskomponenten  $\Delta s_{\text{dil}}$  und  $\Delta s_{\text{rel}}$ , welche die relative Dilatation während der Ladeschritte, bzw. während der anschließenden Relaxationsphase bezeichnen. Es sei darauf hingewiesen, dass sowohl positive, als auch negative Dilatationsrelaxation  $\Delta s_{\text{rel}}$  auftreten kann.

Ladeschritte dieser Art werden ausgehend vom entladenen Zustand so oft wiederholt, bis ein vollständig geladener Zustand erreicht ist. Anschließend folgen entsprechende Entladeschritte bis die Zelle wieder vollständig entladen ist, vgl. Abb. 4.11 (b). Für die einzelnen Schritte wird ein Ladungsinhalt  $\Delta Q_{\text{step}} = 1,6$  Ah bei  $I = 1,5$  C gewählt, was einem Äquivalent von 10% der Nennkapazität entspricht. Die Dauer der Relaxationsphasen beträgt jeweils 1,5 h. Ausgehend vom entladenen Zustand, werden derartige GITT-Prozeduren für eine Reihe von Temperaturen wiederholt:  $T \in \{27,5$  °C; 22,5 °C; 17,5 °C; 12,5 °C; 5 °C;  $-5$  °C $\}$ . Der entladene Zustand ( $SOC = 0$ ) wird dabei stets durch eine Konstantstrom-/ Konstantspannungsentladung bei  $T = 22,5$  °C mit  $I^{\text{dc}} = 1$  C und  $|I_{\text{end}}| = C/20$  bei  $U_{\text{eod}} = 2,7$  V eingestellt. Die laufende Berechnung des Ladezustands erfolgt *basierend auf der Nennkapazität*, vgl. Abs. 2.3.6.

Wird während der GITT-Schritte entweder die obere oder die untere Spannungsgrenze erreicht, so wird der Strom im Sinne einer Konstantspannungsphase reduziert um ein Verlassen des spezifizierten Betriebsbereiches der Zelle zu vermeiden. Wenn auch hierdurch der Strom



**Abbildung 4.12:** Ergebnisse der GITT-Experimente für Ladeschritte (a) und Entladeschritte (b). Schrittweite:  $\Delta SOC = 0.1$ . Die Position auf der x-Achse bezeichnet den Ladezustand zum Ende des jeweils zugrunde liegenden Ladeschrittes. Ladeschritte, welche zur Einhaltung der erlaubten Spannungsgrenzen mit einer Konstantspannungsphase enden, sind mit Stern gekennzeichnet. *Obere Graphen:* Relative Dickenänderung  $\Delta s_{dil}$  während der (Ent-)Ladeschritte. *Untere Graphen:* Relative Dickenänderung während der auf die Schritte folgenden Relaxationsphasen [51].

bei hohen Ladezuständen (Laden), bzw. niedrigen Ladezuständen (Entladen) reduziert wird, so erfolgt dennoch die Abschaltung ladungsgesteuert, so dass Variationen der pro Schritt umgesetzten Lademenge ausbleiben.

Der letzte Ladeschritt wird in der Konstantspannungsphase durch das Kriterium  $I_{end} = C/20$  beendet und die Lademenge des darauffolgenden ersten Entladeschrittes wird entsprechend seiner Lademenge gewählt. Unter der Annahme  $\eta_C \approx 1$  ist somit sichergestellt, dass alle Entladeschritte an den exakt gleichen Ladezuständen gestartet und beendet werden wie die Ladeschritte.

**Ergebnisse und Diskussion** Abb. 4.12 zeigt die gemessenen Dilatationskomponenten  $\Delta s_{dil}$  (während der GITT-Schritte) und  $\Delta s_{rel}$  (während der darauffolgenden Relaxation) für die zuvor beschriebene GITT-Prozedur der Schrittweite  $\Delta SOC = 0,1$ . Die Datenpunkte zum jeweils letzten Ladeschritt, sowie zum darauffolgenden ersten Entladeschritt (vgl. Abb. 4.11) (b) werden nicht dargestellt, da sie wie zuvor beschrieben abweichende Schrittweiten aufweisen. Datenpunkte, deren zugrundliegende GITT-Schritte eine Abregelung des Stromes (Konstantspannungsphase) aufweisen, sind mittels eines Sterns markiert.

In Abb. 4.12 (a) (Ladeschritte) erkennen wir für höhere Temperaturen ein Minimum von  $\Delta s_{dil}$  bei mittleren Ladezuständen. Dies ist in Übereinstimmung mit der typischen Form von Dilatationskurven graphitischer Elektroden (flacher Bereich B in Abb. 2.10, sowie Bereiche  $C'_2$  und  $3L \leftrightarrow 2$  in Abb. 3.4, bzw. 4.6). Für  $T \in \{5^\circ\text{C}, -5^\circ\text{C}\}$ , zeigt sich jedoch eine demgegen-

über signifikant höhere Dilatation  $\Delta s_{\text{dil}}$ . Dies kann durch überschießende Stage-1-Bildung, sowie eventuell auftretendes, zusätzliches Lithium-Plating erklärt werden. Bezüglich  $\Delta s_{\text{rel}}$  lässt sich für niedrige Ladezustände eine Tendenz zu positiver Relaxation (Zelle expandiert nach Abbruch des Ladestroms), für mittlere Ladezustände zu negativer Relaxation (Zelle erfährt Kontraktion), und für hohe Ladezustände hin zu einer verschwindenden Relaxation feststellen. Bei  $T \in \{5^\circ\text{C}, -5^\circ\text{C}\}$  treten vergleichsweise große Werte von negativer Relaxation auf, was entsprechend auf Stage-1-Relaxation, bzw. die Reinterkalation von metallisch abgeschiedenem Lithium hinweist. Die Abnahme der Effekte bei hohen Ladezustände entspricht der Erwartung, dass im Bereich des thermodynamischen Phasengleichgewichts aus  $2 \leftrightarrow 1$ , Stage 1 nicht mehr vollständig im Sinne einer überschießenden Phase aufgelöst wird. Darüber hinaus werden hier die vorhandenen Plating-Effekte durch das Vorhandensein langer Konstantspannungsphasen abgeschwächt.

Im Entladefall (Abb. 4.12 (b)) wird, entsprechend der Erwartung einer niedrigen Steigung der Dilatation im Bereich  $3\text{L} \leftrightarrow 2$ , wiederum ein Minimum des Betrages von  $\Delta s_{\text{dil}}$  bei mittleren SOC's beobachtet. Signifikante Relaxationseffekte  $\Delta s_{\text{rel}}$  sind sowohl für hohe, als auch für niedrige Ladezustände erkennbar, während im mittleren Ladezustandsbereich lediglich geringere Effekte auftreten. Es werden ausschließlich negative Werte beobachtet. Das Auftreten negativer Relaxation  $\Delta s_{\text{rel}} < 0$  bei hohen SOC's (Gleichgewichtszustand  $1 \leftrightarrow 2$ ) kann unter der Annahme der Bildung einer überschießenden Phase von Stage 3L (oder niedriger lithiiertes Stages) erklärt werden. Wie bereits in Abb. 4.9 (b) illustriert, geht der resultierende Relaxationsprozess  $3\text{L} + 1 \rightarrow 2$  mit einer Kontraktion der Graphitelektrode einher, was die Beobachtung erklärt. Analog hierzu könnten wir im mittleren Ladezustandsbereich (Gleichgewichtszustand  $2 \leftrightarrow 3\text{L}$ ) die Bildung einer überschießenden Phase von Stage 4L, sowie eine aus dem Prozess  $4\text{L} + 2 \rightarrow 3$  (vgl. Abb. 4.9 (a)) resultierende Expansion  $\Delta s_{\text{rel}} > 0$  erwarten. Die dargestellten Daten zeigen anstelle positiver Relaxationseffekte lediglich einen Rückgang der negativen Effekte. Es kann angenommen werden, dass dies mit der ebenfalls von Heß and Novák [5] beschriebenen Lade/Entlade-Asymmetrie bei der Bildung überschießender Phasen zusammenhängt: Aufgrund vergleichsweise hoher Diffusionskonstanten der *liquid-like* Stages (Zusatz L) verglichen mit den dichten Stages 1 und 2, kann man vermuten, dass alle Lithiumionen im Entladefall bei mittleren SOC's durch Delithiierung von Stage 2 an der Phasengrenze  $2/3\text{L}$  bereitgestellt werden können, wobei durch die vorteilhafte Kinetik der 3L-Phase keine signifikanten Diffusionsüberspannungen entstehen. Folglich bleibt auch die Triebkraft zur Bildung einer Phase von 4L aus, was die Beobachtung  $\Delta s_{\text{rel}} \approx 0$  erklären kann. Aufgrund eines Mangels an Informationen über das Ausdehnungsverhalten von Stage 1L in der Literatur, kann keine Erklärung für die negativen Relaxationseffekte bei Entladung im niedrigen Ladezustandsbereich gegeben werden.

**Bemerkung** Aufgrund der Wärmeerzeugung im Innern der Zellen kommt es während der Stromphasen stets auch zu einem temporären Anstieg der Temperatur, gefolgt von einem

Ladeschritt	Ladestrom	SOC-Bereich	Lithiierungsbereich (geschätzt)
#1	$I = 1\text{ C}$	$0 < SOC < 0,25$	$0,006 \lesssim x \lesssim 0,173$
#2	$I = 1\text{ C}$	$0,35 < SOC < 0,6$	$0,24 \lesssim x \lesssim 0,408$

**Tabelle 4.1: Ladeschritte für detaillierte Analyse im Rahmen von Experiment 2. Die oberen Begrenzungen der angegebenen Ladezustands- bzw. Lithiierungsbereiche geben den Zustand an, bei dem Relaxation stattfindet. Die zellspezifische Zuordnung der Lithiierungsgrade zu den SOC-Bereichen basiert auf dem in Anhang A.4 Glg. (A.21) ermittelten Zusammenhang  $x(SOC) = 0,67 \cdot SOC + 0,006$ .**

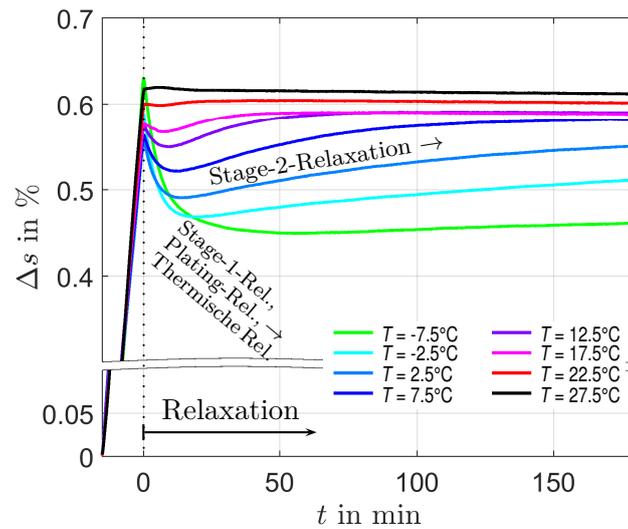
Rückgang der Temperatur auf den Wert der Umgebungstemperatur während der folgenden Relaxationsphase. Wie in Abs. 2.5.3 gezeigt, bewirken Veränderungen der Zelltemperatur thermische Ausdehnungseffekte, welche sich in den Dilatometriemessungen niederschlagen können. Um auszuschließen, dass die im Rahmen der Experimente gezogenen Schlüsse über die Bildung überschießender Phasen durch Effekte der thermischen Expansion verfälscht werden, wurde eine Charakterisierung des thermischen Ausdehnungsverhaltens der Zellen durchgeführt und zusätzlich die maximale Größe der hierdurch eingebrachten Fehlergröße abgeschätzt. Im Ergebnis kann davon ausgegangen werden, dass die durch thermische Ausdehnung verursachten Einflüsse in allen Tests kleiner als die Auflösung des Messaufbaues (1  $\mu\text{m}$ , bzw. 0,0125 % der Zelldicke) sind, siehe Anhang A.3.

#### 4.2.3.4 Experiment 2: Dilatationsanalyse für Ladeschritte im unteren und mittleren Ladezustandsbereich (Temperaturvariation)

Im nachfolgend dargestellten Experiment 2 erfolgt eine detaillierte Analyse der überlagerten Dilatationseffekte, welche bei Durchführung der in Tab. 4.1 definierten Ladeschritte unter Variation der Temperatur beobachtet werden.

**Experimentelles** Nach der Vorbereitung mittels 10 Einfahrzyklen, wird eine Testzelle des Typs Kokam SLPB 75106205 in den Messaufbau #2 für hochpräzise Ausdehnungsmessungen eingespannt. Für nähere Details zum Messaufbau siehe Anhang A.2. Der entladene Zustand ( $SOC = 0$ ) wird durch eine Konstantstrom-/ Konstantspannungsentladung bei  $I^{\text{dc}} = 1\text{ C}$  und  $T = 27,5^\circ\text{C}$  mit dem Abbruchkriterium  $|I_{\text{end}}| = C/20$  bei  $U_{\text{end}} = 2,7\text{ V}$  eingestellt. Die Ladezustandsdefinition erfolgt wiederum *basierend auf der Nennkapazität* (vgl. 2.3.6), d.h.  $SOC = 1$  bei einer Lademenge  $Q = C_N$  ausgehend vom entladenen Zustand.

Analog zu Experiment 1 werden Ladeschritte und, daran anschließend, stromfreie Relaxationsphasen analysiert. Wie in Tab. 4.1 angegeben, weist Ladeschritt #1 eine Ladungsmenge von  $Q = 4\text{ Ah}$  ausgehend vom entladenen Zustand auf, während Ladeschritt #2 den mittleren Ladezustandsbereich von  $SOC = 0,35$  bis  $SOC = 0,6$  abdeckt. Im Vergleich mit Abb. 3.4, bzw. 4.6 wird deutlich, dass diese Bereiche nicht zufällig gewählt wurden. Ladeschritt #1



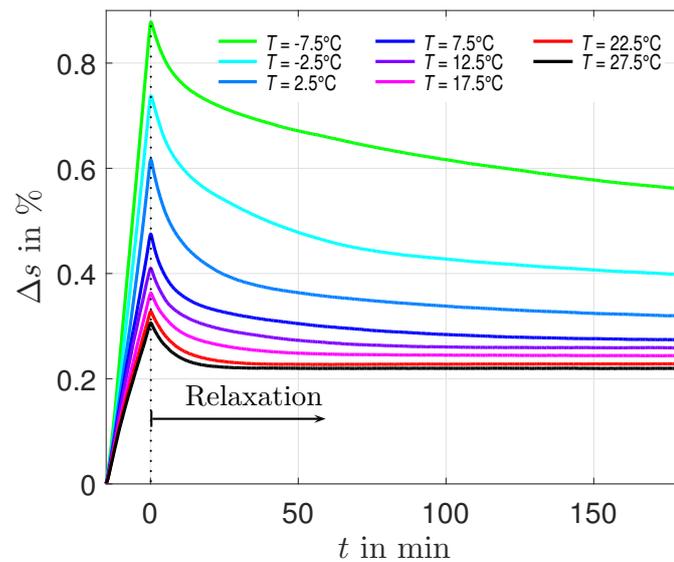
**Abbildung 4.13: Ladeschritt #1 ( $0 < SOC < 0,25$ ; 1 C): Dilatation während des Ladeschrittes und der darauffolgenden Relaxationsphase bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Relaxation findet bei  $SOC = 0,25$  statt [77].**

befindet sich zur Gänze im Bereich der großen Steigung  $ds/dQ$  bei niedrigen Ladezuständen, während Ladeschritt #2 im flachen Bereich bei mittleren Ladezuständen liegt.

Die Stromstärke der Ladeschritte beträgt  $I = 1\text{ C} := 16\text{ A}$ , so dass sich sowohl für Ladeschritt #1 als auch für Schritt #2 eine Dauer von 15 min ergibt. Die Dauer der anschließenden Relaxationsphasen nach den Ladeschritten beträgt 180 min. Der im Testablauf nötige Zwischenschritt von  $SOC = 0,25$  bis  $SOC = 0,35$  (zwischen #1 und #2) wird bei  $I = 1\text{ C}$  und mit einer anschließenden Relaxationsphase von 60 min durchgeführt. Die gesamte Prozedur wird für eine Reihe von Temperaturen  $T \in \{27,5^\circ\text{C}, 22,5^\circ\text{C}, 17,5^\circ\text{C}, 12,5^\circ\text{C}, 7,5^\circ\text{C}, 2,5^\circ\text{C}, -2,5^\circ\text{C}, -7,5^\circ\text{C}\}$  wiederholt. Vor dem Einstellen der jeweils nächsten Temperatur, wird jedoch die Zelle stets bei  $T = 27,5^\circ\text{C}$  gemäß der zuvor beschriebenen Vorgehensweise auf  $SOC = 0$  entladen. Um sicherzustellen, dass die Zelle die neu eingestellte Testtemperatur vollständig annimmt, wird eine vierstündige Wartezeit eingehalten, bevor die eigentlichen Ladeschritte gestartet werden.

**Ergebnisse und Diskussion** *Ladeschritt #1:* In Abb. 4.13 ist die Dilatation für Ladeschritt #1 bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Der eigentliche 1 C-Ladeschritt wird im Zeitfenster  $-15\text{ min} < t < 0\text{ min}$  aufgeprägt, jedoch liegt der Fokus im Folgenden auf der Analyse der anschließenden stromfreien Relaxationsphase für  $t > 0\text{ min}$ .

Bei allen Temperaturen werden positive Relaxationsphänomene beobachtet. Darüber hinaus sind jedoch auch negative Dilatationsrelaxationseffekte mit deutlich kürzeren Zeitkonstanten als die der positiven Relaxation sichtbar. Offensichtlich handelt es sich um eine Überlagerung mehrerer Effekte. Für Temperaturen unter  $27,5^\circ\text{C}$ , führt dies sogar zum Auftreten eines



**Abbildung 4.14: Ladeschritt #2 ( $0,35 < SOC < 0,6$ ; 1 C): Dilatation während des Ladeschrittes und der darauffolgenden Relaxationsphase bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Relaxation findet bei  $SOC = 0,6$  statt [77].**

lokalen Minimums in der Dilatationsrelaxation.

Auf Grundlage der theoretischen Betrachtungen in Abs. 4.2.3.1, lassen sich die positiven Relaxationseffekte auf die Bildung einer überschießenden Phase von Stage 2 zurückführen. Im Gegensatz hierzu sind für die Erklärung der negativen Dilatationsrelaxationseffekte eine Reihe von Prozessen zu berücksichtigen:

- (i) *Stage-1-Relaxation* – Je stärker die kinetische Überlastung der Anode, desto niedriger liegt das elektrochemische Potential der Lithiumionen in den Festkörperphasen im Vergleich zu deren elektrochemischem Potential im Elektrolyt. Fällt das elektrochemische Potential der Ionen in einer bestimmten Festkörperphase (z.B. einer Phase von Stage 1) unter den Wert im Elektrolyt, besteht eine Triebkraft für die Ausbildung dieser Festkörperphase [99]. Es kann daher bei hinreichend niedriger Temperatur und hinreichender Stromstärke auch im niedrigen Ladezustandsbereich (vgl. Abs. 4.2.3.1) die Bildung einer überschießenden Phase von Stage 1 über der überschießenden Phase von Stage 2 erwartet werden.
- (ii) *Interkalation metallisch abgeschiedenen Lithiums* – Im Falle einer weiteren Überlastung der Anodenkinetik durch noch höhere Ströme oder niedrigere Temperaturen kommt es während des Ladeschrittes zusätzlich zur metallischen Lithiumabscheidung auf der Elektrodenoberfläche (Lithium-Plating, vgl. 4.2.2). Wie in Abs. 4.2.3.1 beschrieben, trägt die Wiederauflösung der metallischen Schicht zur negativen Dilatationsrelaxation bei.
- (iii) *Thermische Ausdehnung* – Da die Strombelastung während des Ladeschrittes stets mit einem leichten Temperaturanstieg durch Selbsterwärmung einhergeht, resultiert in der

Relaxationsphase ein Temperaturabfall zurück auf den Wert der Umgebungstemperatur. Die Zelle ist der Umgebungsluft in Messaufbau #2 in freier Konvektion ausgesetzt, weshalb die thermische Relaxation in einer Zeitspanne von wenigen Minuten vonstatten geht. Gemäß der in Abb. 2.12 und A.5 dargestellten Daten, liegt die thermische Expansion im Bereich von  $0,01\%/^{\circ}\text{C}$ . Während des Ladeschrittes bei  $T = 17,5^{\circ}\text{C}$  wird beispielsweise ein Temperaturanstieg von  $\Delta T \approx 1^{\circ}\text{C}$  beobachtet (Sensor auf Zelloberfläche), was einer erwarteten thermischen Ausdehnung, bzw. anschließenden Kontraktion von ungefähr  $0,01\%$  entspricht.

Es kann angenommen werden, dass die Amplituden der Relaxationseffekte durch thermische Ausdehnung, wie auch durch Multiphasenauflösung mit abnehmender Temperatur ansteigen. Bezüglich der thermischen Ausdehnung ist dies dadurch begründet, dass die verstärkte Polarisation bei niedrigen Temperaturen zu verstärkter Selbsterwärmung führt. Mit Blick auf die Effekte der Multiphasenauflösung, führt die verlangsamte Kinetik des Ionentransportes bei niedrigen Temperaturen zu höheren Anteilen überschießender Phasen und entsprechend verstärkter Dilatationsrelaxation. Basierend auf den gezeigten Daten ist es jedoch kaum möglich, die Anteile (i)-(iii) an der negativen Relaxation in Abb. 4.13 zu separieren oder einzeln zu quantifizieren. Die Trennung dieser überlagerten Effekte wird später in der spannungsbasierten Analyse nochmals aufgegriffen.

*Ladeschritt #2:* In Abb. 4.14 ist das Dilatationsverhalten zum Ladeschritt zwischen  $SOC = 0,35$  und  $SOC = 0,6$  (#2) gezeigt. Im Gegensatz zu #1 ist keine positive Relaxation erkennbar. Die Dilatationsrelaxation ist vielmehr für alle Temperaturen negativ. Insbesondere bei tiefen Temperaturen ist jedoch erkennbar, dass es sich nicht um einen einfachen exponentiellen Abfall handelt, sondern um eine Überlagerung langsamerer und schnellerer Prozesse.

Analog den Erläuterungen zu Ladeschritt #1, postulieren wir, dass auch die Relaxationsphänomene bei Ladeschritt #2 durch die Überlagerung von thermischer Kontraktion und verschiedenen Prozessen der Multiphasenauflösung erklärt werden können. Der finale Ladezustand  $SOC = 0,6$  entspricht im thermodynamischen Gleichgewicht einer Phasenkonfiguration von  $3L \leftrightarrow 2$  ( $x \approx 0,408$ ). Außerdem schließen wir aufgrund des Start-SOC von  $0,35$  (und der vorangehenden Relaxation) aus, dass sich noch signifikante Phasenanteile von  $4L$  oder niedriger lithierter Stages im Graphit befinden. Stage-2-Relaxation nach Abb. 4.9 (a) ist daher nicht möglich, was in Übereinstimmung mit der Absenz positiver Relaxationseffekte ist. Wir folgern daraus, dass neben der thermischen Kontraktion lediglich die überschießende Bildung von Stage 1 mit anschließender Stage-1-Relaxation, sowie reversibles Lithium-Plating Einfluss auf das in Abb. 4.14 abgebildete Dilatationsverhalten nehmen.

