

Technische Universität München

TUM School of Engineering and Design

**Beschleunigte Alterungscharakterisierung von
Lithium-Ionen-Zellen in der Fahrzeuganwendung**

Tanja Lisa Maria Gewalt, M. Sc.

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Ingenieurwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Prof. Dr.-Ing. Michael Zäh

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Markus Lienkamp

2. Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen

Die Dissertation wurde am 26.03.2021 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die TUM School of Engineering and Design am 03.09.2021 angenommen.

Danksagung

Diese Dissertation entstand während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik an der Technischen Universität München im Rahmen eines Projekts mit der Fritz Dräxlmaier GmbH & Co. KG. in den Jahren 2017 bis 2020.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Markus Lienkamp für die Betreuung meiner Arbeit und für den kontinuierlichen fachlichen und konzeptionellen Rat. Darüber hinaus danke ich Ihnen ganz besonders für den Rückhalt während dieser Zeit, das entgegengebrachte Vertrauen und die inspirierende Atmosphäre, die auch durch Ihr Zutun am Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik herrscht. Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens. Bei Prof. Dr.-Ing. Michael Zäh bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein großer Dank gebührt den Kollegen, insbesondere Alexander Hahn, Dirk Lehmkuhl, Johannes Kollmer und Stefan Müller, der Fritz Dräxlmaier GmbH & Co. KG. für den wertvollen fachlichen Austausch und die langjährige Unterstützung bei der Entstehung dieser Arbeit.

Vielen Dank auch an das Zentrum für Energie und Information der Munich School of Engineering (MSE) unter Prof. Dr. Thomas Hamacher für die Bereitstellung der Laborausstattung und insbesondere an Johannes Sturm für die Durchführung der Halbzellenherstellung sowie die Durchführung von Halbzellenmessungen als Grundlage der DVA.

Allen Kollegen am FTM danke ich für die anspruchsvollen, erfahrungsreichen und wunderbaren Jahre — für EASy Zeiten, geknüpft Seilschaften und Auftakten zu tollen Freundschaften! Den Kolleginnen und Kollegen des Sekretariats, der Verwaltung sowie der Elektronik- und Mechanikwerkstatt danke ich insbesondere für die immerwährende Bereicherung des Lebens am FTM. Ein großer Dank gilt auch den Studenten, die ich während meiner Zeit am Lehrstuhl betreuen durfte und die durch ihren Einsatz so wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen großartigen Korrekturlesern Eva, Nina, Svenja, Leo, Matthias, Niko und Thomas danke ich für ihre Ausdauer und die wertvollen Anregungen, die diese Arbeit haben gedeihen lassen.

Meinen Eltern danke ich von ganzem Herzen – für eure bedingungslose Unterstützung, eure fortwährenden Ermutigungen und euer Mitfühlen.

Freising, im März 2021

Tanja Gewalt

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Formelzeichen	VII
1 Einleitung	1
1.1 Beschleunigte Alterungscharakterisierung zur Zellauswahl	1
1.2 Zielsetzung und Struktur der Arbeit	3
1.3 Abgrenzung der Arbeit	4
2 Grundlagen zur Li-Ionen-Zelle	5
2.1 Funktionsprinzip und Betrieb	5
2.2 Alterung	7
2.2.1 Stressfaktoren	9
2.2.2 Alterungsmechanismen und -moden	10
2.2.3 Alterungseffekte	13
2.2.4 Reversible Alterung	13
2.3 Silizium-dotierte Anoden als Entwicklungstrend	13
3 Stand der Wissenschaft	15
3.1 Alterungscharakterisierung von Li-Ionen-Zellen	15
3.1.1 Zielsetzung der Alterungscharakterisierung	15
3.1.2 Testmethoden der Alterungscharakterisierung.....	16
3.1.3 Einfluss der Belastungsdynamik auf die Alterung.....	19
3.2 Beschleunigung der Alterung von Li-Ionen-Zellen	20
3.2.1 Zielsetzung der Beschleunigung	20
3.2.2 Testmethoden zur Beschleunigung der Alterung	20
3.3 Beschleunigte Alterungscharakterisierung in der Fahrzeuganwendung	22
3.3.1 Zielsetzung	22
3.3.2 Belastungen in der Fahrzeuganwendung.....	23
3.4 Literaturüberblick zur beschleunigten Alterungscharakterisierung	28
3.5 Kritik am Stand der Wissenschaft	30
3.6 Forschungsfragen und -ziele	31