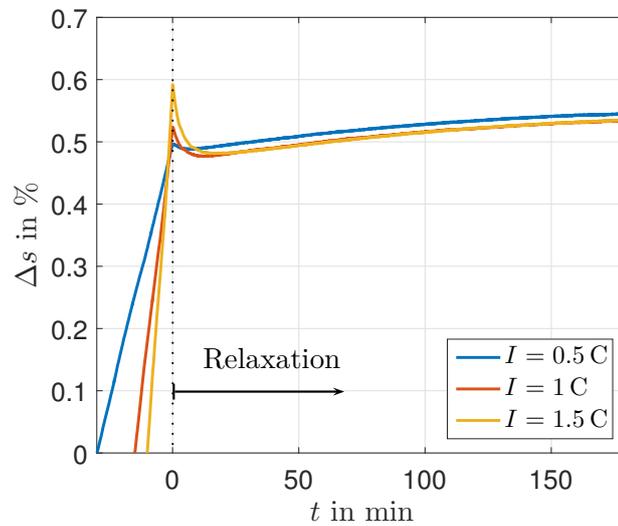


Abbildung 4.15: Ladeschritt #1 ( $0 < SOC < 0,25$ ;  $T = 2,5^{\circ}\text{C}$ ): Dilatation während der Ladephase und der darauffolgenden Relaxationsphase für eine Variation der Stromstärke  $I \in \{0,5\text{ C}; 1\text{ C}; 1,5\text{ C}\}$  während des Ladeschrittes. Die Relaxation findet bei  $SOC = 0,25$  statt [77].

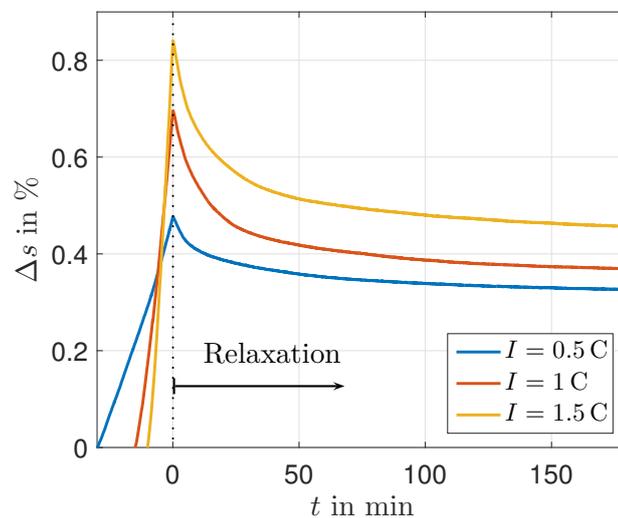


Abbildung 4.16: Ladeschritt #2 ( $0,35 < SOC < 0,6$ ;  $T = 2,5^{\circ}\text{C}$ ): Dilatation während der Ladephase und der darauffolgenden Relaxationsphase für eine Variation der Stromstärke  $I \in \{0,5\text{ C}; 1\text{ C}; 1,5\text{ C}\}$  während des Ladeschrittes. Die Relaxation findet bei  $SOC = 0,6$  statt [77].

#### 4.2.3.5 Experiment 3: Dilatationsanalyse für Ladeschritte im unteren und mittleren Ladezustandsbereich (Stromvariation)

**Experimentelles** Zur Untersuchung der Stromabhängigkeit der durch Multiphasenauflösung bedingten Dilatationseffekte wird mit den gleichen Testzellen und gleichem Messaufbau eine weitere Testreihe durchgeführt. Für die zusätzlichen Tests werden Stromstärken von  $I \in \{0,5\text{ C}; 1\text{ C}; 1,5\text{ C}\}$  bei einer Umgebungstemperatur von  $T = 2,5^\circ\text{C}$  gewählt. Hinsichtlich der überstrichenen Ladezustandsbereiche entsprechen sie den Ladeschritten #1 und #2 gemäß Tab. 2.1.

**Ergebnisse und Diskussion** Die Ergebnisse für den Ladeschritt von  $SOC = 0$  bis  $SOC = 0,25$  sind in Abb. 4.15 dargestellt. Deutlich erkennbar ist das Überschwingen der Dicke zum Ende der Ladephase. Der Überschwinger ist bei höheren Strömen wesentlich deutlicher ausgeprägt. Auf Grundlage des Erklärungsmodells, dass höhere Ströme zur Ausbildung größerer Anteile überschießender Phasen von Stage 1 und Lithium-Plating, sowie zu verstärkter Selbsterwärmung und thermischer Expansion führen, entsprechen die Beobachtungen den Erwartungen. Deutlich erkennbar ist auch die mit dem Strom stärker ausgeprägte Stage-2-Bildung, welche zu einer Kreuzung der Kurven führt. Während der Stage-2-Relaxation ergeben sich daher auch niedrigere Dilatationswerte für die Kurven mit höheren Stromraten während der Relaxationsphase. Die Annahme, dass Multiphaseneffekte bei höheren Strömen verstärkt auftreten, ist hierdurch klar bestätigt.

Auch für den in Abb. 4.16 abgebildeten Ladeschritt von  $SOC = 0,35$  bis  $SOC = 0,6$  ist die starke Stromabhängigkeit der Dilatationseffekte auf den ersten Blick erkennbar. Wie bereits in Abb. 4.14, ist erwartungsgemäß im Bereich  $0,35 < SOC < 0,6$  kein Effekt von positiver Relaxation zu beobachten, jedoch sind auch hier für alle Stromraten Abweichungen von einem einfachen exponentiellen Abfall erkennbar, was wiederum auf die Überlagerung der in Abs. 4.2.3.4 diskutierten Effekte (i)-(iii) hinweist.

#### 4.2.4 Spannungseffekte durch Bildung überschießender Phasen

Auch in der Spannungsantwort lassen sich die zuvor im Rahmen der Dilatationsanalyse diskutierten Multiphaseneffekte detektieren.

##### 4.2.4.1 Theorie der Spannungseffekte

Wie bereits in Abs. 2.1.1 (Grundlagen), Abb. 2.3 gezeigt, hängen die Elektrodenpotentiale, wie auch die resultierende Zellspannung, von den im jeweiligen Betriebsbereich elektrochemisch aktiven Phasen ab.

*Beispiel 1:* Befinden sich beim Laden an der Elektrodenoberfläche Phasen von Stage 1 und (darunterliegend) Stage 2, so ist die Umwandlung von Stage 2 in Stage 1 an der Phasengrenze die potentialbestimmende Reaktion. Das in diesem Betriebszustand wirksame Elektrodenpotential entspricht daher dem Redoxpotential des Überganges  $2 \leftrightarrow 1$ .

*Beispiel 2:* Liegt als Folge hoher Ladeströme und niedriger Temperaturen Lithium-Plating vor, so ist die metallische Lithiumphase auf der Elektrodenoberfläche die elektrochemisch aktive Phase. Es konnte im Rahmen von Neutronenbeugungsexperimenten durch Zinth et al. [103] sogar experimentell nachgewiesen werden, dass im Falle der Existenz einer solchen Phase, beim Entladen zunächst diese vollständig aufgelöst wird (*Lithium-Stripping*), bevor auch die Interkalationsreaktionen mit höher liegenden Redoxpotentialen wieder einen signifikanten Beitrag zum Ladungsdurchtritt leisten. Im Ergebnis verhält sich die Elektrode in Anwesenheit von Lithium-Plating wie eine Lithiummetallelektrode mit dem entsprechenden Gleichgewichtspotential von  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .

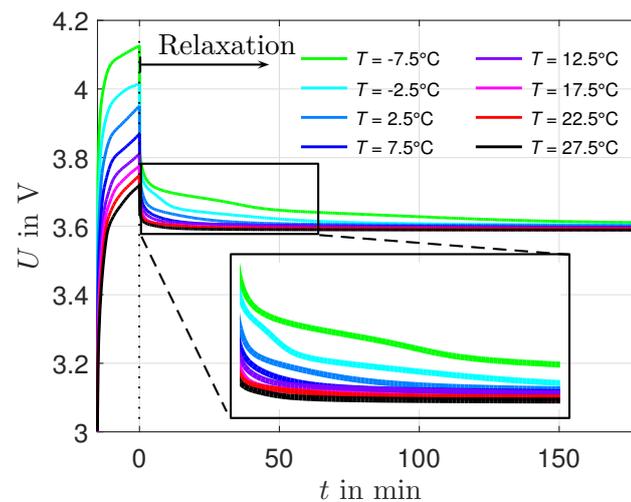
Wie anhand der Daten aus den nachfolgend diskutierten Experimenten ersichtlich, gilt dies insbesondere auch im Falle des Vorhandenseins von überschießenden Phasen, gleich ob es sich dabei um Phasen von Graphit-Stages oder Lithium-Plating handelt. Deren Auflösung nach Abbruch des Ladestroms macht sich folglich durch einen schnellen Potentialübergang während der Relaxationsphase bemerkbar.

### 4.2.4.2 Übersicht der durchgeführten Experimente

Wie bereits in der dilatationsbasierten Analyse wird der niedrige, sowie der mittlere Ladezustandsbereich untersucht und die Überlagerung der sichtbaren Multiphaseneffekte für Variationen der Umgebungstemperatur und der Stromstärke diskutiert. Es werden hierfür die in Experiment 2 (Temperaturvariation) und Experiment 3 (Stromvariation) parallel zur Dilatation aufgezeichneten Spannungsdaten analysiert.

### 4.2.4.3 Experiment 2: Spannungsanalyse (Temperaturvariation)

*Ladeschritt #1:* Abb. 4.17 zeigt die während Experiment 2 (Temperaturvariation, vgl. Abs. 4.2.3.4) aufgezeichnete Spannungsantwort der Zelle zu Ladeschritt #1. Während der Ladephase werden mit abnehmender Temperatur steigende Überspannungen beobachtet, was durch die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Impedanz erklärbar ist. In der Spannungsrelaxation für  $t > 0$  min sind zwei Klassen von Relaxationseffekten deutlich unterscheidbar. Zum Einen ist das nach dem ESB von Abb. 2.7 für Stromsprünge erwartbare Verhalten mit einem durch ohmsche Innenwiderstandsbeiträge bedingten Spannungssprung bei  $t = 0$  min, sowie einem anschließenden langsamen Abklingen der Spannung sichtbar. Letzteres wird gemäß der anhand von Abb. 2.5 diskutierten Impedanzeigenschaften durch die Auflösung von Konzentrationsgradienten (Diffusionsast), sowie die Zeitkonstanten der Ladungsdurchtrittsreaktionen



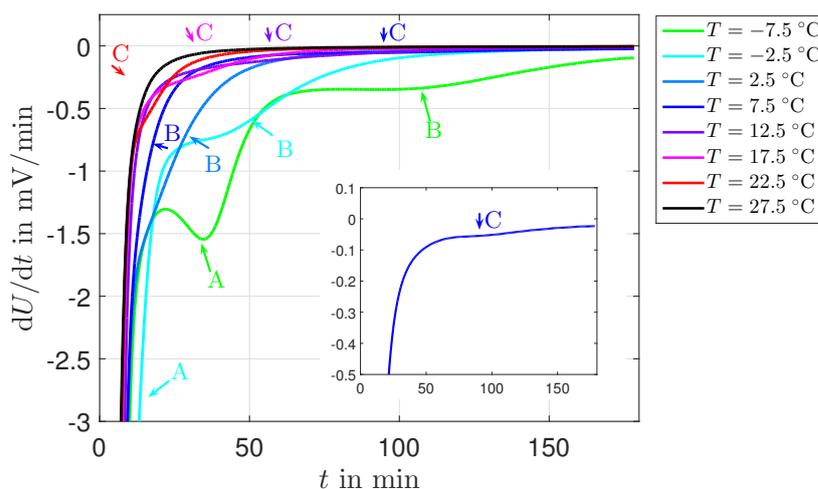
**Abbildung 4.17: Ladestritt #1 ( $0 < SOC < 0,25$ ; 1 C): Spannungsantwort während der Ladephase und der darauffolgenden Relaxationsphase bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Relaxation findet bei  $SOC = 0,25$  statt [77].**

erklärt. Als zweiter Effekt sind jedoch insbesondere bei niedrigen Temperaturen  $T \leq 2,5^\circ\text{C}$  deutlich erkennbare Potentialplateaus vorhanden, welche sich der Auflösung überschießender Phasen zuordnen lassen.

Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das Spannungsverhalten der Batteriezellen aus diesem Grund nicht durch das in Abb. 2.7 (b) angegebene reduzierte Modell mit linearer Dynamik wiedergeben lässt. Das hier sichtbare Relaxationsverhalten kann vielmehr nur durch allgemeinere Modelle entsprechend Abb. 2.6, bzw. Abb. 2.7 (a) mit nichtlinearer Dynamik abgebildet werden. Ein möglicher Ansatz zur Modellierung des hier sichtbaren Verhaltens wird zu einem späteren Zeitpunkt in Kap. 5 eingeführt.

Zunächst wird die zeitliche Ableitung der gezeigten Daten betrachtet, da diese eine eingehende Analyse der Potentialplateaus ermöglicht. Siehe hierzu Abb. 4.18, wo die entsprechenden Ergebnisse zu Ladestritt #1 dargestellt sind. In der zeitlichen Ableitung der Spannung äußert sich der Spannungsabfall bei der Auflösung eines Potentialplateaus (Ende der Schulter) entweder als lokales Minimum oder bei schwächer ausgeprägter Schulter als lokales Maximum der Krümmung.

Bei  $T = -7,5^\circ\text{C}$  sind zwei derartige Minima sichtbar, welche als Prozess A, bzw. B gekennzeichnet sind. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit solcher Minima können wir annehmen, dass diese für höhere Temperaturen zu niedrigeren Zeiten verschoben werden, da die zugrundeliegenden Multiphasenrelaxation aufgrund der verbesserten Ladungstransport- und Reaktionskinetik dann schneller ablaufen und darüber hinaus bei höheren Temperaturen von vornherein geringere Mengen von überschießenden Phasen zu erwarten sind. In der Kurve bei  $T = -2,5^\circ\text{C}$  ist auf den ersten Blick lediglich ein Krümmungsmaximum erkennbar. Dieses befindet sich zeitlich zwischen den in der  $-7,5^\circ\text{C}$ -Kurve markierten Stellen. Die Stelle lässt

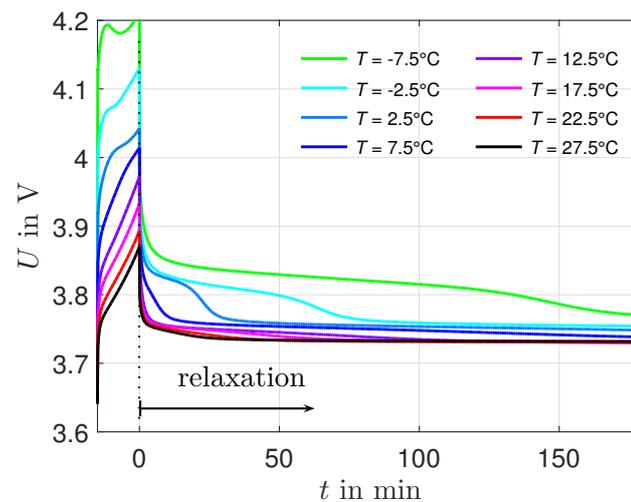


**Abbildung 4.18: Ladeschritt #1 ( $0 < SOC < 0,25$ ;  $1\text{ C}$ ): Zeitliche Ableitung der Spannungsantwort während der Relaxationsphase bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Relaxation findet bei  $SOC = 0,25$  statt. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Kurve bei  $7,5\text{ °C}$  ohne die anderen Kurven. Sichtbare Prozesse: A=Reinterkalation von metallisch abgeschiedenem Lithium (Lithium-Plating), B=Stage-1-Relaxation, C=Stage-2-Relaxation [77].**

sich folglich Prozess B zuordnen.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass im Vergrößerungsfenster in Abb. 4.17 für  $T = -2,5\text{ °C}$  nicht nur eine, sondern zwei Schultern entsprechender Potentialplateaus sichtbar sind. Die Schulter bei  $t \approx 10\text{ min}$  kann Prozess A zugeschrieben werden, nicht zuletzt da das Plateau in einem vergleichbaren Potentialbereich wie bei  $T = 7,5\text{ °C}$  liegt. Ein korrespondierendes Krümmungsmaximum in der differentiellen Darstellung ist in Abb. 4.18 nicht klar erkennbar, da das Merkmal zu einem frühen Zeitpunkt der Relaxation auftritt, wo Multiphaseneffekte aufgrund der gewählten Achsenskalierung und der Überlagerung mit der übrigen Dynamik schwer zu identifizieren sind. Der diskutierte Effekt äußert sich hier lediglich als ein zeitlicher Versatz der Kurve bei  $-2,5\text{ °C}$  gegenüber den anderen Kurven, welcher deshalb ebenfalls mit A markiert ist. Wie gesondert im Vergrößerungsfenster hervorgehoben, ist für  $T \geq 7,5\text{ °C}$  ein dritter, mit C markierter Effekt zu sehen. Es muss sich dabei um einen von B verschiedenen Prozess handeln, denn für Prozess B wäre bei  $T \geq 7,5\text{ °C}$  ein früherer Zeitpunkt des Krümmungsmaximums verglichen mit dem Auftreten bei  $T = 2,5\text{ °C}$  zu erwarten. Krümmungsmaxima, welche Prozess C zugeschrieben werden können, lassen sich für alle dargestellten Temperaturen bis in den Bereich der Raumtemperatur identifizieren.

Die Beobachtungen bestätigen alle Erwartungen für den durch Ladeschritt #1 abgedeckten Ladezustandsbereich und erlauben ähnliche Schlussfolgerungen wie zuvor in der Dilatationsanalyse: Als überschießende Phasen zum Gleichgewichtszustand bei  $SOC = 0,25$  mit dem Phasengleichgewicht  $4L \leftrightarrow 3L$  ( $x \approx 0,173$ ) kommen Stages 2, 1, sowie Lithium-Plating in Frage. Aufgrund der Potentiallagen, kann davon ausgegangen werden, dass sich in der Ladephase



**Abbildung 4.19: Ladeschritt #2 ( $0,35 < SOC < 0,6$ ;  $1C$ ): Spannungsantwort während der Ladephase und der darauffolgenden Relaxationsphase bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Relaxation findet bei  $SOC = 0,6$  statt [77].**

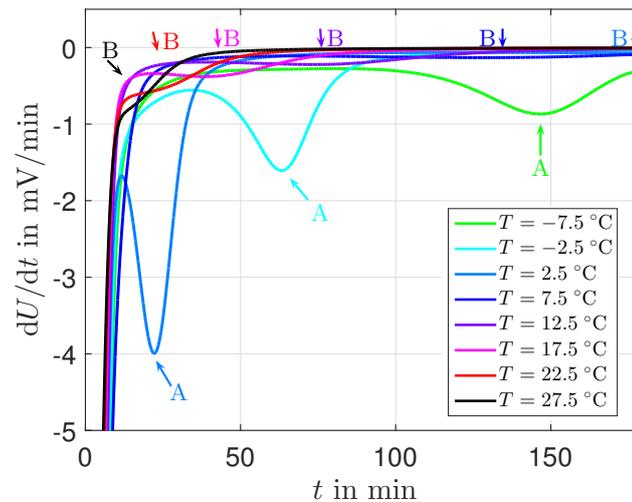
zuerst eine Phase von Stage 2 ausbildet, dann Stage 1 und schließlich eine metallische Lithiumschicht, falls entsprechend ausgeprägte kinetische Limitierungen vorliegen. Die Auflösung findet in umgekehrter Reihenfolge statt. Auf Grundlage der gezeigten Daten folgt daraus die Zuordnung:

- A : Reinterkalation von metallischem Lithium (Lithium-Plating)
- B : Stage-1-Relaxation,
- C : Stage-2-Relaxation.

*Ladeschritt #2:* In der gleichen Weise können wir auch die unter Temperaturvariation ermittelten Spannungsantworten zu Ladeschritt #2 analysieren, siehe Abb. 4.19. Verglichen mit Ladeschritt #1 sind insbesondere bei niedrigen Temperaturen deutlich ausgeprägtere Spannungsplateaus vorhanden. Wie zuvor, soll auch hier die zeitliche Ableitung (Abb. 4.20) zur detaillierten Analyse herangezogen werden.

Die prägnanten, mit A gekennzeichneten Minima werden wiederum durch die Auflösung einer Phase metallisch abgeschiedenen Lithiums erklärt. Für die Temperaturen  $T \in \{-7,5^\circ\text{C}; -2,5^\circ\text{C}; 2,5^\circ\text{C}\}$  ist der Zeitpunkt der Minima monoton fallend, was wiederum in Übereinstimmung mit der Annahme einer schnelleren Auflösung der Platingphase und insgesamt geringerer Ausprägung der selben bei hohen Temperaturen ist.

Wenngleich für  $T = 7,5^\circ\text{C}$  innerhalb des Wertebereichs der y-Achse kein platingbedingtes Minimum oder Krümmungsmaximum erkennbar ist, so ist dennoch ein entsprechendes Potentialplateau in der Spannungsantwort Abb. 4.19 sichtbar. Dessen Auflösung findet jedoch zu einem vergleichsweise frühen Zeitpunkt der Relaxationsphase statt.



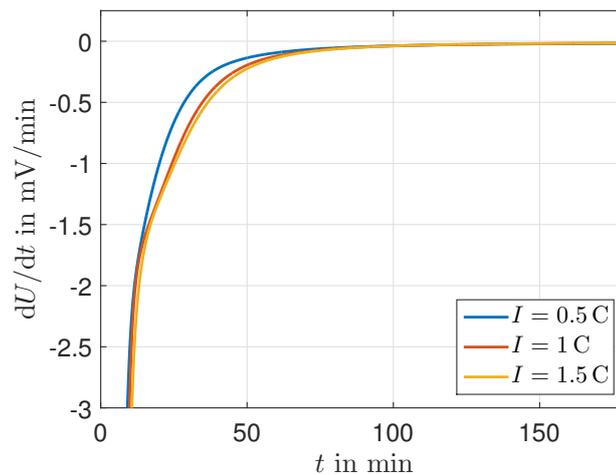
**Abbildung 4.20: Ladeschritt #2 ( $0,35 < SOC < 0,6$ ;  $1\text{ C}$ ): Zeitliche Ableitung der Spannungsantwort während der Relaxationsphase bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Relaxation findet bei  $SOC = 0,6$  statt [77].**

Bei genauerer Betrachtung der Kurven in Abb. 4.20, fällt wiederum eine Reihe von Krümmungsmaxima mit geringerer Ausprägung ins Auge, welche ebenso durch Multiphasenrelaxation erklärt werden können. Im Gegensatz zu Ladeschritt #1 ist das zeitliche Auftreten aller zusätzlichen Krümmungsmaxima mit steigenden Temperaturen monoton fallend, d.h. ein Sprung hin zu längeren Relaxationszeiten wie in Abb. 4.18 von B ( $T = 2,5^\circ\text{C}$ ) zu C ( $T = 7,5^\circ\text{C}$ ) tritt nicht auf. Neben der Auflösung der Platingphase liegt somit lediglich ein zusätzlicher Prozess vor.

Wie bereits in der dilatationsbasierten Analyse erwähnt, gehen wir aufgrund der vor dem Puls stattfindenden Relaxation bei  $SOC = 0,35$  davon aus, dass keine Anteile von Stage 4L mehr vorhanden sind und deshalb Stage-2-Relaxation ausgeschlossen werden kann. Die mit B markierten Krümmungsmaxima können deshalb wiederum der Stage-1-Relaxation zugeschrieben werden. Dies bestätigt auch die Ergebnisse der dilatationsbasierten Analyse, wo ausschließlich negative Dilatationsrelaxation (Stage-1-Relaxation) und keine positive Dilatationsrelaxation (Stage-2-Relaxation) gefunden wurde.

#### 4.2.4.4 Experiment 3: Spannungsanalyse (Stromvariation)

Auch im Rahmen der spannungsbasierten Analyse soll der Effekt einer Variation der Stromrate während der Ladeschritte untersucht werden. Basierend auf der dilatationsbasierten Analyse, lassen sich auch in der differentiellen Spannungsanalyse für höhere Stromraten stärker ausgeprägte Multiphaseneffekte erwarten. Wie in Abb. 4.21 für Ladeschritt #1 und in 4.22 für Ladeschritt #2 gezeigt, ist dies in beiden betrachteten Ladezustandsbereichen der Fall. Wie auch schon in der dilatationsbasierten Analyse, weisen nach Ladeschritt #1 die beiden Kurven für höhere Stromraten  $I \in \{1\text{ C}; 1,5\text{ C}\}$  eine signifikante, auf Multiphasenrelaxation zurückzu-



**Abbildung 4.21: Ladeschritt #1 ( $0 < SOC < 0,25$ ;  $T = 2,5^\circ C$ ): Zeitliche Ableitung der Spannungsantwort während der Relaxationsphase für eine Variation der Stromstärke  $I \in \{0,5 C; 1 C; 1,5 C\}$  während des Ladeschrittes. Die Relaxation findet bei  $SOC = 0,25$  statt [77].**

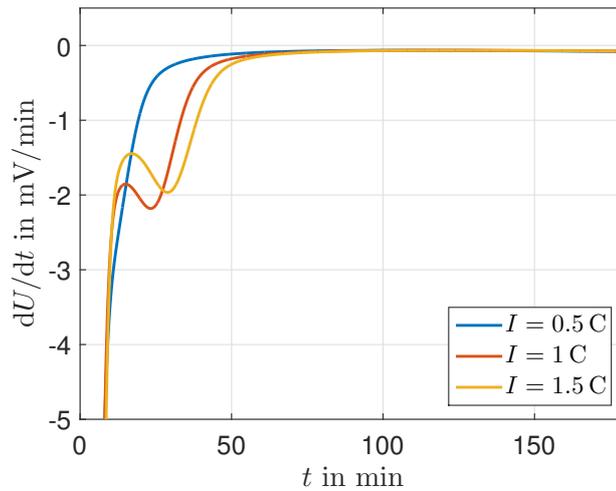
führende Abweichung vom exponentiellen Verhalten auf, wohingegen die Kurve zu  $I = 0,5 C$  keine derartigen Anzeichen zeigt (Abb. 4.21).

Wie bereits in der Temperaturvariation beobachtet, zeigen sich auch hier im oberen Ladezustandsbereich (Ladeschritt #2) insgesamt deutlicher ausgeprägte Multiphaseneffekte: Die beiden Kurven zu  $I \in \{1 C; 1,5 C\}$  in Abb. 4.22 weisen beide deutlich erkennbare lokale Minima auf. Der Zeitpunkt der Auflösung des Potentialplateaus ( $\sim$ Zeitpunkt des Minimums) verschiebt sich für die höhere Stromrate nach hinten, was die Annahme einer verstärkten Ausbildung überschießender Phasen (hier Stage 1) bei höheren Strömen bestätigt.

### 4.3 Zusammenfassende Bewertung

Wie im Rahmen der Diskussion des Standes der Technik dargestellt, werden in der Literatur diverse Vorschläge zur Detektion von Degradationsprozessen im laufenden Betrieb diskutiert. Aus verschiedenen Gründen hat sich jedoch bis heute keines der in der Literatur diskutierten Verfahren als Standardverfahren durchgesetzt. Wesentliche Hindernisse sind, wie in Abs. 4.1.1.3 und 4.1.1.3 diskutiert, hohe Kosten für die Messtechnik oder Voraussetzungen an die Messbedingungen, welche im Betrieb von Batteriesystemen schwer erfüllbar sind.

Die in diesem Kapitel diskutierten Analysemethoden für Multiphaseneffekte erweitern den Stand der Technik um eine Möglichkeit, den Belastungsgrad graphitischer Elektroden auf differenzierte Weise zu beurteilen. Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren (EIS, Kalorimetrie), beruhen die vorgestellten Methoden auf einer Analyse des Verhaltens bei hohen Stromraten, so dass die Effekte von kritischen Betriebszustände (z.B. beim Schnellladen) unmittelbar sicht-



**Abbildung 4.22: Ladeschritt #2 ( $0,35 < SOC < 0,6$ ;  $T = 2,5^\circ\text{C}$ ): Zeitliche Ableitung der Spannungsantwort während der Relaxationsphase für eine Variation der Stromstärke  $I \in \{0,5\text{ C}; 1\text{ C}; 1,5\text{ C}\}$  während des Ladeschrittes. Die Relaxation findet bei  $SOC = 0,6$  statt [77].**

bar gemacht werden können. Es wird gezeigt, dass sowohl in der Spannungsantwort, als auch in der Dilatationsantwort von Lithium-Ionen-Zellen Hinweise auf die Bildung überschießender Phasen nachgewiesen werden können, wobei sich Effekte durch Lithium-Plating eindeutig als solche identifizieren lassen. Dies ist insbesondere mit Blick auf das Thema Schnellladung von großer Relevanz, da hierbei Lithium-Plating mit den daraus resultierenden Alterungserscheinungen (Abs. 2.4.1) ein großes Problem darstellen. Da auch überschießende Phasen von Graphitstages Hinweise auf kinetische Limitierungen der Anode geben, können diese als Frühindikatoren für eine Überlastung der Elektrode verstanden werden.

Offenbar eignen sich die gezeigten Effekte gut für die Einschätzung der Belastungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Zellen. Wie auch beispielsweise in Abb. 4.22 dargestellt, lassen sich vergleichende Betrachtungen durchführen, welche einen Rückschluss darauf erlauben, ob die Interkaltungsreaktionen bei gegebenen Betriebsbedingungen (Strom, Temperatur) in ausreichender Weise zur Stromtragfähigkeit der Elektrode beitragen, so dass sich Degradationseffekte durch Lithium-Plating vermeiden lassen.

Die hier gezeigte Methodik erfordert zu diesem Zweck jedoch stets die Unterbrechung der (Ent-)Ladung, da die diskutierten Multiphaseneffekte in der Dilatations- bzw. Spannungsrelaxation im stromlosen Zustand sichtbar werden. Mit Blick auf Batteriemanagementsysteme, ist jedoch eine aussagekräftige Beurteilung des aktuellen Belastungszustandes der Zelle zu jedem Zeitpunkt erforderlich. Wie im folgenden Kapitel gezeigt, lässt sich dies durch eine geeignete Modellierung der Spannungsantwort unter Berücksichtigung von Multiphaseneffekten erreichen.

# 5 Modellierung kinetischer Limitierungen und Vermeidung von Lithium-Plating

Im Folgenden wird ein Modellansatz zur Prädiktion der Vollzellspannung bei hohen Stromstärken vorgestellt und angewandt. Das Ziel besteht darin, die Bildung von überschießenden Phasen – insbesondere Lithium-Plating – an der Oberfläche der Graphitanode und die daraus resultierende inhomogene Lithiierung der Elektrode bei hoher Strombelastung geeignet abzubilden.

## 5.1 Modell

Die Bildung und Auflösung der in Kap. 4 beschriebenen Potentialplateaus kann durch ein reduziertes Modell mit statischer Nichtlinearität für die Ruhespannung und linearer Dynamik wie in Abb. 2.7 (b) nicht wiedergegeben werden. Es wird daher ein Modellansatz mit nichtlinearer Dynamik entwickelt.

### 5.1.1 Voraussetzungen

Die wesentliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Parametrierung des nachfolgend eingeführten Modells liegt in der Kenntnis der Potentialverläufe der Graphitanode, sowie der Kathode (hier NMC) in Abhängigkeit des Ladezustandes der Vollzelle.

Diese können, wie im Anhang A.4 am Beispiel der Testzelle Kokam SLPB 75106205 beschrieben, mittels einer Halbzellmessung von Graphit vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  unter quasi-equilibrium ermittelt werden. Darüber hinaus muss die Ladungsachse der Halbzellmessung auf die Ladezustandsachse der Vollzelle abgebildet werden, um das Graphitpotential in Abhängigkeit des Vollzell-SOCs angeben zu können. Dies kommt letztlich der Bestimmung der Elektrodenbalancierung gleich und ist ebenfalls in Anhang A.4 detailliert beschrieben.

Ist das Potential  $E_{\text{gr}}(\text{SOC})$  vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  der Graphitelektrode bekannt, so kann daraus auch der Potentialverlauf  $E_{\text{nmc}}(\text{SOC})$  der NMC-Kathode abgeleitet werden. Unter Nutzung des in einer zusätzlich durchgeführten Quasi-Equilibrium-Messung bestimmten Spannungsverlaufes

$U_{C/40}(SOC)$  der Vollzelle, wird die Kathodenkennlinie gemäß

$$E_{\text{nmc}}(SOC) = U_{C/40}(SOC) + E_{\text{gr}}(SOC) \quad (5.1)$$

berechnet. Siehe Anhang A.4 für eine Beschreibung der Methodik zur Ermittlung der Potentialkurven am Beispiel der hier modellierten .

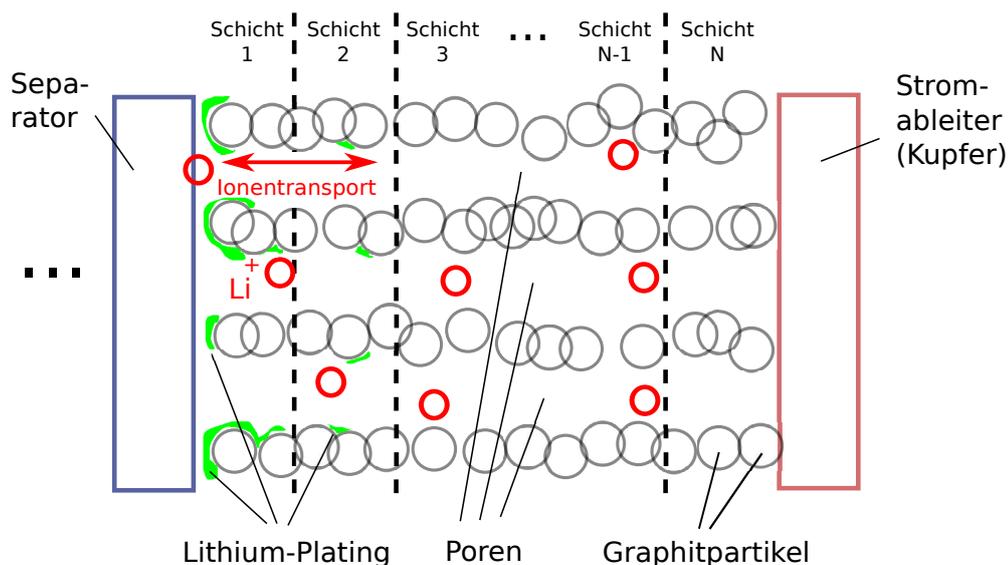
Die gemäß der Berechnungsvorschrift in Anhang A.4 bestimmte Ladezustandsachse, über der die Potentialkurven der Elektroden aufgetragen werden, entspricht einer Ladezustandsachse der Vollzelle *basierend auf der Nennkapazität* (vgl. Abs. 2.3.6). Diese Ladezustandsachse  $SOC$  weist die folgenden Eigenschaften auf:

- (i) Der entladene Zustand  $SOC = 0$  entspricht einem Entladeschluss nach CCCV-Entladung mit  $I^{\text{dc}} = 1 \text{ C}$  und  $|I_{\text{end}}| = C/20$  bei  $T = 27,5^\circ\text{C}$ .
- (ii) Der Punkt  $SOC = 1$  bezeichnet eine Lademenge entsprechend der Nennkapazität auf Vollzellebene. Für die in diesem Abschnitt beispielhaft modellierte Testzelle Kokam SLPB 75106205 gilt folglich  $SOC = 1 \Leftrightarrow Q = C_{\text{N}} = 16 \text{ Ah}$  auf Vollzellebene.
- (iii) Für die betrachtete Testzelle liegt der in der Potentialkurve beobachtete Übergang von der Graphitinterkalation ins Lithium-Plating beim entsprechenden Vollzellladezustand  $SOC \approx 1,27$ . Unter der Voraussetzung, dass die Potentialkurve frei von kinetischen Effekten ist (quasi-equilibrium), entspricht dieser Zustand daher dem Lithiierungsgrad  $x = 1$  des Graphit. Siehe hierzu die differentielle Darstellung  $dE_{\text{gr}}/dSOC^*$  in Abb. A.6 (b), wo die Lage eines durch den Übergang ins Lithium-Plating verursachten Maximums bei  $SOC \approx 1,27$  deutlich erkennbar ist.

### 5.1.2 Modellstruktur

Die in Abb. 5.2 abgebildete Modellstruktur besteht aus Schichten, welche eine Bulk-Oberfläche-Verteilung der Aktivmaterialmasse abbilden. Wie in Abs. 4.2.2 diskutiert, ist in kommerziellen Zellen eine Überlagerung von inhomogener Lithiierung auf Partikelebene, sowie auf Elektrodenenebene zu erwarten. Zum Zwecke der Vereinfachung, bildet die gewählte Modellstruktur jedoch ausschließlich Lithiierungsgradienten senkrecht zum Stromableiter entlang idealer Poren gleicher Länge ab. Das heißt, mit „Bulk“ ist hier die Tiefe der Elektrode gemeint und mit „Oberfläche“ die Grenzschicht zum Separator. Effekte auf Partikelebene, insbesondere die Festkörperdiffusion, sowie Effekte welche mit Variationen der Porengeometrie zusammenhängen, werden bewusst vernachlässigt. In Abb. 5.1 ist eine derartig vereinfachte, poröse Graphitanodenstruktur schematisch illustriert.

Die durch die Potentialkurven  $E_{\text{gr}}(SOC_i)$  beschriebenen nichtlinearen Kapazitäten in Abb. 5.2 bilden die lokalen Ladezustände der  $i$ -ten Schicht ab und repräsentieren damit die inhomogene Lithiierung der Elektrode in die Tiefe. Ihre numerische Implementierung basiert



**Abbildung 5.1:** Räumliche Diskretisierung der Elektrodenstruktur mittels Schichten unter der Annahme einer homogenen Porenstruktur. Darüber hinaus sind der ionische Transport von  $\text{Li}^+$  durch die Poren, sowie das bei Überlastung der Anodenkinetik mit hohen Ladeströmen auftretende Lithium-Plating abgebildet.

auf den Tabellendaten der Graphitpotentialkurve  $E_{\text{gr}}(\text{SOC})$  bezogen auf den Ladezustand der Vollzelle. Die Ladezustandsachsen der Potentialkurven  $E_{\text{gr}}(\text{SOC}_i)$  der einzelnen Schichten werden durch Skalierung der Ladungsachse der Vollzelle mit dem Anteil an Aktivmaterial, welcher durch die jeweilige Schicht  $i \in \{1, 2, \dots, N\}$  repräsentiert wird, abgeleitet. Beispielsweise muss die der Potentialkurve  $E_{\text{gr}}(\text{SOC})$  zugrundeliegende Ladungsachse im Falle von  $N$  gleichverteilten Schichten mit  $1/N$  skaliert werden, um die Ladungsachse auf Schichtebene zu erhalten.

Die Widerstände  $R_i^{\text{tl}}$  dienen der Modellierung der in Abb. 5.1 angedeuteten ionischen Transportprozesse, wobei elektrochemische Potentialgradienten längs der Porenstruktur durch Potentialdifferenzen über den Widerständen abgebildet werden. Die  $R_i^{\text{ct}}$  sind Ladungstransferwiderstände gemäß der Butler-Volmer-Gleichung

$$U_{R_i^{\text{ct}}} = 1/K \cdot \text{arsinh} \left( \frac{I_{R_i^{\text{ct}}}}{I_i^0} \right) \quad \text{mit} \quad K := \frac{\alpha n F}{R_{\text{gas}} T_{\text{abs}}}, \quad (5.2)$$

wobei durch  $\alpha$  der Durchtrittsfaktor gegeben ist, durch  $n$  die Ladungszahl, und durch  $T_{\text{abs}}$  die Absoluttemperatur. Die Austauschstromdichte  $i_0$  geht in die flächenbezogenen Austauschströme  $I_i^0 := 2 A_i i_0$  ein, wobei  $A_i$  jeweils die der  $i$ -ten Elektrodenschicht zugeordnete aktive Fläche repräsentiert.  $F$  und  $R_{\text{gas}}$  bezeichnen die Faradaykonstante, bzw. die universelle Gaskonstante. In Glg. 5.2 wird vorausgesetzt, dass die anodischen und kathodischen Durchtrittsfaktoren gleich sind, d.h.  $\alpha := \alpha_{\text{k}} = \alpha_{\text{a}}$ . Dies ist für Lithium-Ionen-Zellen in guter Näherung erfüllt [107].

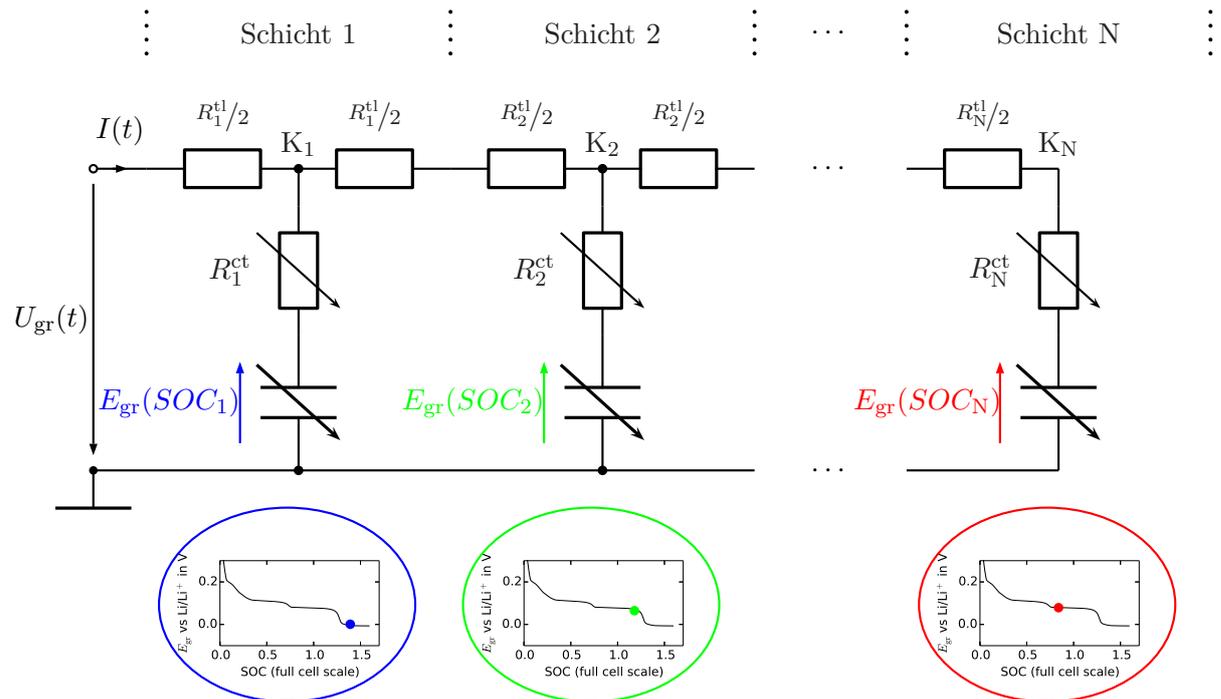
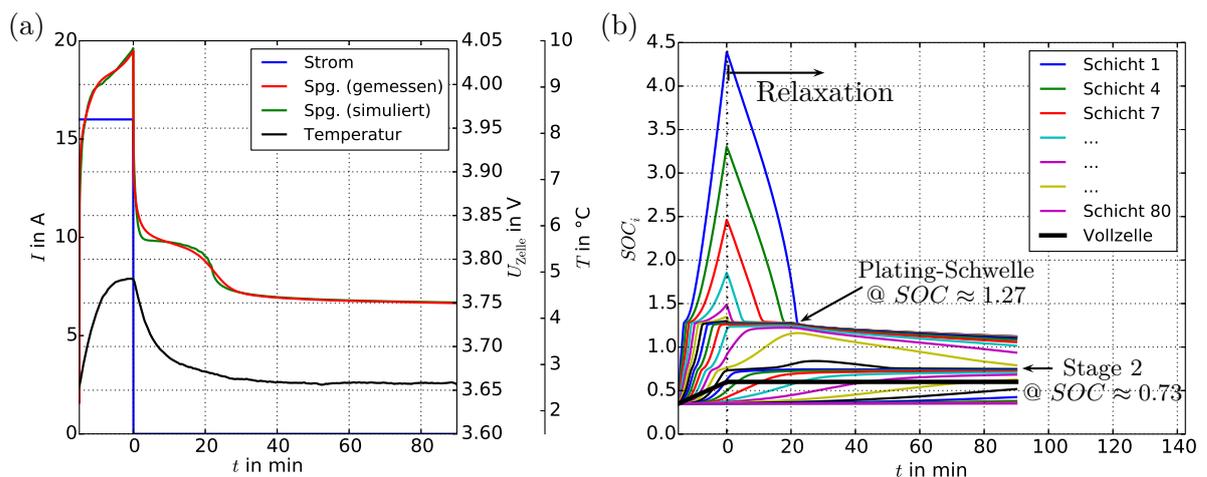


Abbildung 5.2: Ersatzschaltbildmodell zur Simulation von Mischphasenbildung und -auflösung aufgrund kinetischer Limitierungen in Graphitanoden. Die  $R_i^{tl}$  beschreiben kinetische Limitierungen im ionischen Pfad (Diffusion), die  $R_i^{ct}$  charakterisieren den Ladungsdurchtritt. Eine inhomogene Lithiierung der einzelnen Schichten des Modells wird durch die Variation der  $SOC_i$  zur Laufzeit abgebildet, vergleiche hierzu die exemplarisch angegebenen farbigen Punkte. Der Einfluss überschießender Phasen auf die Spannungsantwort kann auf diese Weise simuliert werden [77].



**Abbildung 5.3:** (a) Spannungsantwort und Oberflächentemperatur nach der Ladephase #2 (mittlerer Ladezustand während Relaxation ist  $SOC = 0,6$ ) bei  $T = 2,5^\circ\text{C}$ : Simulation der Zellspannung mit  $N = 80$  Schichten. Die Modellparameter sind durch KQ-Parameterschätzung anhand der gemessenen Daten ermittelt. (b) Ladezustände der einzelnen Modellschichten während der Simulation. Jeder dritte Schicht-SOC ist dargestellt [77].

Bei der Größe  $U_{R_i^{\text{ct}}}$  handelt es sich um die elektrochemische Überspannung der für den Ladungstransfer verantwortlichen Redoxreaktion. Diese ist als elektrochemische Potentialdifferenz der Spezies  $\text{Li}^+$  über die Elektrodenoberfläche hinweg zu interpretieren und wirkt als Triebkraft der Redoxreaktion [99, 108].

Die Spannungsantwort  $U_{\text{cell}}(t)$  der Vollzelle wird als Summe des dynamischen Anodenpotentials  $U_{\text{gr}}(t)$ , des Gleichgewichtspotentials  $E_{\text{nmc}}(SOC)$  der NMC-Kathode, eines Spannungsoffset  $\Delta U_{\text{entr}}$  als Ausgleich für die entropiebedingte Temperaturabhängigkeit der Potentialkurven (vgl. Abs. 2.3.1) und den Spannungen über einem RC-Glied für die kathodische Spannungsdynamik, sowie über einem ohmschen Widerstand simuliert, d.h.

$$U_{\text{cell}}(t) = U_{\text{gr}}(t) + E_{\text{nmc}}(SOC(t)) + \Delta U_{\text{entr}} + U_{\text{rc}}(t) + R_{\text{ohm}}I(t). \quad (5.3)$$

Siehe Abb. 5.4 für eine entsprechende graphische Repräsentation.

### 5.1.3 Parameteridentifikation anhand von Spannungsdaten

Um die Fähigkeiten dieses Modellierungsansatzes zu demonstrieren, wird anhand einer realen Spannungsantwort auf Ladeschritt #2 (vgl. Abs. 4.2.3.4) bei  $T = 2,5^\circ\text{C}$  eine Parameteridentifikation durchgeführt. Es werden sowohl der eigentliche Ladeschritt, als auch die anschließende Relaxationsphase für die Parameterschätzung mithilfe der Kleinsten-Quadrate-Methode herangezogen, wobei alle Datenpunkte mit gleichen Gewichtungsfaktoren eingehen. Bei

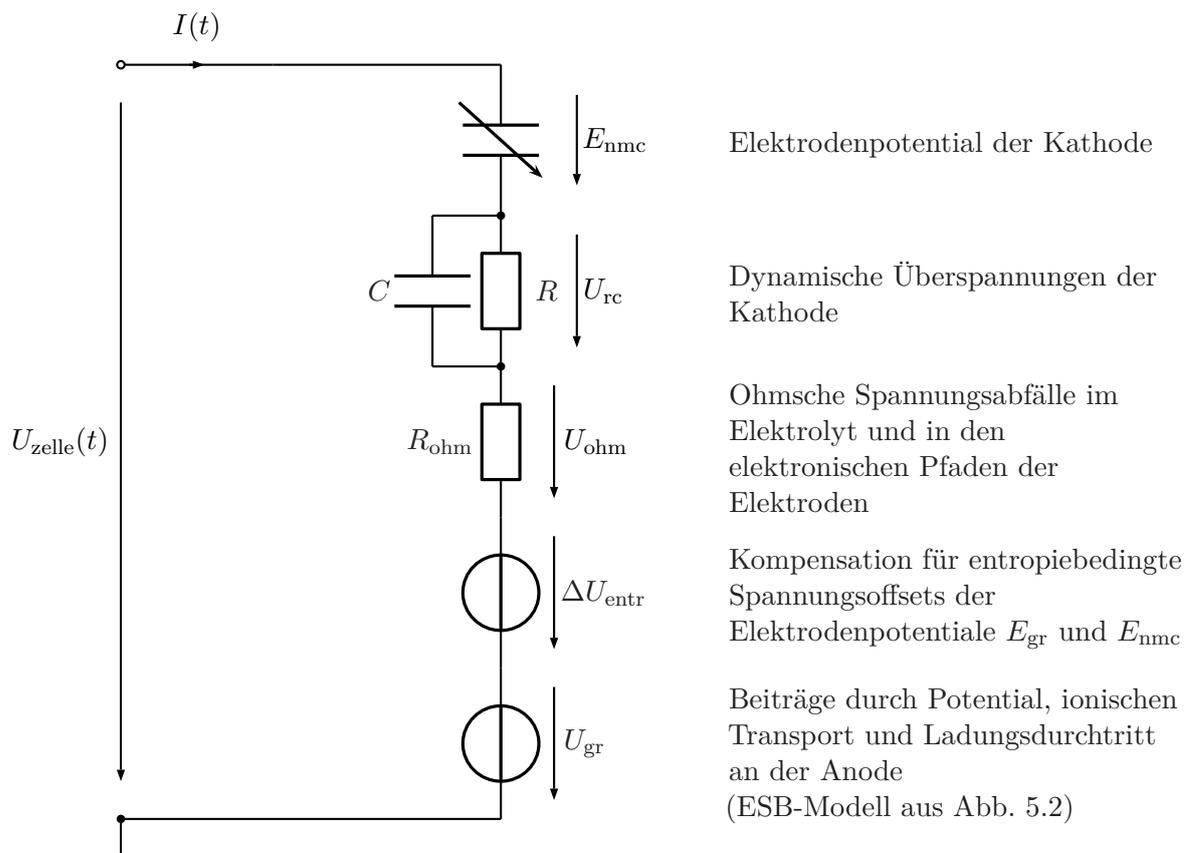


Abbildung 5.4: Simulation der Vollzellspannung durch Summierung der einzelnen Beiträge nach Glg. 5.3.

den adaptierten Parametern handelt es sich um den ohmschen Widerstand  $R_{\text{ohm}}$ , den Widerstand und die Kapazität des RC-Gliedes der kathodischen Polarisation, den Gesamtwiderstand  $R_{\text{tot}}^{\text{tl}} = \sum_i R_i^{\text{tl}}$  des ionischen Ladungstransportes in der Anode, den Gesamtaustauschstrom  $I_{\text{tot}}^0$  für das Butler-Volmer-Modell des anodischen Ladungsdurchtritts, sowie den konstanten Spannungsoffset  $\Delta U_{\text{entr}}$ . In Übereinstimmung mit der Literatur zur elektrochemischen Modellierung [108, 109] werden feste Werte  $\alpha = 0,5$  und  $n = 1$  für den Durchtrittsfaktor und die Ladungszahl in den Butler-Volmer-Submodellen der  $R_i^{\text{ct}}$  gewählt. Für die nach Glg. (5.2) benötigten absoluten Temperaturwerte werden die in Abb. 5.3 (a) dargestellten Messwerte der Oberflächentemperatur herangezogen. Die einzelnen  $R_i^{\text{tl}}$  und  $I_i^0$  zu Schicht  $i$  werden in der Simulation durch Skalierung von  $R_{\text{tot}}^{\text{tl}}$  und  $I_{\text{tot}}^0$  mit dem Anteil an Aktivmaterialmasse, welche durch Schicht  $i$  repräsentiert wird, implementiert. Zum Beispiel gilt für  $N$  gleichmäßig verteilte Schichten die Vorschrift,  $R_i^{\text{tl}} = R_{\text{tot}}^{\text{tl}}/N \forall i$ .

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit  $R_{\text{tot}}^{\text{tl}}$  und  $I_{\text{tot}}^0$  für das Anodenmodell in Abb. 5.2 lediglich zwei Parameter identifiziert werden müssen. Die geringe Anzahl an Parametern hat einen positiven Effekt auf die Durchführbarkeit und Stabilität der Parameteridentifikation mittels nichtlinearer Optimierungsalgorithmen, vgl. Ref. [20].

#### 5.1.4 Bemerkung zur Modellierung des ionischen Ladungstransportes

Es sei darauf hingewiesen, dass die resultierende Beschreibung des ionischen Ladungstransportes mittels gleichverteilter Widerstandselemente  $R_i^{\text{tl}}$  die realen Ladungstransportmechanismen in vereinfachender Weise abbildet. In physikochemischen Modellierungsansätzen [99, 110] stellen Gradienten des elektrochemischen Potentials die Triebkraft für den ionischen Ladungstransport dar, wobei zum einen die durch die Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{Li}^+}$  charakterisierte Migration von  $\text{Li}^+$  im elektrischen Feld  $\mathbf{E} = -\nabla\Phi_{\text{el}}$  [111, S. 9], als auch die Diffusion von  $\text{Li}^+$  aufgrund von Konzentrationsgradienten  $\nabla c_{\text{Li}^+}$  (1. Fick'sches Gesetz, [1, S. 192]) zum Ladungstransport durch Lithiumionen

$$\mathbf{j}_{\text{Li}^+} = \underbrace{-\sigma_{\text{Li}^+} \nabla\Phi_{\text{el}}}_{\text{Ohmsches Gesetz}} - q_{\text{Li}^+} \underbrace{D_{\text{Li}^+} \nabla c_{\text{Li}^+}}_{\substack{\text{1. Fick'sches} \\ \text{Gesetz}}} \quad (5.4)$$

beitragen. Da die Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{Li}^+} = |q_{\alpha}|c_{\alpha}\mu_{\alpha}$  und die Diffusionskonstante  $D_{\text{Li}^+}$  durch die Einsteinrelation  $D_{\alpha} = \frac{k_{\text{B}}T}{|q_{\alpha}|}\mu_{\alpha}$  ( $\mu_{\alpha}$ : Beweglichkeit,  $q_{\alpha}$ : Ladung,  $\alpha$ : Spezies) miteinander verknüpft werden können, gelingt auch eine kompakte Darstellung

$$\mathbf{j}_{\text{Li}^+} = -\sigma_{\text{Li}^+} \nabla\varphi_{\text{Li}^+} \quad (5.5)$$

in Abhängigkeit des elektrochemischen Potentialverlaufs

$$\varphi_{\text{Li}^+} := \Phi_{\text{el}} + \frac{k_{\text{B}}T}{q_{\text{Li}^+}} \ln\left(\frac{c_{\text{Li}^+}}{c_0}\right) \quad (5.6)$$

im Elektrolyten, wobei  $c_0$  eine beliebige Referenzkonzentration darstellt. Weiterhin sind für instationäre Betriebszustände mit  $\frac{\partial}{\partial t} \neq 0$  (z.B. nach dem Aufschalten einer Überspannung zum Laden) lokale Konzentrationsschwankungen nach dem 2. Fick'schen Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) \quad (5.7)$$

der Diffusion zu beachten [1, S. 192]). Mit Blick auf die Frage, inwieweit die Modellstruktur nach Abb. 5.2 die beschriebenen physikalischen Prozesse korrekt abbildet, lassen sich folgende Aussagen treffen:

- (i) Da die Potentialdifferenzen zwischen den  $R_i^{\text{tl}}$  im Modell als elektrochemische Potentialdifferenzen zu interpretieren sind, ist es bei korrekter Parametrierung der  $R_i^{\text{tl}}$  möglich, den durch Glg. (5.5) beschriebenen Transport von  $\text{Li}^+$  sowohl hinsichtlich Migration als auch hinsichtlich Diffusion abzubilden. Analog zur Charakteristik eines Widerstandes entspricht Glg. (5.5) einem linearen Zusammenhang zwischen Potentialdifferenzen und dem resultierenden Ladungstransport.
- (ii) Konzentrationsschwankungen von  $\text{Li}^+$  im Elektrolyt nach dem 2. Fick'schen Gesetz sind aus Ladungsbilanzgründen gleichbedeutend mit der Eigenschaft  $\text{div} \mathbf{j} \neq 0$ , d.h. die Strömung der Lithiumionen in den Poren ist dann nicht mehr quellenfrei. Da dies im Modell nach Abb. 5.2 nur durch zusätzliche Speicherelemente in den Knotenpunkten  $K_i$  abgebildet werden könnte, ist die gegebene Modellstruktur nicht für die Simulation solcher Konzentrationsschwankungen geeignet. Unter der Annahme, dass sich bereits kurz nach dem Einstellen eines neuen Betriebszustandes (z.B. Änderung des Ladestroms) wieder ein stationärer Zustand mit zeitlich konstanten Konzentrationsgradienten einstellt, ist dennoch eine sehr gute Abbildung der relevanten Transportprozesse zu erwarten.

### 5.1.5 Diskussion

Wie in Abb. 5.3 (a) gezeigt, wird eine gute Übereinstimmung zwischen der simulierten Spannungsantwort und den Messdaten erzielt. Insbesondere bestätigt sich, dass die Modellstruktur zur Wiedergabe der durch Multiphasenauflösung verursachten Potentialplateaus in der Relaxationsphase fähig ist. Für die gezeigte Simulation wurde eine Anzahl von  $N = 80$  Schichten gewählt, was einen guten Kompromiss zwischen der Rechenzeit (ca. 1 min auf einem Bürorechner) und der Präzision darstellt. Wird eine geringere Anzahl von Schichten gewählt, so führt dies zu deutlichen sichtbaren Artefakten und einem Genauigkeitsverlust insbesondere im Bereich der simulierten Potentialplateaus. In Abb. 5.3 (b) sind die einzelnen Schicht-SOCs während der in (a) dargestellten Simulation abgebildet. Durch die Begrenzung der Kinetik an den  $R_i^{\text{tl}}$ , kommt es sehr kurz nach Beginn der Ladung zu einem Überschreiten des maximal möglichen Lithiierungsgrades, der durch die Interkalationsreaktionen bereitgestellt werden kann. Dieser maximal mögliche Lithiierungsgrad liegt für die vermessene Anode bei  $\text{SOC}_{\text{krit}} \approx 1,27$

bezogen auf die Ladezustandsachse der Vollzelle. Wie anhand des entsprechenden Potentialsprungs in Abb. 5.2 deutlich wird, kann die Anode zusätzliche Ladung oberhalb dieser Grenze nur durch metallische Lithiumabscheidung bei ca. 0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> aufnehmen. Sobald Schicht 1 die kritische Schwelle  $SOC_1 = SOC_{\text{krit}}$  überschreitet, werden das dynamische Anodenpotential, wie auch die Klemmenspannung der Zelle durch das Lithium-Plating-Potential beeinflusst, so dass sich die charakteristischen Potentialplateaus zeigen. Es ist klar ersichtlich, wie das Abfallen der Oberflächenlithiierung  $SOC_1$  unter  $SOC_{\text{krit}}$  bei  $t \approx 21$  min in Abb. 5.3 (b) mit der Auflösung des Potentialplateaus in Abb. 5.3 (a) zusammenfällt. Steigt ein Schicht-SOC während der Simulation auf Werte  $SOC_i > 1,59$ , die durch die gemessene Graphitpotentialkurve nicht mehr abgedeckt werden, so wird der benötigte Wert für  $E_{\text{gr}}(SOC_i)$  durch lineare Extrapolation der Kurve bestimmt. Diese Vorgehensweise ist aufgrund der theoretisch unendlichen Kapazität (vgl. Abs. 4.2.2) der metallischen Abscheidungsreaktion gerechtfertigt.

Da auch die Übergänge zwischen den Phasengleichgewichten einzelner Graphitstages mit Diskontinuitäten der Triebkraft für die Multiphasenrelaxation einhergehen, zeigen sich auch diese im Verlauf der Trajektorien der einzelnen Schicht-SOCs. Im gezeigten Beispiel in Abb. 5.3 (b) ist insbesondere die einphasige Stage-2-Konfiguration (Grenze zwischen den Phasengleichgewichten  $3L \leftrightarrow 2$  und  $2 \leftrightarrow 1$ ) bei  $SOC \approx 0,73$  deutlich erkennbar.

Der Logik des Modellansatzes folgend, lässt sich auch eine Abschätzung des Anteils  $A_{\text{plat}}$  an metallisch abgeschiedenem Lithium bezogen auf die gesamte Lithiierung der Anode errechnen. Hierzu müssen für alle Schichten die Anteile des Lithiums, welche bei einem Schicht-SOC größer als die kritische Grenze  $SOC_{\text{krit}}$  eingelagert sind, aufsummiert werden, also

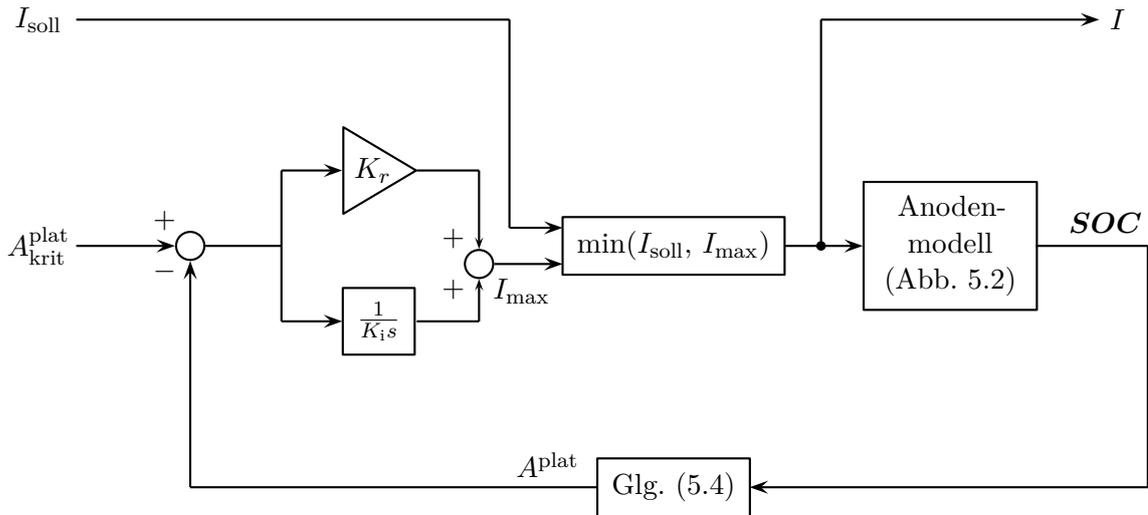
$$A^{\text{plat}} = \sum_{i=1}^N \frac{\max(0, SOC_i - SOC_{\text{krit}})}{SOC_i}, \quad (5.8)$$

wobei wiederum  $N$  gleich verteilte Modellschichten vorausgesetzt wurden. In der in Abb. 5.3 gezeigten Simulation befinden sich zum Zeitpunkt  $t = 0$  min gerade  $A_{\text{plat}} = 9,7\%$  des in der Anode befindlichen Lithiums im Zustand eines Schicht-SOC größer als  $SOC_{\text{krit}}$ , d.h. im Zustand des Lithium-Platings.

## 5.2 Anwendung zur Vermeidung von Lithium-Plating

Das hier eingeführte Modell lässt sich aufgrund der elektrochemisch motivierten Modellstruktur nicht nur zur Spannungsprädiktion, sondern auch zur Prädiktion und Vermeidung von Lithium-Plating im laufenden Betrieb von Batteriesystemen einsetzen.

Nachfolgend wird ein Strombegrenzer vorgestellt, der den Ladestrom abregelt, sobald es zu einem unerwünschten Maß an metallischer Lithiumabscheidung auf der Anode kommt. Dabei bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten für das entsprechende Zielkriterium:



**Abbildung 5.5: Strombegrenzer zur Limitierung des Grades an metallischer Lithiumabscheidung auf den Wert  $A_{\max}^{\text{plat}}$ .**  $I_{\text{soll}}$  ist die Stromanforderung an das System,  $I$  ist der maximal zulässige Strom, für den  $A^{\text{plat}} < A_{\max}^{\text{plat}}$  sichergestellt werden kann. Der Vektor  $SOC$  besteht aus den Komponenten  $SOC_i$ , welche innerhalb des Anodenmodells nach Abb. 5.2 als Antwort auf die Stromanregung  $I$  berechnet werden.

- (i) Es ist gar kein Plating erwünscht. In diesem Fall muss der Ladestrom hinreichend reduziert werden sobald es an der Oberfläche der Elektrode zu einer übermäßigen Lithiierung  $SOC_1 > SOC_{\text{krit}}$  bis in den Bereich des Lithium-Platings kommt.
- (ii) Begrenzung des Anteils  $A^{\text{plat}}$  an metallisch abgeschiedenem Lithium auf maximal erlaubten Wert  $A_{\max}^{\text{plat}}$ . In diesem Fall wird der Ladestrom erst für  $A^{\text{plat}} > A_{\max}^{\text{plat}}$  entsprechend begrenzt. Für  $A_{\max}^{\text{plat}} := 0$  entsprechen sich die Zielkriterien (i) und (ii), d.h. (i) stellt einen Sonderfall von (ii) dar.

In Abb. 5.5 ist die gewählte Reglerstruktur zur Strombegrenzung nach Kriterium (ii) angegeben. Der gezeigte Regler reduziert den Strom, sobald  $A^{\text{plat}}$  den maximal zulässigen Wert  $A_{\max}^{\text{plat}}$  überschreitet. Durch die Verwendung eines PI-Reglers wird sichergestellt, dass der maximal erlaubte Strom  $I_{\max}$  immer dem Wert entspricht, für den  $A^{\text{plat}}$  auf dem Zielwert  $A_{\max}^{\text{plat}}$  gehalten wird. Fällt die Stromanforderung  $I_{\text{soll}}$  unter den maximal erlaubten Wert  $I_{\max}$ , so wird der Strom entsprechend der Stromanforderung gestellt. Der Block „Modell“ entspricht gerade dem Anodenmodell aus Abb. 5.2, d.h. es werden auch lediglich Parameterwerte für  $R_{\text{tot}}^{\text{tl}}$  und  $I_{\text{tot}}^0$  benötigt.

Die gezeigte Reglerstruktur kann zur Strombegrenzung bei beliebigen Betriebsbedingungen (Ladezustand, Temperatur) genutzt werden. Hierzu ist eine Parametrierung des Modells für alle Betriebsbedingungen erforderlich, d.h. es muss eine Reihe von Charakterisierungstests mit Ladeschritten im geforderten Temperatur- und Ladezustandsbereich durchgeführt werden. Die benötigten Parameterwerte  $R_{\text{tot}}^{\text{tl}}$  und  $I_{\text{tot}}^0$  können als Tabellendaten bereitgestellt werden.

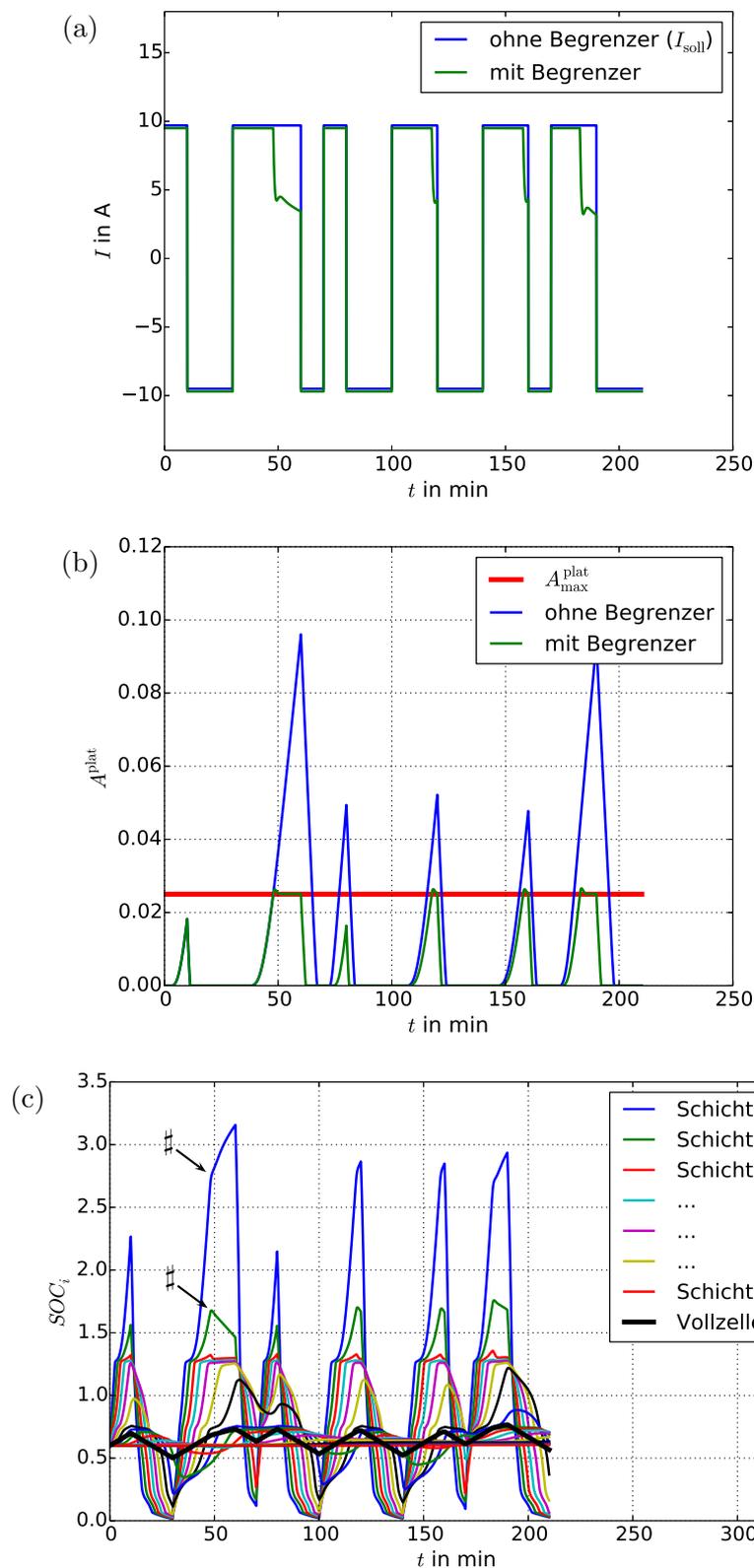


Abbildung 5.6: Anwendung des Strombegrenzers auf ein Lastprofil zur Bereitstellung von Sekundärregelleistung bei  $T = 2,5^\circ\text{C}$ . (a) Stromanforderung und gestellter Strom mit Begrenzer für  $A_{\text{max}}^{\text{plat}} := 0,025$ . (b) Verlauf von  $A^{\text{plat}}$ . (c) Verlauf der  $SOC_i$  im Anodenmodell während des Durchlaufes mit aktivierter Strombegrenzung. Der Effekt der Strombegrenzung wird z.B. an der mit  $\ddagger$  markierten Stelle sichtbar.

Zum Zwecke der Demonstration wird die Reglerstruktur auf das in Abb. 5.6 (a) dargestellte Stromanforderungsprofil  $I_{\text{soll}}$  angewandt. Dieses entspricht einem Profil zur Bereitstellung von Sekundärregelleistung durch einen stationären Energiespeicher. Es wird dabei die Annahme getroffen, dass der Ladezustand der Zelle zu Beginn bei  $SOC_0 = 0,6$  liegt. Für die Zelltemperatur wird ein Wert von  $T = 2,5^\circ\text{C}$  angenommen, so dass wiederum die in der zuvor beschriebenen Parameteridentifikation ermittelten Parameterwerte genutzt werden können. Die Ladezustandsvariation während des Profils liegt im Bereich  $\Delta SOC = \pm 0,11$ , weshalb Abhängigkeiten der Modellparameter  $R_{\text{tot}}^{\text{tl}}$  und  $I_{\text{tot}}^0$  vom Ladezustand vernachlässigt werden. Für die Simulation wird  $A_{\text{max}}^{\text{plat}} := 2,5\%$  gewählt, so dass höhere Grade an metallischer Abscheidung im Sinne einer Begrenzung der Degradation nicht toleriert werden. Die Konstante des I-Anteils wird auf  $K_i = 0,025 \text{ s/A}$  gewählt, der proportionale Anteil beträgt  $K_r = 2000 \text{ A}$ . Wie in Abb. 5.6 (b) gezeigt, wird bei längerer Strombelastung in Laderichtung das Kriterium  $A^{\text{plat}} = A_{\text{max}}^{\text{plat}}$  wiederholt erreicht. Dies führt zu den in Abb. 5.6 erkennbaren Abweichungen des tatsächlich gestellten Stromes  $I$  von der Stromanforderung  $I_{\text{soll}}$ . Schließlich ist in Abb. 5.6 (c) die korrespondierende Aufspreizung der  $SOC_i$  in der Simulation mit aktivierter Strombegrenzung dargestellt. Das Einwirken der Begrenzung äußert sich unter anderem an der mit  $\#$  markierten Stelle in Form eines gebremsten Anstiegs der Oberflächenlithiierung. Außerdem ist aufgrund der wechselnden Stromrichtungen des Stromprofils auch nochmals das voreilende Verhalten der Oberflächenschicht  $SOC_i$  gut erkennbar.

### 5.3 Zusammenfassende Bewertung

Mit der in diesem Kapitel eingeführten Modellstruktur können die durch überschießende Phasen verursachten Spannungseffekte auf Vollzellebene abgebildet werden. Dies gelingt mittels der physikalisch motivierten Modellstruktur mit nichtlinearer Dynamik (Abb. 5.2), welche zur Modellierung der Graphitanode benutzt wird. Durch Parameterschätzungen auf Basis von Klemmenspannungsdaten zu einzelnen Ladeschritten kann das Modell für die abzudeckenden Betriebsbereiche parametrisiert werden. Außerdem sind die Potentialdaten der Graphitanode, sowie der Kathode als Funktion des Ladezustandes erforderlich. Im parametrisierten Zustand lässt sich das Modell zur Simulation der Spannungsantwort auf Vollzellebene, so wie auf Ebene der Elektroden einsetzen. Insbesondere wird im Rahmen der Simulation die Aufspreizung der Ladezustände innerhalb der Graphitanode längs einer Achse senkrecht zum Stromableiter simuliert. Aus diesem Grunde lässt sich das Modell auch zur laufenden Bestimmung des Anteils an metallisch abgeschiedenem Lithium, sowie als Grundlage für einen Strombegrenzer zur Lithium-Plating-Vermeidung einsetzen.

Wie bei allen modellbasierten Ansätzen, ist mit Blick auf eine Implementierung in kommerziellen Batteriesystemen eine laufende Adaption der Parameter nötig, um degradationsbedingten Veränderungen des Zellverhaltens Rechnung zu tragen. Dies kann beispielsweise durch regelmäßig wiederholte Parametrierungstests realisiert werden.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zerstörungsfreie Methoden zur Charakterisierung, Prädiktion und Vermeidung von Degradationsprozessen in graphitbasierten Lithium-Ionen-Batterien untersucht.

Die in Kap. 3 vorgestellten Verfahren zur retrospektiven Alterungsanalyse ermöglichen es, nachträglich aus vorhandenen Zyklendaten Rückschlüsse auf die abgelaufenen Degradationsprozesse zu ziehen. Einzige Voraussetzung ist das Vorhandensein eines zeitlichen Verlaufes von Schätz- oder Messwerten der Polarisierung nach Stromsprüngen, sowie der verfügbaren Kapazität. Basierend auf der Korrelation der beiden Größen kann zwischen hoch- und niedertemperaturgetriebener Alterung unterschieden werden. Insbesondere gibt die vorgestellte Methodik zur kombinierten Auswertung von Kapazitätsdegradation und Polarisationsanstieg Aufschluss darüber, ob in einer gegebenen Betriebsphase hoch- oder niedertemperaturgetriebene Alterungsprozesse dominieren. Dies ist mit Blick auf den Entwicklungsprozess entsprechender Batteriesysteme – beispielsweise für Elektrofahrzeuge – von großem Interesse, da es wichtige Hinweise für die Dimensionierung und Auslegung des Speichers liefert.

In Kap. 4 konnte gezeigt werden, dass im Falle einer Überlastung von graphitbasierten Anoden – insbesondere beim Laden – eine Reihe von Multiphaseneffekten sichtbar werden. Diese werden durch die Bildung überschüssiger Phasen, d.h. entweder durch eine metallische Lithium-Plating-Phase oder Phasen von Stages, welche im Gleichgewichtszustand zum jeweiligen SOC nicht vorliegen, verursacht. Die diskutierten Multiphaseneffekte lassen sich sowohl im Ausdehnungsverhalten, als auch im Spannungsverhalten der Zellen nachweisen. Es ist somit gezeigt, dass gleichermaßen elektrische als auch mechanische Messungen für die Diagnose von Überlastungszuständen der Anodenkinetik geeignet sind.

Während die Methodik der Dilatometrie heute vor allem mit Blick auf die mechanische Auslegung von Batteriemodulen eingesetzt wird, eröffnen die in dieser Arbeit diskutierten Effekte zusätzlich die Möglichkeit, mechanische Messverfahren für die Diagnose kritischer Zustände einzusetzen. Die Messung der Dilatation über einen Stapel verpresster Zellen ist mechanisch gut realisierbar und es lässt sich erwarten, dass aufgrund der Addition der Dilatation der einzelnen Zellen im Modul die diagnoserelevanten Multiphaseneffekte ohne Schwierigkeiten detektiert werden können.

In Kap. 5 wurde schließlich ein Ansatz zur Modellierung der durch inhomogene Lithiierung der Anode verursachten Multiphaseneffekte im Spannungsverhalten eingeführt. Es konnte gezeigt

werden, dass ein derartiger Ansatz die modellbasierte Erkennung kritischer Überlastungszustände ermöglicht und insbesondere auch für die Implementierung von Strombegrenzern zur Vermeidung von Lithium-Plating geeignet ist.

Wie in der Arbeit gezeigt, erlauben elektrochemisch motivierte Detektionsmethoden, wie auch die Modellierung von inhomogener Lithiierung auf Elektrodenoberfläche, ein tiefergehendes Verständnis von Überlastungszuständen in Lithium-Ionen-Batterien. Dies ist die wesentliche Voraussetzung, um die Zellen beim Schnellladen an ihre Belastungsgrenze heranzuführen ohne dabei ein unbemerktes, unkontrollierbares Auftreten übermäßiger Alterungserscheinungen zu riskieren. Mit Blick auf das Reichweitenproblem von Elektrofahrzeugen können die hierdurch realisierbaren Schnellladeverfahren einen wesentlichen Beitrag für den Erfolg der Elektromobilität leisten. Nur wenn es gelingt, eine flächendeckende Ladeinfrastruktur mit sehr hohen Leistungen einzuführen und dabei die Degradation der Speicher zu kontrollieren, kann eine im Prinzip unbegrenzte Langstreckentauglichkeit mit kurzen Nachladestops analog zu verbrennungsmotorischen Fahrzeugkonzepten (Tankstops) erreicht werden. Beispielsweise könnte durch den aktuell diskutierten Ausbau der Ladeinfrastruktur auf Leistungen  $> 150 \text{ kW}$  [112] in 15 min eine zusätzliche Reichweite von mehr als 250 km nachgeladen werden (angenommen ein Durchschnittsverbrauch von  $15 \text{ kWh}/100 \text{ km}$  [113]), so dass etappenweises Fahren ohne erhebliche Zeitverluste möglich erscheint.

Es lässt sich erwarten, dass durch den Einsatz von weiterentwickelten Detektionsmethoden eine Reduktion der in heutigen Batteriemanagementsystemen vorgesehenen Sicherheitspuffer gegen übermäßige Degradation (Strombegrenzung) möglich ist und somit in Kombination mit den kontinuierlich verbesserten Lithium-Ionen-Zellen in den nächsten Jahren eine erhebliche Steigerung der Schnellladefähigkeit erreicht wird.

# Literaturverzeichnis

- [1] HAMANN, C. H.; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. John Wiley and Sons, 2005 <https://books.google.de/books?id=TLXeAAAACAAJ>. – ISBN 9783527310685
- [2] THIELMANN, A.; SAUER, A.; WIETSCHER, M.: Gesamt-Roadmap Energiespeicher für die Elektromobilität 2030 / Fraunhofer ISI. Karlsruhe, 2015. – Forschungsbericht
- [3] RAUSCHER, S.: *Einfluss von Material- und Beschichtungsparametern auf die Elektrodennormorphologie und die Leistungsparameter von Lithiumionen-Zellen*, Universität Ulm, Diss., 2014
- [4] WINTER, M.; BESENHARD, J. O.; SPAHR, M. E.; NOVÁK, P.: Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. In: *Advanced Materials* 10 (1998), Nr. 10, S. 725–763. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z). – DOI 10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z. – ISBN 1521-4095
- [5] HESS, M.; NOVÁK, P.: Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries. In: *Electrochimica Acta* 106 (2013), S. 149–158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.056>. – DOI 10.1016/j.electacta.2013.05.056. – ISBN 0013-4686
- [6] OHZUKU, T.; MATOBA, N.; SAWAI, K.: Direct evidence on anomalous expansion of graphite-negative electrodes on first charge by dilatometry. In: *Journal of Power Sources* 97-98 (2001), S. 73–77. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00590-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00590-0). – DOI 10.1016/S0378-7753(01)00590-0. – ISBN 0378-7753
- [7] BILLAUD, D.; HENRY, F.; LELAURAIN, M.; WILLMANN, P.: Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57 (1996), Nr. 95, S. 775–781. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00348-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(95)00348-7). – DOI 10.1016/0022-3697(95)00348-7. – ISBN 0022-3697
- [8] BILLAUD, D.; HENRY, F. X.: Structural studies of the stage III lithium-graphite intercalation compound. In: *Solid State Communications* 124 (2002), S. 299–304. [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00469-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00469-6). – DOI 10.1016/S0038-1098(02)00469-6. – ISBN 0038-1098

- [9] DAHN, J. R.: Phase diagram of  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . In: *Physical Review B* 44 (1991), Nr. 17, S. 9170–9177. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.44.9170>. – DOI 10.1103/PhysRevB.44.9170
- [10] KLEIN, A.: *Untersuchungen zur Erhöhung der Strombelastbarkeit manganbasierter Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien*, Universität Ulm, Diss., 2016. <http://dx.doi.org/10.18725/OPARU-4089>. – DOI 10.18725/OPARU-4089
- [11] BALBUENA, P. B.; WANG, Y.: *Lithium-Ion Batteries - Solid-Electrolyte Interphase*. London : Imperial College Press, 2004. – ISBN 1–86094–362–4
- [12] PELED, E.: The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model. In: *Journal of The Electrochemical Society* (1979), 2047–2051. <http://jes.ecsdl.org/content/126/12/2047.short>
- [13] OHZUKU, T.: Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell. In: *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993), Nr. 9, S. 2490. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2220849>. – DOI 10.1149/1.2220849. – ISBN 0013–4651
- [14] LU, W.; WU, Q.; DEES, D. W.: Electrochemical Characterization of Lithium and Manganese Rich Composite Material for Lithium Ion Batteries. In: *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2013), Nr. 6, A950–A954. <http://dx.doi.org/10.1149/2.134306jes>. – DOI 10.1149/2.134306jes. – ISSN 0013–4651
- [15] DREYER, W.; JAMNIK, J.; GUHLKE, C.; HUTH, R.; MOSKON, J.; GABERSCEK, M.: The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries - Suppl. Information. In: *Nature materials* 9 (2010), may, Nr. 5, 448–53. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2730>. – DOI 10.1038/nmat2730. – ISSN 1476–1122
- [16] JOSSEN, A.; WEYDANZ, W.: *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Inge Reichardt Verlag, 2006
- [17] SCHMIDT, J. P.: *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, TH Karlsruhe, Diss., 2013
- [18] SCHMIDT, J. P.; WEBER, A.; IVERS-TIFFÉE, E.: A novel and precise measuring method for the entropy of lithium-ion cells:  $\Delta s$  via electrothermal impedance spectroscopy. In: *Electrochimica Acta* 137 (2014), 311–319. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.153>. – DOI 10.1016/j.electacta.2014.05.153. – ISSN 00134686
- [19] WERNER, D.: *Funktionalanalysis*. 7. Auflage. Springer Verlag, 2011

- [20] BAUER, M.: Mathematische Methoden zur robusten Parameteridentifikation in Batteriemodellen. Diplomarbeit, Lehrstuhl für Energiespeichertechnik, TU München, 2012
- [21] ISERMANN, R.; MÜNCHHOF, M.: *Identification of dynamic systems*. 1. Auflage. Springer Verlag, 2011
- [22] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R.: *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley and Sons, 2005. – 595 S. [http://books.google.com/books?id=8hNk0W0\\_DLwC&pgis=1](http://books.google.com/books?id=8hNk0W0_DLwC&pgis=1). – ISBN 0471647497
- [23] ILLIG, J.; SCHMIDT, J.; WEISS, M.; WEBER, A.; IVERS-TIFFÉE, E.: Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO<sub>4</sub>-cells. In: *Journal of Power Sources* 239 (2013), oct, 670–679. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.020>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2012.12.020. – ISSN 03787753
- [24] RADE, L.; VACHENAUER, P.; WESTERGREN, B.: *Springers mathematische Formeln: Taschenbuch für Ingenieure, Naturwissenschaftler, Informatiker, Wirtschaftswissenschaftler*. Springer Berlin Heidelberg, 2000 <https://books.google.de/books?id=DICwim5DphgC>. – ISBN 9783540675051
- [25] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.: *Electrochemical impedance spectroscopy*. Wiley, 2008. – ISBN 9780470041406
- [26] ANDRE, D.; MEILER, M.; STEINER, K.; WIMMER, C.; SOCZKA-GUTH, T.; SAUER, D.: Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. 1. Experimental investigation. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), jun, Nr. 12, 5334–5341. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.102>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2010.12.102. – ISSN 03787753
- [27] DAMBROWSKI, J.: Validation of Impedance-Data and of Impedance-Based Modeling Approach of Electrochemical Cells by Means of Mathematical System Theory. In: *39th Annual Conference of the IEEE Industrial ...* 60 (2013), Nr. November, 1–7. [http://www.deutronic.de/fileadmin/images/products/Ladegeraete/Literatur\\_LG/13\\_Validation\\_of\\_Impedance-Data.pdf](http://www.deutronic.de/fileadmin/images/products/Ladegeraete/Literatur_LG/13_Validation_of_Impedance-Data.pdf)
- [28] SCHRÖDER, D.: *Intelligente Verfahren*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2010 <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-11398-7>. – ISBN 978-3-642-11397-0
- [29] BULLER, S.; THELE, M.: Impedance-based simulation models of supercapacitors and Li-ion batteries for power electronic applications. In: *IEEE Transactions on Industry Applications* 41 (2005), Nr. 3, 742–747. [http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs\\_all.jsp?arnumber=1432998](http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=1432998)

- [30] KROEZE, R. C.; KREIN, P. T.: Electrical battery model for use in dynamic electric vehicle simulations. In: *IEEE Power Electronics Specialists Conference* (2008), jun, 1336–1342. <http://dx.doi.org/10.1109/PESC.2008.4592119>. – DOI 10.1109/PESC.2008.4592119. – ISBN 978–1–4244–1667–7
- [31] ANDRE, D.; MEILER, M.; STEINER, K.; WALZ, H.; SOCZKA-GUTH, T.; SAUER, D.: Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. 2. Modelling. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), jun, Nr. 12, 5349–5356. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775310012942>. – ISSN 03787753
- [32] GUENTHER, C.; BARILLAS, J. K.; STUMPP, S.; DANZER, M. a.: A dynamic battery model for simulation of battery-to-grid applications. In: *2012 3rd IEEE PES Innovative Smart Grid Technologies Europe (ISGT Europe)* (2012), oct, 1–7. <http://dx.doi.org/10.1109/ISGTEurope.2012.6465855>. – DOI 10.1109/ISGTEurope.2012.6465855. ISBN 978–1–4673–2597–4
- [33] IDAHO NATIONAL LABORATORY: Battery Test Manual For Plug-In Hybrid Electric Vehicles / U.S. Department of Energy Vehicle Technologies Program. 2008 (March). – Forschungsbericht
- [34] LI, J.: *Adaptive Model-based State Monitoring and Prognostics for Lithium-ion Batteries*, Universität Ulm, Diss., 2016
- [35] VETTER, J.; NOVÁK, P.; WAGNER, M.; VEIT, C.; MÖLLER, K.-C.; BESENHARD, J.; WINTER, M.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.; VOGLER, C.; HAMMOUCHE, A.: Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 147 (2005), sep, Nr. 1-2, S. 269–281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.006>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006. – ISBN 0378–7753
- [36] BLOOM, I.; COLE, B.; SOHN, J.; JONES, S.; POLZIN, E.; BATTAGLIA, V.; HENRIKSEN, G.; MOTLOCH, C.; RICHARDSON, R.; UNKELHAEUSER, T.; INGERSOLL, D.; CASE, H.: An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells. In: *Journal of Power Sources* 101 (2001), oct, Nr. 2, 238–247. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00783-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00783-2). – DOI 10.1016/S0378–7753(01)00783–2. – ISBN 1630252417
- [37] FLEISCHHAMMER, M.; WALDMANN, T.; BISLE, G.; HOGG, B. I.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.: Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 274 (2015), S. 432–439. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.135>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2014.08.135. – ISBN 0378–7753
- [38] PETZL, M.; DANZER, M. A.: Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources*

- 254 (2014), may, S. 80–87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.060>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2013.12.060. – ISSN 03787753
- [39] PETZL, M.; KASPER, M.; DANZER, M. A.: Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study. In: *Journal of Power Sources* 275 (2015), S. 799–807. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.065>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2014.11.065. – ISSN 03787753
- [40] ARORA, P.; WHITE, R.; DOYLE, M.: Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries. In: *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998), Nr. 10, 3647–3667. <http://jes.ecsdl.org/content/145/10/3647.short>
- [41] PURUSHOTHAMAN, B. K.; LANDAU, U.: Rapid Charging of Lithium-Ion Batteries Using Pulsed Currents. In: *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006), Nr. 3, A533. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2161580>. – DOI 10.1149/1.2161580. – ISSN 00134651
- [42] LI, Z.; HUANG, J.; YANN LIAW, B.; METZLER, V.; ZHANG, J.: A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries. In: *Journal of Power Sources* 254 (2014), may, 168–182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.099>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2013.12.099. – ISSN 03787753
- [43] CHRISTENSEN, J.; NEWMAN, J.: Cyclable Lithium and Capacity Loss in Li-Ion Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005), Nr. 4, A818. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1870752>. – DOI 10.1149/1.1870752. – ISSN 00134651
- [44] SAFARI, M.; DELACOURT, C.: Aging of a Commercial Graphite/LiFePO<sub>4</sub> Cell. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011), Nr. 10, S. A1123–A1135. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3614529>. – DOI 10.1149/1.3614529. – ISSN 00134651
- [45] BALAKRISHNAN, P. G.; RAMESH, R.; PREM KUMAR, T.: Safety mechanisms in lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 155 (2006), Nr. 2, S. 401–414. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.002>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2005.12.002. – ISBN 0378–7753
- [46] RATNAKUMAR, B. V.; SMART, M. C.: Lithium Plating Behavior in Lithium-ion Cells. In: *ECS Transactions* 25 (2010), Nr. 36, S. 241–252. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3393860>. – DOI 10.1149/1.3393860. – ISBN 9781566778107
- [47] SMITH, A. J.; BURNS, J. C.; ZHAO, X.; XIONG, D.; DAHN, J. R.: A High Precision Coulometry Study of the SEI Growth in Li/Graphite Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011), Nr. 5, A447. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3557892>. – DOI 10.1149/1.3557892. – ISSN 00134651
- [48] CHRISTENSEN, J.; NEWMAN, J.: A Mathematical Model for the Lithium-Ion Negative Electrode Solid Electrolyte Interphase. In: *Journal of The Electrochemical So-*

- ciety* 151 (2004), Nr. 11, A1977. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1804812>. – DOI 10.1149/1.1804812. – ISSN 00134651
- [49] AURBACH, D.: Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. In: *Journal of Power Sources* (2000), 206–218. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775300004316>
- [50] BITZER, B.; GRUHLE, A.: A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness. In: *Journal of Power Sources* 262 (2014), sep, S. 297–302. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.142>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2014.03.142. – ISBN 7113032168
- [51] BAUER, M.; WACHTLER, M.; STÖWE, H.; PERSSON, J. V.; DANZER, M. A.: Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells. In: *Journal of Power Sources* 317 (2016), S. 93–102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.078>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2016.03.078. – ISSN 03787753
- [52] HAHN, M.; BARBIERI, O.; GALLAY, R.; KÖTZ, R.: A dilatometric study of the voltage limitation of carbonaceous electrodes in aprotic EDLC type electrolytes by charge-induced strain. In: *Carbon* 44 (2006), Nr. 12, S. 2523–2533. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.002>. – DOI 10.1016/j.carbon.2006.05.002. – ISBN 0008–6223
- [53] RIEGER, B.; SCHLUETER, S.; ERHARD, S.; SCHMALZ, J.; REINHART, G.; JOSSEN, A.: Multi-scale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery. In: *Journal of Energy Storage* 6 (2016), S. 1–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2016.01.006>. – DOI 10.1016/j.est.2016.01.006. – ISSN 2352152X
- [54] BESENHARD, J.; WINTER, M.; YANG, J.; BIBERACHER, W.: Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes. In: *Journal of Power Sources* 54 (1995), Nr. 2, S. 228–231. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02073-C](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(94)02073-C). – DOI 10.1016/0378-7753(94)02073-C. – ISBN 0378–7753
- [55] HAHN, M.; BUQA, H.; RUCH, P. W.; GOERS, D.; SPAHR, M. E.; UFHEIL, J.; NOVÁK, P.; KÖTZ, R.: A Dilatometric Study of Lithium Intercalation into Powder-Type Graphite Electrodes. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 11 (2008), Nr. 9, S. A151. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2940573>. – DOI 10.1149/1.2940573. – ISBN 10990062
- [56] YOON, W. S.; CHUNG, K. Y.; MCBREEN, J.; YANG, X. Q.: A comparative study on structural changes of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> and LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> during first charge using in situ XRD. In: *Electrochemistry Communications* 8 (2006), Nr. 8, S. 1257–1262. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2006.06.005>. – DOI 10.1016/j.elecom.2006.06.005. – ISBN 1388–2481
- [57] KOYAMA, Y.; TANAKA, I.; ADACHI, H.; MAKIMURA, Y.; OHZUKU, T.: Crystal and electronic structures of superstructural Li<sub>1-x</sub>[Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> (0 < x < 1). In:

- Journal of Power Sources* 119-121 (2003), S. 644–648. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00194-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00194-0). – DOI 10.1016/S0378-7753(03)00194-0. – ISBN 0378-7753
- [58] NAGAYAMA, M.; ARIYOSHI, K.; YAMAMOTO, Y.; OHZUKU, T.: Characterization of Lithium Insertion Electrodes by Precision Dilatometer: Area-Specific Deformation of Single Electrode. In: *Journal of the Electrochemical Society* 161 (2014), Nr. 9, A1388–A1393. <http://dx.doi.org/10.1149/2.090405jes>. – DOI 10.1149/2.090405jes. – ISSN 0013-4651
- [59] BAUER, M.; WACHTLER, M.; STÖWE, H.; PERSSON, J. V.; DANZER, M. a.: Erratum to Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells. In: *Journal of Power Sources* 317 (2016), S. 93–102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.078>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2016.03.078. – ISSN 03787753
- [60] BAUER, M.; GUENTHER, C.; KASPER, M.; PETZL, M.; DANZER, M. A.: Discrimination of degradation processes in lithium-ion cells based on the sensitivity of aging indicators towards capacity loss. In: *Journal of Power Sources* 283 (2015), 494–504. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.130>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2015.02.130. – ISSN 03787753
- [61] WAAG, W.; KÄBITZ, S.; SAUER, D. U.: Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application. In: *Applied Energy* 102 (2013), 885–897. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.09.030>. – DOI 10.1016/j.apenergy.2012.09.030. – ISBN 0306-2619
- [62] TROELTSCH, U.; KANOUN, O.: Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy. In: *Electrochimica Acta* 51 (2006), S. 1664–1672. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.148>. – DOI 10.1016/j.electacta.2005.02.148
- [63] STIASZNY, B.; ZIEGLER, J. C.; KRAUSS, E. E.; SCHMIDT, J. P.; IVERS-TIFFÉE, E.: Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>/graphite lithium ion batteries. Part I: Cycle aging. In: *Journal of Power Sources* 251 (2014), 439–450. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.080>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2013.11.080. – ISBN 03787753
- [64] FONG, R.; SACKEN, U. von; DAHN, J. R.: Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells. In: *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1990), Nr. 7, 2009–2013. <http://jes.ecsdl.org/content/137/7/2009.abstract>
- [65] DUBARRY, M.; SVOBODA, V.; HWU, R.; YANN LIAW, B.: Incremental Capacity Analysis and Close-to-Equilibrium OCV Measurements to Quantify Capacity Fade in Commercial Rechargeable Lithium Batteries. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (2006),

- Nr. 10, A454. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2221767>. – DOI 10.1149/1.2221767. – ISSN 10990062
- [66] BLOOM, I.; JANSEN, A. N.; ABRAHAM, D. P.; KNUTH, J.; JONES, S. a.; BATTAGLIA, V. S.; HENRIKSEN, G. L.: Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells, 1. Technique and application. In: *Journal of Power Sources* 139 (2005), jan, Nr. 1-2, S. 295–303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.021>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2004.07.021. – ISSN 03787753
- [67] BLOOM, I.; CHRISTOPHERSEN, J.; GERING, K.: Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells, 2. Applications. In: *Journal of Power Sources* 139 (2005), jan, Nr. 1-2, 304–313. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.022>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2004.07.022. – ISSN 03787753
- [68] SCHMIDT, J. P.; TRAN, H. Y.; RICHTER, J.; IVERS-TIFFÉE, E.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.: Analysis and prediction of the open circuit potential of lithium-ion cells. In: *Journal of Power Sources* 239 (2013), oct, 696–704. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.101>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2012.11.101. – ISSN 03787753
- [69] SMITH, A. J.; SINHA, N. N.; DAHN, J. R.: Narrow Range Cycling and Storage of Commercial Li Ion Cells. In: *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2012), Nr. 2, A235–A242. <http://dx.doi.org/10.1149/2.033302jes>. – DOI 10.1149/2.033302jes. – ISBN 0013-4651/945-7111
- [70] RIEGER, B.; ERHARD, S. V.; RUMPF, K.; JOSSEN, A.: A New Method to Model the Thickness Change of a Commercial Pouch Cell during Discharge. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), Nr. 8, S. A1566–A1575. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0441608jes>. – DOI 10.1149/2.0441608jes. – ISSN 0013-4651
- [71] MAHER, K.; YAZAMI, R.: A thermodynamic and crystal structure study of thermally aged lithium ion cells. In: *Journal of Power Sources* 261 (2014), 389–400. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.143>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2013.12.143. – ISSN 03787753
- [72] DUBARRY, M.; TRUCHOT, C.; LIAW, B. Y.: Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model. In: *Journal of Power Sources* 219 (2012), dec, pp. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.016>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2012.07.016. – ISSN 03787753
- [73] SCHINDLER, S.; BAUER, M.; PETZL, M.; DANZER, M. A.: Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells. In: *Journal of Power Sources* 304 (2016), S. 170–180. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.044>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2015.11.044. – ISSN 03787753

- [74] MARONGIU, A.; SAUER, D. U.: On-board Aging Estimation using Half-cell Voltage Curves for LiFePO<sub>4</sub> Cathode-based Lithium-Ion Battery for Electric Vehicle Application. In: *EVS28 International Electric Vehicle Symposium and Exhibition* (2015), Nr. 1, S. 1–11
- [75] SCHINDLER, S.; DANZER, M. A.: A novel mechanistic modeling framewo. In: *Journal of Power Sources* 343 (2017), S. 226–236. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.026>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2017.01.026
- [76] WALDMANN, T.; WILKA, M.; KASPER, M.; FLEISCHHAMMER, M.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.: Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study. In: *Journal of Power Sources* 262 (2014), sep, 129–135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.112>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112. – ISSN 03787753
- [77] BAUER, M.; RIEGER, B.; SCHINDLER, S.; KEIL, P.; WACHTLER, M.; DANZER, M. A.; JOSSEN, A.: Multi-phase formation induced by kinetic limitations in graphite-based lithium-ion cells: Analyzing the effects on dilation and voltage response. In: *Journal of Energy Storage* 10C (2017), S. 1–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2016.11.006>. – DOI 10.1016/j.est.2016.11.006
- [78] SCHMIDT, J. P.; CHROBAK, T.; ENDER, M.; ILLIG, J.; KLOTZ, D.; IVERS-TIFFÉE, E.: Studies on LiFePO<sub>4</sub> as cathode material using impedance spectroscopy. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), jun, Nr. 12, 5342–5348. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.121>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2010.09.121. – ISSN 03787753
- [79] SCHUSTER, S. F.; BACH, T.; FLEDER, E.; MÜLLER, J.; BRAND, M.; SEXTL, G.; JOSSEN, A.: Nonlinear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions. In: *Journal of Energy Storage* 1 (2015), 44–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2015.05.003>. – DOI 10.1016/j.est.2015.05.003. – ISSN 2352152X
- [80] AGUBRA, V.; FERGUS, J.: Lithium ion battery anode aging mechanisms. In: *Materials* 6 (2013), Nr. 4, S. 1310–1325. <http://dx.doi.org/10.3390/ma6041310>. – DOI 10.3390/ma6041310. – ISBN 1996–1944
- [81] HOWEY, D. a.; MITCHESON, P. D.; YUFIT, V.; OFFER, G. J.; BRANDON, N. P.: Online measurement of battery impedance using motor controller excitation. In: *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 63 (2014), Nr. 6, S. 2557–2566. <http://dx.doi.org/10.1109/TVT.2013.2293597>. – DOI 10.1109/TVT.2013.2293597. – ISBN 0018–9545 VO – 63
- [82] GUENTHER, C.; BARILLAS, J. K.; STUMPP, S.; DANZER, M. a.: A dynamic battery model for simulation of battery-to-grid applications. In: *IEEE PES Innovative Smart Grid Technologies Conference Europe* (2012), S. 1–7. <http://dx.doi.org/10.1109/ISGT-Europe.2012.6239999>. – DOI 10.1109/ISGT-Europe.2012.6239999

- 1109/ISGTEurope.2012.6465855. – DOI 10.1109/ISGTEurope.2012.6465855. – ISBN 9781467325974
- [83] BIRKL, C. R.; HOWEY, D. a.: Model identification and parameter estimation for LiFePO<sub>4</sub> batteries. In: *IET Hybrid and Electric Vehicles Conference 2013, HEVC 2013* (2013), S. 1–6
- [84] FAIRWEATHER, A.; FOSTER, M.; STONE, D.: Battery parameter identification with Pseudo Random Binary Sequence excitation (PRBS). In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), nov, Nr. 22, 9398–9406. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.072>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2011.06.072. – ISSN 03787753
- [85] MILDENBERGER, O.: *System- und Signaltheorie: Grundlagen für das informationstechnische Studium*. Vieweg+Teubner Verlag, 2013 (Studium Technik). <https://books.google.de/books?id=gJW1BgAAQBAJ>. – ISBN 9783663115793
- [86] KANOUN, O.; TRÖLTZSCH, U.: Application of Parameter Extraction Techniques for Impedance Spectroscopy. In: *IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings* 3 (2005), Nr. May, 2281–2286. <http://dx.doi.org/10.1109/IMTC.2005.1604583>. – DOI 10.1109/IMTC.2005.1604583. ISBN 0–7803–8879–8
- [87] KLOTZ, D.; SCHÖNLEBER, M.; SCHMIDT, J.; IVERS-TIFFÉE, E.: New approach for the calculation of impedance spectra out of time domain data. In: *Electrochimica Acta* 56 (2011), oct, Nr. 24, 8763–8769. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.096>. – DOI 10.1016/j.electacta.2011.07.096. – ISSN 00134686
- [88] HOWEY, D.; YUFIT, V.; MITCHESON, P.: Impedance measurement for advanced battery management systems. In: *Rct* (2013), 1–7. <http://dx.doi.org/10.1109/EVS.2013.6914960>. – DOI 10.1109/EVS.2013.6914960. ISBN 9781479938322
- [89] CHIANG, Y. H.; SEAN, W. Y.; KE, J. C.: Online estimation of internal resistance and open-circuit voltage of lithium-ion batteries in electric vehicles. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), Nr. 8, 3921–3932. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.005>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2011.01.005. – ISBN 0378–7753
- [90] SINGH, P.; VINJAMURI, R.; WANG, X.; REISNER, D.: Fuzzy logic modeling of EIS measurements on lithium-ion batteries. In: *Electrochimica Acta* 51 (2006), Nr. 8–9, S. 1673–1679. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.143>. – DOI 10.1016/j.electacta.2005.02.143. – ISBN 00134686
- [91] BOJADZIEV, G.; BOJADZIEV, M.: *Fuzzy Sets, Fuzzy Logic, Applications*. World Scientific, 1995 (Advances in fuzzy systems - applications and theory). <https://books.google.de/books?id=At2xJDcu-3sC>. – ISBN 9789810226060

- [92] HE, W.; WILLIARD, N.; OSTERMAN, M.; PECHT, M.: Prognostics of Lithium-ion Batteries using Extended Kalman Filtering. In: *IMAPS Advanced Technology Workshop on High Reliability Microelectronics for Military Applications* (2011), 1–4. [http://www.prognostics.umd.edu/calcepapers/Prognostics\\_Lithium-ion\\_Batteries\\_Kalman\\_Filtering.pdf](http://www.prognostics.umd.edu/calcepapers/Prognostics_Lithium-ion_Batteries_Kalman_Filtering.pdf)
- [93] DO, D. V.; FORGEZ, C.; EL KADRI BENKARA, K.; FRIEDRICH, G.: Impedance observer for a Li-ion battery using Kalman filter. In: *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 58 (2009), Nr. 8, S. 3930–3937. <http://dx.doi.org/10.1109/TVT.2009.2028572>. – DOI 10.1109/TVT.2009.2028572. – ISBN 0018–9545 VO – 58
- [94] DOWNIE, L. E.; KRAUSE, L. J.; BURNS, J. C.; JENSEN, L. D.; CHEVRIER, V. L.; DAHN, J. R.: In Situ Detection of Lithium Plating on Graphite Electrodes by Electrochemical Calorimetry. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013), Nr. 4, S. 588–594. <http://dx.doi.org/10.1149/2.049304jes>. – DOI 10.1149/2.049304jes. – ISBN 0013–46511945–7111
- [95] BAUER, M.; SZAUNIG, J.; DANZER, M. A.: Analyzing heat generation and heat transfer in lithium-ion cells by means of thermal impedance spectroscopy. In: *15th Ulm Electrochemical Talks* (2016). <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.17918.38720>. – DOI 10.13140/RG.2.2.17918.38720
- [96] ZHANG, J.; LEE, J.: A review on prognostics and health monitoring of Li-ion battery. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), Nr. 15, S. 6007–6014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.101>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2011.03.101. – ISBN 0378–7753
- [97] UHLMANN, C.; ILLIG, J.; ENDER, M.; SCHUSTER, R.; IVERS-TIFFÉE, E.: In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells. In: *Journal of Power Sources* 279 (2015), apr, S. 428–438. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.046>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2015.01.046. – ISSN 03787753
- [98] DAHN, J. R.; FONG, R.; SPOON, M. J.: Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host. In: *Physical Review B* 42 (1990), Nr. 10, S. 6424–6432. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.42.6424>. – DOI 10.1103/PhysRevB.42.6424. – ISBN 0163–1829
- [99] HEIN, S.; LATZ, A.: Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries. In: *Electrochimica Acta* 201 (2016), 354–365. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.220>. – DOI 10.1016/j.electacta.2016.01.220. – ISSN 00134686
- [100] GHANBARI, N.; WALDMANN, T.; KASPER, M.; AXMANN, P.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M.: Detection of Li Deposition by Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy in

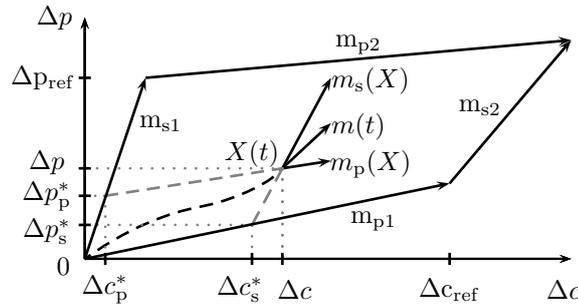
- Post-Mortem Analysis. In: *ECS Electrochemistry Letters* 4 (2015), Nr. 9, S. A100–A102. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0041509eel>. – DOI 10.1149/2.0041509eel. – ISSN 2162–8726
- [101] NG, S.-H.; LA MANTIA, F.; NOVÁK, P.: A Multiple Working Electrode for Electrochemical Cells: A Tool for Current Density Distribution Studies. In: *Angewandte Chemie International Edition* 48 (2009), Nr. 3, S. 528–532. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200803981>. – DOI 10.1002/anie.200803981. – ISSN 14337851
- [102] MAIRE, P.; EVANS, A.; KAISER, H.; SCHEIFELE, W.; NOVAK, P.: Colorimetric Determination of Lithium Content in Electrodes of Lithium-Ion Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008), Nr. 11, S. A862. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2979696>. – DOI 10.1149/1.2979696. – ISBN 00134651
- [103] ZINTH, V.; VON LÜDERS, C.; HOFMANN, M.; HATTENDORFF, J.; BUCHBERGER, I.; ERHARD, S.; REBELO-KORNMEIER, J.; JOSSEN, A.; GILLES, R.: Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction. In: *Journal of Power Sources* 271 (2014), S. 152–159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.168>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2014.07.168. – ISSN 03787753
- [104] BRISSOT, C.; ROSSO, M.; CHAZALVIEL, J. N.; LASCAUD, S.: Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells. In: *Journal of Power Sources* 81 (1999), S. 925–929. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00242-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00242-0). – DOI 10.1016/S0378-7753(98)00242-0. – ISBN 0378–7753
- [105] MARKEVICH, E.; LEVI, M. D.; AURBACH, D.: Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 580 (2005), Nr. 2, S. 231–237. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.03.030>. – DOI 10.1016/j.jelechem.2005.03.030. – ISBN 0022–0728
- [106] DEES, D. W.; KAWAUCHI, S.; ABRAHAM, D. P.; PRAKASH, J.: Analysis of the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode. In: *Journal of Power Sources* 189 (2009), Nr. 1, S. 263–268. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.045>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2008.09.045. – ISBN 0378–7753
- [107] WAAG, W.: *Adaptive Algorithms for Monitoring of Lithium-ion Batteries in Electric Vehicles*, RWTH Aachen, Diss., 2014
- [108] FULLER, T. F.; DOYLE, M.; NEWMAN, J.: Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell. In: *Journal of The Electrochemical Society* 141 (1994), Nr. 1, S. 1. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2054684>. – DOI 10.1149/1.2054684. – ISBN 0013–4651

- [109] DOYLE, M.: Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. In: *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993), Nr. 6, S. 1526. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2221597>. – DOI 10.1149/1.2221597. – ISBN 0013-4651
- [110] DOYLE, M.: Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. In: *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993), Nr. 6, S. 1526. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2221597>. – DOI 10.1149/1.2221597. – ISBN 0013-4651
- [111] NEWMAN, J. S.; THOMAS-ALYEA, K. E.: *Electrochemical systems*. 3rd ed. John Wiley and Sons, 2004
- [112] SCHWARZER, C. M.: *15 Minuten bis zum vollen Akku*. <http://www.zeit.de/mobilitaet/2015-11/elektroauto-akku-ladesaeule-schnellladen>, Abruf: 12.01.2017
- [113] *Verbrauch, Ladeverlust und Wirkungsgrad im E-Auto*. <http://e-auto.tv/verbrauch-ladeverlust-und-wirkungsgrad-im-e-auto.html>, Abruf: 12.01.2017

# A Anhang

## A.1 Herleitung der Hilfssteigungen für die kombinierte Auswertung von Kapazitätsdegradation und Polarisationsanstieg

Für die Berechnung der  $k$ -Faktoren in Abs. 3.2.6 werden in Glg. (3.14) Werte der Steigungen  $m_s(X)$  und  $m_p(X)$  benötigt. Im Folgenden sollen die hierfür in Glg. (3.15) angegebenen  $X$ -abhängigen Ausdrücke hergeleitet werden.



**Abbildung A.1: Topologie der Referenztrajektorien in  $\mathbb{S}$  und graphische Definition der Referenzparameter sowie der mit \* gekennzeichneten Hilfsvariablen. Die gestrichelte Linie stellt die Trajektorie einer unter variablen Betriebsbedingungen getesteten Zelle dar [60].**

Durch Betrachtung von Abb. A.1, bzw. durch Anwendung der Interpolationsregel gemäß Annahme (iv) in Abs. 3.2.6 erhalten wir die Gleichungen

$$m_{p1} \Delta c_s^*(t) = \Delta p_s^*(t) \quad (\text{A.1})$$

$$m_s(X) (\Delta c(t) - \Delta c_s^*(t)) = \Delta p(t) - \Delta p_s^*(t) \quad (\text{A.2})$$

$$m_s(X) = \frac{\Delta c_s^*(t)}{\Delta c_{\text{ref}}(t)} m_{s2} + \left(1 - \frac{\Delta c_s^*(t)}{\Delta c_{\text{ref}}(t)}\right) m_{s1}. \quad (\text{A.3})$$

Die Gleichungen (A.1), (A.2) und (A.3) ergeben ein nichtlineares Gleichungssystem mit den Unbekannten  $m_s(X)$ ,  $\Delta p^*(t)$  und  $\Delta c^*(t)$ . Durch Eliminierung von  $\Delta p^*(t)$  und  $\Delta c^*(t)$ , finden

*A.1 Herleitung der Hilfssteigungen für die kombinierte Auswertung von  
Kapazitätsdegradation und Polarisationsanstieg*

---

wir eine quadratische Gleichung

$$\left(\frac{\Delta c_{\text{ref}}}{m_{s2} - m_{s1}}\right) m_s^2(X) + \left(-\Delta c(t) - \Delta c_{\text{ref}} \frac{m_{s1} + m_{p1}}{m_{s2} - m_{s1}}\right) m_s(X) + \left(\Delta p(t) + \Delta c_{\text{ref}} \frac{m_{s1} m_{p1}}{m_{s2} - m_{s1}}\right) = 0 \quad (\text{A.4})$$

für  $m_s(X)$ .

Auf Grundlage des äquivalenten Gleichungssystems

$$m_{s1} \Delta c_p^*(t) = \Delta p_p^*(t) \quad (\text{A.5})$$

$$m_p(X) (\Delta c(t) - \Delta c_p^*(t)) = \Delta p(t) - \Delta p_p^*(t) \quad (\text{A.6})$$

$$m_p(X) = \frac{\Delta p_p^*(t)}{\Delta p_{\text{ref}}(t)} m_{p2} + \left(1 - \frac{\Delta p_p^*(t)}{\Delta p_{\text{ref}}(t)}\right) m_{p1}. \quad (\text{A.7})$$

lässt sich eine weitere quadratische Gleichung

$$\left(\frac{\Delta p_{\text{ref}}}{m_{s1}(m_{p2} - m_{p1})}\right) m_p^2(X) + \left(-\Delta c(t) - \Delta p_{\text{ref}} \frac{m_{s1} + m_{p1}}{m_{s1}(m_{p2} - m_{p1})}\right) m_p(X) + \left(\Delta p(t) + \Delta p_{\text{ref}} \frac{m_{p1}}{m_{p2} - m_{p1}}\right) = 0 \quad (\text{A.8})$$

für  $m_p(X)$  ableiten.

Durch Anwendung der Lösungsformel für quadratische Gleichungen [24] auf die Gleichungen (A.4) und (A.8) können nun unter Verwendung des Platzhaltersymbols  $\nabla \in \{s, p\}$  die Lösungen gemäß

$$m_{\nabla}^{\pm}(X) = \frac{\Delta c + a_{\nabla}(A_1)}{2a_{\nabla}} \pm \frac{\sqrt{(\Delta c + a_{\nabla}(A_1))^2 - 4a_{\nabla}(\Delta p + A_2)}}{2a_{\nabla}} \quad (\text{A.9})$$

angegeben werden. Dabei wurden die Abkürzungen  $A_1 := m_{s1} + m_{p1}$ ,  $A_2 := a_{\nabla} m_{s1} m_{p1}$ , und

$$a_{\nabla} := \begin{cases} \frac{\Delta c_{\text{ref}}}{m_{s2} - m_{s1}} & \text{for } \nabla = s \\ \frac{\Delta p_{\text{ref}}}{(m_{p2} - m_{p1}) m_{s1}} & \text{for } \nabla = p \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

verwendet.

Offenbar ist das korrekte Vorzeichen  $+/-$  anhand der quadratischen Formel nicht eindeutig bestimmt. Unter Ausnutzung der Ungleichungen

$$0 < m_{p2} < m_{p1} < m_{s2} < m_{s1}, \quad (\text{A.11})$$

die für die Anhand von Abb. 3.8 bestimmten Referenzparameter Gültigkeit haben, kann das korrekte Vorzeichen dennoch eindeutig bestimmt werden. Zu diesem Zweck werden die für

*A.1 Herleitung der Hilfssteigungen für die kombinierte Auswertung von  
Kapazitätsdegradation und Polarisationsanstieg*

---

$X = (0,0) \in \mathbb{S}$  (d.h. keine Voralterung) gültigen Randbedingungen

$$\Delta c = \Delta p = 0 \wedge T = 50^\circ\text{C} \quad \Leftrightarrow \quad m_s(X) \stackrel{!}{=} m_{s1} \quad (\text{A.12})$$

$$\Delta c = \Delta p = 0 \wedge T = 0^\circ\text{C} \quad \Leftrightarrow \quad m_p(X) \stackrel{!}{=} m_{p1} \quad (\text{A.13})$$

in Glg. (A.9) eingesetzt

$$m_\nabla^\pm|_{X=(0,0)} = \frac{(m_{p1} + m_{s1}) \pm (m_{p1} - m_{s1})}{2} \stackrel{!}{=} \begin{cases} m_{s1} & \text{for } \nabla = s \\ m_{p1} & \text{for } \nabla = p \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

und der resultierende Ausdruck mit den a priori bekannten Steigungswerten bei  $X = (0,0)$  verglichen ( $\stackrel{!}{=}$ ). Offensichtlich müssen also bei  $X = (0,0)$  in Glg. (A.9) für  $m_s(X)$  das *negative*, bzw. für  $m_p(X)$  das *positive* Vorzeichen angewandt werden. Um zu beweisen, dass die aus den Randbedingungen hergeleiteten Vorzeichen für alle während der Zellalterung erreichten Zustände  $X(t)$  Gültigkeit haben, ist es hinreichend zu zeigen, dass die Diskriminante

$$D(X) := (\Delta c(t) + a_\nabla(m_{s1} + m_{p1}))^2 - 4a_\nabla(\Delta p(t) + a_\nabla m_{s1} m_{p1}) \quad (\text{A.15})$$

der quadratischen Gleichung (A.9) auf einem zusammenhängenden Raum  $\mathbb{B}^*$  dicht in  $\mathbb{B}$  größer null ist, wobei

$$\mathbb{B} := \left\{ X = (\Delta c, \Delta p) \mid \Delta p \geq m_{p1} \Delta c \geq 0, \Delta c \geq \frac{\Delta p}{m_{s1}} \right\}. \quad (\text{A.16})$$

$\mathbb{B}$  entspricht somit einem topologischen Raum, der alle Zustandsvektoren  $X$  enthält, die während des Batteriebetriebes im Rahmen des spezifizierten Betriebsbereiches (vgl. Annahme (v) in Abs. 3.2.6) erreicht werden können. Der Beweis ist hinreichend, da wir annehmen können, dass die Funktion  $m_\nabla : \mathbb{B} \rightarrow \mathbb{R}, X \mapsto m_\nabla(X)$  in  $\mathbb{B}$  stetig ist, so dass sich das korrekte Vorzeichen in Glg. (A.9) nur dann auf dem zusammenhängenden Raum  $\mathbb{B}^*$  ändern kann, falls ein  $X_0 \in \mathbb{B}^*$  mit  $D(X_0) = 0$  existiert. Indem wir im Folgenden die Existenz der Menge  $\mathbb{B}^*$  zeigen, kann also schließlich bewiesen werden, dass die zuvor angegebenen Vorzeichen („-“ für  $m_s(X)$  und „+“ für  $m_p(X)$ ) für alle praktischen Batteriezustände nach (v) Gültigkeit besitzen.

Mit  $a_\nabla < 0$  (vgl. (A.10) und (A.11)) erhalten wir durch Einsetzen von  $\Delta p \geq m_{p1} \Delta c$  (vgl. A.16) in Glg. (A.15) die Ungleichung

$$D(X) \geq \Delta c^2 + 2a_\nabla(m_{s1} - m_{p1})\Delta c + a_\nabla^2(m_{s1} - m_{p1})^2 =: D^-, \quad (\text{A.17})$$

welche bezüglich  $\Delta c$  einem quadratischen Polynom mit der Minimumstelle  $D^-(\Delta c_{\min}) = 0$  bei  $\Delta c_{\min} := -a_\nabla(m_{s1} - m_{p1})$  entspricht. Folglich ist durch  $D(X_{\min}) = 0$  der niedrigste Wert der Determinante  $D$  für  $X \in \mathbb{B}$  gegeben, wobei  $X_{\min} = (\Delta c_{\min}, m_{p1} \Delta c_{\min})$  offensichtlich auf dem Rand von  $\mathbb{B}$  liegt. Wir können also die dichte Menge  $\mathbb{B}^* := \mathbb{B} \setminus X_{\min}$  entsprechend dem topologischen Raum  $\mathbb{B}$  unter Ausschluss des Elementes  $X_{\min}$  wählen und damit alle geforderten

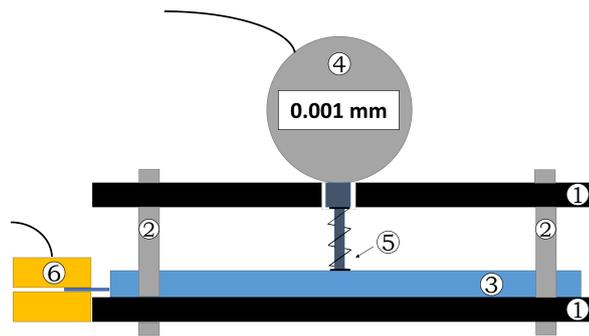


Abbildung A.2: Messaufbau #1 für Dilatometrie. Die Zelle liegt auf der Unterseite flächig auf. Von oben Punktmessung an einer Stelle im Zentrum der Zelle. – (1) Aluminiumplatten (2) Gewindestangen (3) Zelle (4) Digitale Mikrometerschraube mit Auflösung 1  $\mu\text{m}$  (5) Messspitze mit Feder und 1  $\text{cm}^2$ -Metallplättchen auf der Zelloberfläche (6) vergoldete Kontaktplatten [51].

Bedingungen erfüllen:

- (i)  $\mathbb{B}^*$  ist per constructionem und wegen  $X_{\min} \in \partial\mathbb{B}$  dicht in  $\mathbb{B}$ .
- (ii)  $\nexists X_0 \in \mathbb{B}^* : D(X_0) = 0$ , da  $X_{\min}$  aus der Menge  $\mathbb{B}^*$  ausgeschlossen wurde (siehe oben).
- (iii)  $\mathbb{B}^*$  ist ein zusammenhängender Raum, da er aus dem zusammenhängenden Raum  $\mathbb{B}$  durch Ausschluss einer Nullmenge konstruiert wurde.  $\mathbb{B}$  ist aufgrund seiner Konstruktion durch drei Ungleichungen im  $\mathbb{R}^2$  ein zusammenhängender Raum, vgl. Def. (A.16).

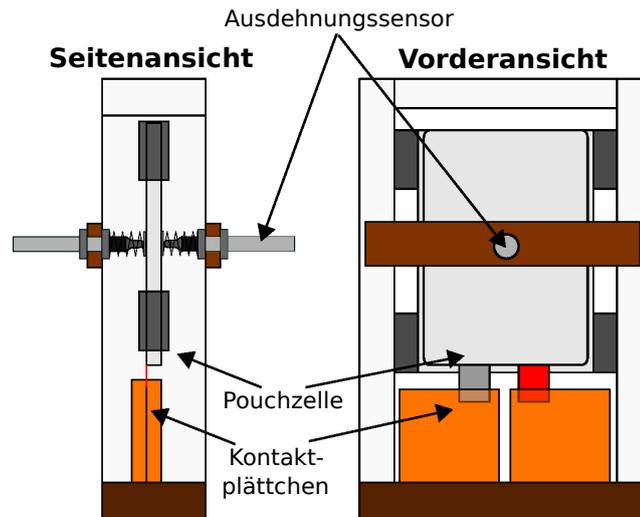
Es ist somit gezeigt, dass zur Bestimmung von  $m_s$  ( $m_p$ ) mittels Glg. (A.9) stets das negative (positive) Vorzeichen verwendet werden muss.

## A.2 Messaufbauten für Dilatometriemessungen

Für die Bestimmung relativer Dilatationsdaten während der Zyklisierung kommen im Rahmen dieser Arbeit zwei Messaufbauten zum Einsatz, siehe Abb. A.2 und A.3. In beiden Fällen handelt es sich um eine Kontaktmessung, d.h. die Messspitze der jeweils verwendeten Mikrometerschraube, bzw. Dilatationssensoren überträgt die Ausdehnung der Zelle mechanisch zur Auswerteeinheit.

In beiden Fällen wird eine den Messstift umfassende Feder zwischen die Halterung der Sensoren und ein zwischen Messspitze und Zelloberfläche eingebrachtes Metallplättchen gespannt. Dadurch wird in allen Messungen ein wohldefinierter Druck auf die Messstelle aufgebracht, was nach Bitzer und Gruhle [50] gasbildungsbedingte Effekte in den Dilatationsdaten ausschließt. Möglicherweise entstandenes Gas wird aus dem Bereich der Messstelle verdrängt, so dass sich lediglich die in Abs. 2.5 diskutierten Effekte auf die Daten auswirken.

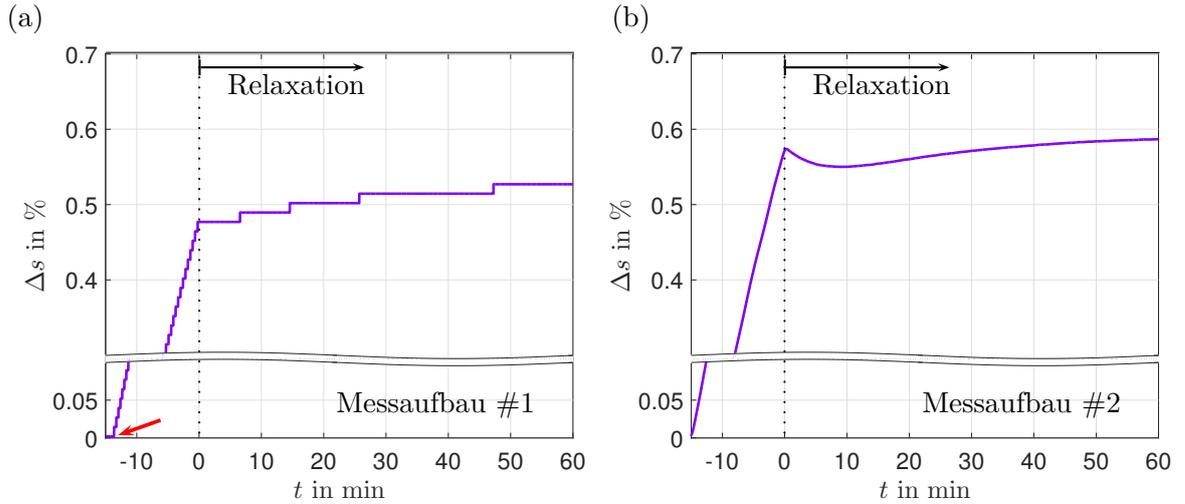
Neben der Verwendung von Sensoren mit höherer Auflösung in Messaufbau #2 liegt der



**Abbildung A.3:** Messaufbau #2 für Dilatometrie. Im Gegensatz zu Messaufbau #1 kein flächiges Aufliegen der Zelle, sondern Punktmessung mit gegeneinander gerichteten Messspitzen. Analog zu #1 Einbringen einer Feder zwischen der Aufhängung des Sensors und einem am Messpunkt befindlichen  $1\text{ cm}^2$ -Metallplättchen. Auflösung  $0,1\ \mu\text{m}$  [53, 70, 77].

wesentliche Unterschied darin, dass die Zelle in Aufbau #2 an keiner Stelle flächig aufliegt. Durch die gegenüberliegende Anordnung zweier Sensoren gelingt es hier, ausschließlich die Ausdehnung an einer bestimmten Stelle des Elektrodenstapels zu messen. Im Gegensatz dazu wirken sich in Messaufbau #1 Ausdehnungseffekte aus allen Bereichen des Elektrodenstapels aus. Zum Beispiel würde eine verstärkte Dilatation am Rand der Zelle – wie sie beispielsweise bei massivem Lithium-Plating („Plating-Rand“) beobachtet wird – zu einem Anheben der gesamten Zelle und damit auch zu einem Dilatationssignal an der Messstelle in Zellmitte führen.

Wie in Abb. A.4 gezeigt, führt dies dazu, dass sich die in Abs. 4.2.3.4 detailliert diskutierten Effekte in unterschiedlicher Weise in den Ausdehnungsdaten zeigen. Beispielsweise lässt sich anhand der Dilatationsrelaxation bei  $T = 7,5\text{ °C}$  feststellen, dass es in Anordnung #1 (a) nicht wie in #2 (b) zu einem lokalen Minimum kommt, obwohl die Amplitude des entsprechenden Minimums in (b) die Auflösung in (a) deutlich übersteigt und das Minimum somit auch in (a) sichtbar wäre. Es lässt sich konstatieren, dass Anordnung #2 grundsätzlich besser geeignet ist, die Dynamik der teils gegensinnigen Dilatationseffekte sichtbar zu machen. Auch die Dilatation während des Ladeschrittes unterscheidet sich: In der Messung mit Messaufbau #2 ist die Komponente  $\Delta s_{\text{dil}}$  trotz gleicher Messbedingungen (vgl. Abb. 4.11 (a)) insgesamt größer. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei Messaufbau #1 aufgrund verbleibender Verdickungen an anderen Stellen als der Messstelle (z.B. Zelle bekommt Aushöhlung im Zentrum, Rand verbleibt dicker), die gemessene Dicke beim vorangehenden Entladen nicht so weit zurückgeht wie bei Messaufbau #2. Dieser Effekt zeigt sich nicht zuletzt auch darin, dass kurz nach Start des Ladeschrittes bei Messaufbau #1 während der ersten 1-2 Minuten (roter



**Abbildung A.4:** Vergleich von Dilatationsdaten mit Messaufbau #1 und #2. Identische Messbedingungen in (a) und (b): Ladeschritte mit  $I = 1\text{ C}$  im Bereich  $0 < SOC < 0,25$  und anschließende Relaxationsphase  $t > 0$  bei  $T = 7,5^\circ\text{C}$ . (a) Messaufbau #1. Der rote Pfeil weist auf die kurze Phase ohne gemessene Ausdehnung bei Beginn des Ladeschrittes hin. (b) Messaufbau #2.

Pfeil) keine Dilatation beobachtet wird (Aushöhlung unter Messstelle wird wieder gefüllt), wohingegen die Dilatation bei Messaufbau #2 verzögerungsfrei mit Beginn des Ladeschrittes einsetzt. Mit Blick auf eine mögliche Anwendung der Anwendung in Modulen aus Pouch-, oder prismatischen Zellen liegt es jedoch nahe, die Ausdehnung über dem gesamten Stapel der verpressten Zellen zu messen. Die Zellen liegen dabei flächig aufeinander, so dass in diesem Fall die auch in Messaufbau #1 sichtbare Verwaschung der Effekte zu erwarten ist.

**Bemerkung** Zur Einsparung von Messausrüstung könnte in Aufbau #2 auch einer der Sensoren durch einen fest montierten Stift ersetzt werden.

### A.3 Temperaturkompensation von Dilatometrie-Daten

Im Kontext der Dilatometrie an Lithium-Ionen-Zellen handelt es sich bei thermischen Ausdehnungen des Messaufbaus, sowie der vermessenen Zelle üblicherweise um unerwünschte Effekte, welche die eigentlichen Nutzsignale überlagern. Der Einfluss thermischer Ausdehnung auf die Messdaten muss daher quantifiziert und, falls nötig, korrigiert werden.

Die thermisch bedingten Abweichungen in Dilatationsmessungen mit Messaufbauten wie in Abb. A.2 und A.3 setzen sich aus den thermischen Ausdehnungen des Messaufbaus und der Zelle zusammen. Der durch den Messaufbau bedingte Anteil sei durch  $\Delta s_{T_{\text{Ref}}}^{\text{Setup}}(T_{\text{Setup}})$  bezeichnet, während wir für den durch die Zelle verursachten Anteil  $\Delta s_{T_{\text{Ref}}}^{\text{Zelle}}(T_{\text{Zelle}})$  schreiben. Darin sind durch  $T_{\text{Setup}}$  und  $T_{\text{Zelle}}$  die Temperaturen des Messaufbaus, bzw. der Zelle gegeben.  $T_{\text{Ref}}$

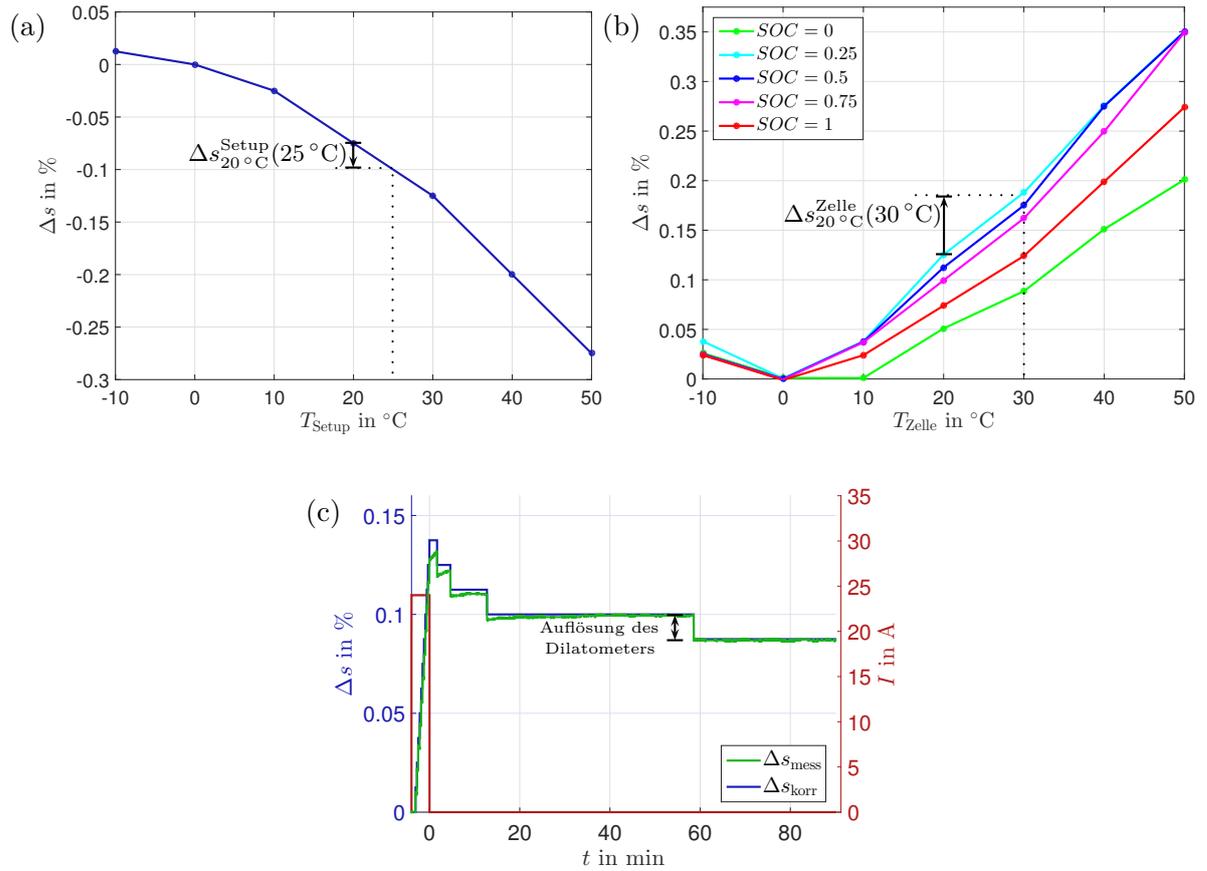


Abbildung A.5: (a) Durch thermische Ausdehnung verursachte Dilatation des Messaufbaus. (b) Durch thermische Ausdehnung verursachte Dilatation der Zelle (Einfluss des Messaufbaus ist herausgerechnet). Der Wert der relative Dilatation ist für  $T = 0^{\circ}\text{C}$  in allen Messkurven per definitionem gleich null gesetzt. (c) Rohdaten und korrigierte Dilatationsdaten während des GITT-Schrittes von  $\text{SOC} = 0,4$  bis  $\text{SOC} = 0,5$  bei einer Umgebungstemperatur von  $T = 12,5^{\circ}\text{C}$ , wo die maximale temperaturbedingte Abweichung aller durchgeführten GITT-Experimente berechnet wurde [51, 59].

ist die willkürlich festgelegte Referenztemperatur, für welche die relative, durch thermische Expansion von Messaufbau und Zelle bedingte Abweichung per definitionem auf den Wert null gesetzt wird.

Im Falle von Zelltests bei konstanter Umgebungstemperatur kann angenommen werden, dass sich der Messaufbau mit allen relevanten Bestandteilen (Messstift, Gewindestangen, Platten, etc.) während der gesamten Messung konstant auf dem Temperaturniveau der Umgebung befindet (gute thermische Anbindung an die Umgebungsluft durch freie Konvektion in der zur Temperatureinstellung genutzten Klimakammer!). Die Zelle hingegen erfährt abhängig von den aufgeprägten Stromstärken eine durch interne Wärmeezeugung ausgelöste Temperaturveränderung. Folglich trägt dann ausschließlich die thermische Ausdehnung der Zelle  $\Delta s_{T_{\text{Ref}}}^{\text{Zelle}}(T_{\text{Zelle}})$  zur thermisch bedingten Abweichung in den Dilatationsdaten bei. Bei kom-

plexeren Bedingungen mit Variation der Umgebungstemperaturen, kann jedoch sowohl die Ausdehnung der Zelle, als auch des Messaufbaus zu signifikanten Abweichungen der Daten führen, so dass beide Effekte berücksichtigt werden müssen. Um die genannten Effekte zu quantifizieren, werden an Messaufbau #1 stromlose Experimente mit und ohne eingespannter Zelle durchgeführt, siehe Abb. A.5. In (a) ist die relative Ausdehnung des Messaufbaus bei Temperaturvariation ohne Zelle, mit der Messspitze in direktem Kontakt zur unteren Aluminiumplatte, dargestellt. Abb. A.5 (b) zeigt die durch Subtraktion der thermischen Ausdehnung des Messaufbaus (a) von den Messdaten mit Zelle bestimmten Kurven. Diese bilden die um den Einfluss des Messaufbaus bereinigte thermische Ausdehnung der Zelle ab.

Zum Zwecke der Quantifizierung der thermischen Ausdehnung in den in dieser Arbeit gezeigten Dilatationsmessungen (siehe Abs. 4.2.3) werden mittels eines datengetriebenen Simulationsmodells zu jedem Zeitpunkt die durch die Ausdehnung der Zelle, sowie des Messaufbaus verursachten Abweichungen berechnet. Die in A.5 (a) and (b) dargestellten Datenpunkte bilden dabei die Grundlage der Berechnungen. Unter Annahme von  $T_{\text{Ref}} := 20^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Setup}} = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Zelle}} = 30^\circ\text{C}$  und  $SOC = 0,25$  ist die Bestimmung der für eine Korrektur der Daten benötigten Werte  $\Delta s_{T_{\text{Ref}}}^{\text{Setup}}(T_{\text{Setup}})$  und  $\Delta s_{T_{\text{Ref}}}^{\text{Zelle}}(T_{\text{Zelle}})$  beispielhaft skizziert.

Um die gesuchten Korrekturwerte  $\Delta s_{T_{\text{Ref}}}^{\text{Setup}}(T_{\text{Setup}})$  und  $\Delta s_{T_{\text{Ref}}}^{\text{Zelle}}(T_{\text{Zelle}})$  bei beliebigen Temperaturen berechnen zu können, kommt sowohl bezüglich des Ladezustandes als auch bezüglich der Temperatur eine stückweise kubische Interpolation der Datenpunkte in A.5 (a) and (b) zum Einsatz. Basierend auf diesen interpolierten Daten und den durch Messung laufend zu bestimmenden Temperaturwerten  $T_{\text{Setup}}$  and  $T_{\text{Zelle}}$  ermöglicht das Modell die Berechnung dieser Korrekturwerte für jeden Zeitpunkt eines Zelltests. Somit können schließlich aus den gemessenen Daten  $\Delta s_{\text{mess}}$  die korrigierten, um thermische Effekte bereinigten Dilatationsdaten  $\Delta s_{\text{korr}}$  bestimmt werden:

$$\Delta s_{\text{korr}} = \Delta s_{\text{mess}} - \Delta s_{T_{\text{Ref}}}^{\text{Setup}}(T_{\text{Setup}}) - \Delta s_{T_{\text{Ref}}}^{\text{Zelle}}(T_{\text{Zelle}}) \quad (\text{A.18})$$

Abb. A.5 (c) zeigt ein Beispiel dieser Fehlerkorrektur für einen Ladeschritt bei  $T = 12,5^\circ\text{C}$  (vgl. Abs. 4.2.3.3). Die Berechnung beruht auf der laufenden Bestimmung von  $T_{\text{Zelle}}$  mittels eines auf der Zelloberfläche aufgebrachten NTC-Tempersensors. Weiters wird  $T_{\text{Setup}} = 12,5^\circ\text{C}$  angenommen, da es sich um ein Experiment bei konstanter Umgebungstemperatur handelt. Die Referenztemperatur ist auf  $T_{\text{Ref}} := 12,5^\circ\text{C}$  festgelegt, so dass alle sichtbaren Abweichungen zwischen  $\Delta s_{\text{mess}}$  und  $\Delta s_{\text{korr}}$  auf die Eigenerwärmung der Zelle während des Experiments zurückzuführen sind.

Offensichtlich ist die maximale Abweichung in Abb. A.5 (c) klein gegenüber der Auflösung von  $1\ \mu\text{m}$  (entsprechend  $0,0125\%$  relativer Ausdehnung der Zelle) des Sensors in Messaufbau #1. Diese Abweichungen wurden für alle in Abs. 4.2.3.3 untersuchten GITT-Schritte berechnet.

Dabei zeigte sich, dass der in Abb. A.5 (c) dargestellte Schritt bei  $T = 12,5\text{ °C}$  unter allen GITT-Schritten die größte Abweichung durch thermische Ausdehnung aufweist.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient (d.h. die Steigung von  $\Delta s_{T_{\text{Ref}}}^{\text{Zelle}}(T_{\text{Zelle}})$  bezüglich der Zelltemperatur) eine Nullstelle für niedrige Temperaturen um  $0\text{ °C}$  aufweist, siehe Abb. A.5 (b). Folglich ist die thermisch bedingte Ausdehnung bei den vermessenen Temperaturen kleiner  $12,5\text{ °C}$  trotz des erhöhten Innenwiderstandes und verstärkter Selbsterwärmung geringer.

Wenngleich die thermische Ausdehnung in den in dieser Arbeit gezeigten Experimenten bei konstanter Umgebungstemperatur klein gegenüber den anderen Effekten ist, so muss sie im Falle einer Variation der Umgebungstemperatur korrigiert werden. Sollen Ausdehnungsdaten zum Zwecke der Überwachung von Energiespeichern im Feld eingesetzt werden, so ist daher der Einsatz eines Korrekturalgorithmus, wie hier eingeführt, zwingend erforderlich. Andernfalls besteht die Gefahr einer Fehlinterpretation der Daten mit der Konsequenz, dass falsche Rückschlüsse auf die in der Anode ablaufenden Staging- oder Platingprozesse gezogen werden.

## **A.4 Halbzellkennlinien und Elektrodenbalancierung der Testzelle Kokam SLPB 75106205 (16 Ah, Pouch)**

Zur Bestimmung der Kennlinie der Graphitanode, sowie zur Bestimmung einer Übersetzungsregel zwischen dem Ladezustand ( $SOC$ ) der Testzelle Kokam SLPB 75106205 auf Vollzellebene und dem Lithiierungsgrad ( $x$ ) der Anode, müssen Messungen auf Experimentalzellebene durchgeführt werden.

Hierfür wird zunächst an einer frischen Vollzelle die Spannungsantwort während einer  $C/40$ -Ladung ( $U < 4,2\text{ V}$ ,  $T = 27,5\text{ °C}$ ) aufgezeichnet. Der entladene Zustand ( $SOC = 0$ ) wurde zuvor durch Konstantstrom-/Konstantspannungsentladung entsprechend der in Kap. 4, Experiment 2 & 3, sowie in Kap. 5 verwendeten Konvention eingestellt, d.h.  $I^{\text{dc}} = 1\text{ C}$ ,  $U_{\text{eod}} = 2,7\text{ V}$ ,  $I_{\text{end}} = C/20$ ,  $T = 27,5\text{ °C}$ . Daraufhin wird das selbe Exemplar unter Argonatmosphäre geöffnet und ein Anodenblatt entnommen. Ein daraus gestanztes Anodenblättchen wird gegenüber einer Lithiummetallelektrode in ein Experimentalzellgehäuse der Fa. EL-Cell (Hamburg) eingebracht. Für Details zum Prozess der Präparation und Assemblierung siehe Schindler und Danzer [75]. Die Experimentalzelle wird zunächst fünfmal bei  $T = 25\text{ °C}$  zyklisiert um die Zellchemie zu stabilisieren. Der hierbei überstrichene Potentialbereich beträgt  $1\text{ V} > E > 0,01\text{ V}$  vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Nach der Formierung folgt das Durchfahren eines  $C/40$ -Konstantstromzyklus im gleichen Potentialbereich (quasi-equilibrium-Bedingungen) bei  $T = 27,5\text{ °C}$ . In einem darauffolgenden zweiten  $C/40$ -Ladeschritt (ebenfalls bei  $27,5\text{ °C}$ ) wird die Zelle gegenüber dem ersten Ladeschritt um 20% überladen. Die hierdurch aufgezeichnete Potentialkurve umfasst somit neben dem Bereich der Lithium-Interkalation auch das daran anschließende Lithium-Plating-Plateau.

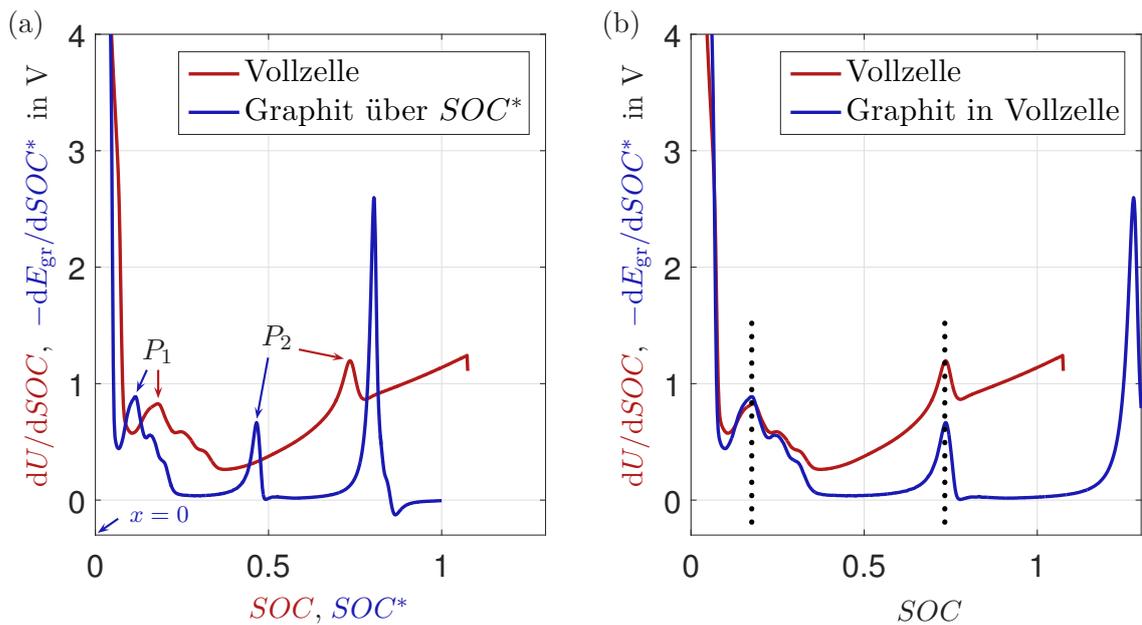


Abbildung A.6: Bestimmung des Graphitpotentials bezogen auf den Ladezustand der Vollzelle basierend auf der Experimentalzellmessung an Graphit vs. Li/Li<sup>+</sup>. (a) Differentialspannung auf Vollzellebene und differentielles Graphitpotential über der  $SOC^*$ -Achse, wobei  $SOC^* = 0$  dem Zustand zum Beginn des Halbzellexperiments entspricht und  $SOC^* = 1$  dem Zustand bei Ladeabbruch. (b) Darstellung analog zu (a), jedoch ist die Graphitkennlinie derart skaliert und verschoben, dass die graphitinduzierten Maxima  $P_1$  und  $P_2$  in Übereinstimmung gebracht werden. Die Graphitkennlinie kann auf diese Weise über der Ladezustandsachse der Vollzelle angegeben werden.

Aus den ermittelten Daten lässt sich eine Übersetzungsvorschrift der Ladezustandsachse des Halbzelllexperiments auf den Ladezustand der Vollzelle – man spricht von der Zellbalancierung – sowie eine Formel für den Lithierungsgrad der Anode in Abhängigkeit des Ladezustandes der Vollzelle herleiten. Wir betrachten zunächst Abb. A.6 (a). Dort ist in rot die Ableitung der Vollzellspannung nach dem SOC der Vollzelle in der zunächst durchgeführten C/40-Ladung dargestellt. In blau ist darüber hinaus die Ableitung des gemessenen Graphitpotentials nach  $SOC^*$  über der  $SOC^*$ -Achse eingetragen. Letztere ist eine Hilfsachse mit der Eigenschaft, dass  $SOC^* := 0$  zu Beginn des Halbzelllexperimentes definiert sei und  $SOC^* = 1$  bei Ladeabbruch. In beiden Kurven sind deutlich die durch  $P_1$  (Steigungsmaximum des kontinuierlichen Phasenübergangs  $4L \leftrightarrow 3L$ , vgl. Abb. 2.3) und  $P_2$  (Stage 2) bezeichneten Maxima erkennbar, welche sich auf wohldefinierte Anodenzustände zurückführen lassen. Damit können die einander entsprechenden Ladezustandswerte auf der  $SOC$  und  $SOC^*$ -Achse bestimmt werden

$$\left. \begin{array}{l} P_1 : \quad SOC = 0,168 \quad \Leftrightarrow \quad SOC^* = 0,111 \\ P_2 : \quad SOC = 0,7354 \quad \Leftrightarrow \quad SOC^* = 0,4654 \end{array} \right\} \Rightarrow SOC^* = 0,6246 \cdot SOC + 0,0061, \quad (\text{A.19})$$

und daraus die in Glg. (A.19) angegebene Abbildungsvorschrift zwischen beiden Ladezustandsachsen parametrisiert werden. Nehmen wir zusätzlich an, dass die Lithierung der Graphitelektrode zu Beginn des Halbzelllexperimentes in guter Näherung gleich null ist (Annahme  $A_1$ ) und am Maximum  $P_2$  (Stage 2)  $x = 0,5$  gilt, so ergibt sich daraus die Übersetzungsvorschrift

$$\left. \begin{array}{l} A_1 : \quad x = 0 \quad \Leftrightarrow \quad SOC^* = 0 \\ P_2 : \quad x = 0,5 \quad \Leftrightarrow \quad SOC^* = 0,4654 \end{array} \right\} \Rightarrow x(SOC^*) = \frac{0,5}{0,4654} \cdot SOC^* \quad (\text{A.20})$$

von der  $SOC^*$ -Achse auf den Lithierungsgrad  $x$ . Durch Einsetzen von Glg. (A.19) in (A.20) erhalten wir schließlich die gesuchte Balancierungsgleichung

$$x(SOC) = 0,67 \cdot SOC + 0,006, \quad (\text{A.21})$$

welche jedem Ladezustand der Vollzelle einen Lithierungsgrad der Graphitanode zuordnet.

## A.5 Lebenslauf

### Persönliche Daten

Vorname: Marius  
Nachname: Bauer  
Geburtsdatum: 26.02.1987  
Geburtsort: Donauwörth

### Ausbildung

2013 Master of Business Administration (MBA), Collège des Ingénieurs, Paris: Duales MBA Programm mit Business-Kursen, sowie einem Projekteinsatz in der Industrie.

2006–2012 Studium der Elektro- und Informationstechnik (Dipl.-Ing. Univ.), Technische Universität München (TUM), Deutschland, Abschluss mit Auszeichnung.

2010-2011 Auslandsstudium (10 Monate), Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile, Ingeniería Electrónica.

2008-2009 Studium der Humanmedizin, Ludwigs-Maximilians-Universität, München, 2 Semester.

2006 Abitur, Leibniz-Gymnasium Neustadt, Rheinland-Pfalz.

### Stipendien und Auszeichnungen

2007-2012 Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes

2010 MAN-Stipendium

2005 1. Platz Roboking auf nationaler Ebene (Konstruktion und Programmierung autonomer Roboter)

**Diplomarbeit**

Titel	<i>Mathematische Methoden zur robusten Parameteridentifikation in Batteriemodellen</i>
Betreuer	Prof. Jonny Dambrowski, Prof. Andreas Jossen
Institut	Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik (EES), Technische Universität München (TUM)
Beschreibung	Die Arbeit behandelt den Prozess der Parameteridentifikation mit Fokus auf gängige Batteriemodelle (Reliable computing vs. Klassische nichtlineare Optimierung). Zusätzlich werden Methoden zu Quantifizierung von nichtlinearem Systemverhalten auf Grundlage differentialgeometrischer Methoden vorgestellt.

**Studienarbeit**

Titel	<i>Metamaterialien: Entwurf zweidimensionaler, kombiniert rechts-/ linkshändiger Einheitszellen</i>
Betreuer	Dr. Mark Eberspächer, Prof. Thomas F. Eibert
Institut	Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik (HFT), Technische Universität München (TUM)
Beschreibung	Es wird eine kombiniert rechts-/ linkshändige Einheitszelle zur zweidimensionalen Wellenleitung im Frequenzbereich des X-Bandes bei ca. 10 GHz entwickelt. In dieser Art von Struktur können Moden mit antiparalleler Gruppen- und Phasengeschwindigkeit angeregt werden.

**Wissenschaftliche Erfahrung**

2014–heute	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am ZSW Baden-Württemberg, Ulm, Abteilung ECA-Systemtechnik (Leitung: Prof. Dr.-Ing. Michael Danzer)  Lehre: <ul style="list-style-type: none"><li>• 2016/2017 – Vorlesung <i>Battery Systems Engineering</i> als Teil des Programms <i>Energy Science and Technology</i> der Universität Ulm</li><li>• 2014/2015 – Übung <i>Battery Systems Engineering</i></li></ul>
------------	--

## A.6 Publikationsliste

### Wissenschaftliche Artikel & Tagungspapiere

- [1] M. Bauer, B. Rieger, S. Schindler, P. Keil, M. Wachtler, M. A. Danzer, A. Jossen (2017). Multi-phase formation induced by kinetic limitations in graphite-based lithium-ion cells: Analyzing the effects on dilation and voltage response. *Journal of Energy Storage*, 10C, 1–10. <http://doi.org/10.1016/j.est.2016.11.006>
- [2] M. Bauer, M. Wachtler, H. Stöwe, J. V. Persson, M. A. Danzer (2016). Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 317, 93–102. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.078>
- [3] S. Schindler, M. Bauer, M. Petzl, M. A. Danzer (2016). Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 304, 170–180. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.044>
- [4] M. Bauer, C. Guenther, M. Kasper, M. Petzl, M. A. Danzer (2015), Discrimination of Degradation Processes in Lithium-Ion Cells Based on the Sensitivity of Aging Indicators towards Capacity Loss, *Journal of Power Sources*, 283, 494–504 <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.130>
- [5] M. Petzl, M. Bauer, M. A. Danzer, Elektrochemische Methoden zur zerstörungsfreien Charakterisierung von Lithium-Plating an Vollzellen, Tagungsband zum Symposium Elektrochemische Methoden in der Batterieforschung - Gut gemacht. Aber richtig interpretiert?, 2014, ISBN 978-3-8396-0822-7
- [6] M. Bauer, M. Petzl, J. V. Persson, M. Wachtler, M. A. Danzer, Alterungsanalyse von Lithium-Ionen-Zellen mittels differentieller Spannungsanalyse und Dilatometrie, Tagungsband zum Symposium Elektrochemische Methoden in der Batterieforschung - Gut gemacht. Aber richtig interpretiert?, 2014, ISBN 978-3-8396-0822-7
- [7] M. A. Eberspächer, M. Bauer, T. F. Eibert (2011). Design and analysis of an isotropic two-dimensional planar Composite Right/Left-Handed waveguide structure. *Advances in Radio Science*, 9(1), 73–78. <http://doi.org/10.5194/ars-9-73-2011>

**Poster**

- [8] Marius Bauer, Joachim Szaunig, Michael A. Danzer, Analyzing heat generation and heat transfer in lithium-ion cells by means of thermal impedance spectroscopy, 15th Ulm Electrochemical Talks (UECT), 2016, Ulm, Germany
- [9] Clemens Guenther, Simon Schwarz, Marius Bauer, Michael Taumann and Michael A. Danzer, Residual value and Total Costs of Ownership of electric vehicle batteries, 15th Ulm Electrochemical Talks (UECT), 2016, Ulm, Germany
- [10] Clemens Guenther, Ute Golla-Schindler, Sandra Behn, Andreas Breninek, Marius Bauer, Daria Zeibig, Philipp Bach, Timo Bernthaler, Volker Knoblauch, Gerhard Schneider and Michael A. Danzer, Aging of Traction Batteries in Vehicle-to-Grid Applications: Case Study and Post Mortem Analysis, 15th Ulm Electrochemical Talks (UECT), 2016, Ulm, Germany
- [11] Marius Bauer, Mario Wachtler, Michael A. Danzer, Understanding Dilation and Dilation Relaxation Phenomena in Graphite-Based Lithium-Ion Cells, 8th International Symposium “Advanced Battery Power”, April 2016, Münster, Germany
- [12] Clemens Guenther, Marius Bauer, Michael A. Danzer, Aging of Traction Batteries in Vehicle-to-Grid Applications I: Private Passenger Cars Used for Commuting, 7th International Symposium “Advanced Battery Power – Automotive and Energy Supply Solutions”, April 2015, Aachen, Germany
- [13] Marius Bauer, Clemens Guenther, Michael A. Danzer, Aging of Traction Batteries in Vehicle-to-Grid Applications II: Light Commercial Vehicles Used for Home Delivery Services, 7th International Symposium “Advanced Battery Power – Automotive and Energy Supply Solutions”, April 2015, Aachen, Germany
- [14] Michael A. Danzer, Marius Bauer, Clemens Guenther: Aging of Traction Batteries in Vehicle-to-Grid Applications – Passenger Cars and Light-duty Commercial Vehicles, 7th Indo-German Frontiers of Engineering Symposium, February 19–22, 2015, Agra, India
- [15] Clemens Günther, Marius Bauer, Michael A. Danzer, Aging of Lithium-Ion Batteries in Vehicle-to-Grid Applications, 14th Ulm Electrochemical Talks (UECT), 2014, Ulm, Germany
- [16] Marius Bauer, Clemens Günther, Michael A. Danzer, Sensitivity of Battery Aging Indicators to Different Degradation Processes in Lithium-Ion Cells, 14th Ulm Electrochemical Talks (UECT), 2014, Ulm, Germany

**Vorträge**

- [17] Marius Bauer, Stefan Schindler, Hansley Cheetamun, Michael A. Danzer, Design of optimized current profiles for fast charging of lithium-ion batteries, 9th International Symposium “Advanced Battery Power – Automotive and Energy Supply Solutions“, March 2017, Aachen, Germany
- [18] Michael A. Danzer, Marius Bauer, Mathias Petzl, Stefan Schindler, Modeling of Lithium-Ion Battery Aging from a Systems Perspective, 15th Ulm Electrochemical Talks (UECT), 2016, Ulm, Germany
- [19] Marius Bauer, Bernhard Rieger, Stefan Schindler, Christian v. Lüders, Mario Wachtler, Michael. A. Danzer, Andreas Jossen, Understanding Dilation and Dilation Relaxation Behavior of Graphite-Based Lithium-Ion Cells, Alterungsworkshop EES, 2016 München, Germany
- [20] Marius Bauer, Mario Wachtler, Michael A. Danzer, Understanding Dilation and Dilation Relaxation Behavior of Graphite-Based Lithium-Ion Cells, German Israeli Battery School, 2016, München, Germany
- [21] Michael A. Danzer, Marius Bauer, Stefan Schindler, Mathias Petzl, Detection and Characterization of Lithium Plating in Commercial Cells, AABC Europe 2016, Mainz, Germany
- [22] Mathias Petzl, Marius Bauer, Michael A. Danzer, Elektrochemische Methoden zur zerstörungsfreien Charakterisierung von Lithium-Plating an Vollzellen, Tagungsband zum Symposium Elektrochemische Methoden in der Batterieforschung - Gut gemacht. Aber richtig interpretiert?, IKTS, 2014, Dresden, Germany
- [23] Marius Bauer, Mathias Petzl, Jon Persson, Mario Wachtler, Michael A. Danzer, Alterungsanalyse von Lithium-Ionen-Zellen mittels differentieller Spannungsanalyse und Dilatometrie, IKTS, 2014, Dresden, Germany