4	Vorgehen	33
4.1	Versuchsreihen zur beschleunigten Alterung	34
4.1.1	Beschleunigte kalendarische Alterung	35
4.1.2	Beschleunigte zyklische Alterung bei variierenden Ladebedingungen	35
4.1.3	Beschleunigte zyklische Alterung bei variierenden Entladebedingungen	35
4.1.4	Beschleunigte zyklische Alterung unter Lastdynamiken	36
4.1.5	Gesamtmethodik zur beschleunigten Alterung	36
4.1.6	Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung	37
4.2	Vorgehen zur Bewertung der Versuchsreihen	38
4.3	Verwendete Zelltypen	38
4.4	Verwendete Versuchs- und Messmethoden	40
4.4.1	Aktivierungszyklisierung	40
4.4.2	Kapazitätsbestimmung	40
4.4.3	Widerstandsbestimmung	41
4.4.4	Differentielle Spannungsanalyse	42
4.4.5	Stripping-Potential-Analyse	49
4.5	Verwendete Messtechnik	50
5	Durchführung und Evaluierung der Versuchsreihen	51
5.1	Beschleunigte kalendarische Alterung	51
5.1.1	Versuchsbeschreibung	51
5.1.2	Ergebnisse und Diskussion	52
5.1.3	Fazit zur Versuchsreihe	56
5.2	Beschleunigte zyklische Alterung bei variierenden Ladebedingungen	58
5.2.1	Versuchsbeschreibung	58
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion	59
5.2.3	Fazit zur Versuchsreihe	63
5.3	Beschleunigte zyklische Alterung bei variierenden Entladebedingungen	65
5.3.1	Versuchsbeschreibung	65
5.3.2	Ergebnisse und Diskussion	66
5.3.3	Fazit zur Versuchsreihe	71
5.4	Beschleunigte zyklische Alterung unter Lastdynamiken	73
5.4.1	Generierung eines dynamischen Referenzzyklus	73
5.4.2	Versuchsbeschreibung	76
5.4.3	Ergebnisse und Diskussion	77

5.4.4	Fazit zur Versuchsreihe	80
5.5	Gesamtmethodik zur beschleunigten Alterung	81
5.5.1	Kombination von Beschleunigungspotentialen.....	81
5.5.2	Versuchsbeschreibung	83
5.5.3	Ergebnisse und Diskussion	83
5.5.4	Fazit zur Versuchsreihe	86
5.6	Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung	88
5.6.1	Versuchsbeschreibung	88
5.6.2	Ergebnisse und Diskussion	89
5.6.3	Fazit zur Versuchsreihe	92
6	Zusammenfassung und Ausblick	93
6.1	Beantwortung der Forschungsfragen.....	93
6.2	Zusammenfassung und Diskussion des Vorgehens	97
6.3	Industrielle Verwertbarkeit	97
6.4	Zukünftiger Forschungsbedarf	98
	Abbildungsverzeichnis.....	i
	Tabellenverzeichnis	vii
	Literaturverzeichnis	ix
	Vorveröffentlichungsliste	xxix
	Betreute Studienarbeiten.....	xxxix
	Anhang	xxxiii

Abkürzungsverzeichnis

AF	Accelerating Factor (dt. Beschleunigungsfaktor)
ARZ	Dynamischer Referenzzyklus
BMS	Batteriemanagementsystem
BTMS	Batteriethermomanagementsystem
C	Graphitanode
CAN	Controller Area Network
CC	Constant Current (dt. Konstantstrom)
CCCV	Constant Current Constant Voltage (dt. Konstantstrom-Konstantspannung)
CID	Current Interrupt Device
CU	Check-Up-Messung
CV	Constant Voltage (dt. Konstantspannung)
DOE	Design of Experiments (dt. Statistische Versuchsplanung)
DRZ	Dynamischer Referenzzyklus
DVA	Differential Voltage Analysis (dt. Differentielle Spannungsanalyse)
EFC	Equivalent Full Cycles (dt. Äquivalente Vollzyklen)
EOL	End of Life (dt. Ende der Nutzungsdauer)
FTM	Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik der Technischen Universität München
IEC	International Electrotechnical Commission
LAM _A	Loss of Active Anode Material (dt. Verlust an aktivem Anodenmaterial)
LAM _C	Loss of Active Cathode Material (dt. Verlust an aktivem Kathodenmaterial)
LCO	Lithium-Kobalt-Oxid
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
LLI	Loss of Lithium Inventory (dt. Verlust an zyklisierbaren Lithium-Ionen)
LMO	Lithium-Mangan-Oxid
NCA	Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt
OCV	Open Circuit Voltage (dt. Ruhespannung der Lithium-Ionen-Zelle)
SEI	Solid Electrolyte Interphase (dt. Festkörper-Elektrolyt-Grenzfläche an Anode)
SiC	Silizium-dotierte Graphitanode
SOC	State of Charge (dt. Ruhespannung der Lithium-Ionen-Zelle)
SPA	Stripping-Potential-Analyse
SPI	Solid Permeable Interphase (dt. Festkörper-Elektrolyt-Grenzfläche an Kathode)
SRZ	Dynamischer Referenzzyklus
VDA	Verband der Automobilindustrie
WLTP	Worldwide Harmonized Light-Duty Vehicle Test Procedure

Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
$AF_{\Delta C}$	–	Beschleunigungsfaktor bezüglich Kapazitätsänderung
$AF_{\Delta R}$	–	Beschleunigungsfaktor bezüglich Widerstandsänderung
b	m	Breite
C	Ah	Zellkapazität
C_B	Ah	Charakteristische Kapazität
C_C	Ah	Charakteristische Kapazität
$C_{C,1}$	Ah	Charakteristische Kapazität
$C_{C,2}$	Ah	Charakteristische Kapazität
$C_{C,3}$	Ah	Charakteristische Kapazität
C_{nenn}	Ah	Nennkapazität
C_{nom}	Ah	Nominelle Kapazität
C_{NCA}	Ah	Charakteristische Kapazität
$C_{\text{NCA},1}$	Ah	Charakteristische Kapazität
$C_{\text{NCA},2}$	Ah	Charakteristische Kapazität
C_{SiC}	Ah	Charakteristische Kapazität
ΔC	Ah/Ah	Alterungseffekt Kapazitätsänderung
ΔC_{acc}	Ah/Ah	Alterungseffekt Kapazitätsänderung im beschleunigten Fall
ΔC_{ref}	Ah/Ah	Alterungseffekt Kapazitätsänderung im unbeschleunigten Referenzfall
ΔDOD	%	Lade-/Entladetiefe bei Zyklisierung
ΔDOD_{μ}	%	Mikrozyklen bei Zyklisierung
d	m	Dicke
E_A	$\text{kg m}^2/(\text{s}^2 \text{ mol})$	Aktivierungsenergie
I	A/Ah	Stromrate
I	A	Stromstärke
I_{CC}	A/Ah	Stromrate in einer Konstantstromphase

$I_{CV, cut}$	A/Ah	Abbruchstromrate in einer Konstantspannungsphase
$I_{max, cha}$	A/Ah	Maximal zulässige Stromrate in Laderichtung
$I_{max, dis}$	A/Ah	Maximal zulässige Stromrate in Entladerichtung
IQR	–	Interquartilsabstand, wertmäßiger Abstand zwischen den 25 % und 75 % Quartilen
k	–	Reaktionsgeschwindigkeit
k_0	–	Konstante
l	m	Länge
m	kg	Masse
$max_{\Delta T}$	K	Maximale Temperaturdifferenz
M	–	Mittelwert einer Datenmenge
$M_{\Delta T}$	K	Mittlere Temperaturdifferenz
φ	V	Elektrodenpotential
φ_{Anode}	V	Elektrodenpotential der Anode
$\varphi_{Kathode}$	V	Elektrodenpotential der Kathode
n	–	Anzahl an Datensätzen in einer Menge
U	V	Zellspannung
U_{CV}	V	Zellspannung in einer Konstantspannungsphase
U_{Diff}	V	Überspannung durch Diffusion
U_{LD}	V	Überspannung durch Ladungsdurchtritt und Doppelschichtkapazität
U_{max}	V	Ladegrenze
U_{min}	V	Entladegrenze
U_{nom}	V	Nominelle Spannung
U_{OCV}	V	Ruhespannung
U_{Ohm}	V	Ohmsche Überspannung
U_{GS}	V	Überspannung durch Grenzschichten an den Elektroden
p	–	Signifikanzwert
Q	Ah	Ladungsdurchsatz, Basisfaktor der zyklischen Alterung
Q_0	Ah	Referenzkapazität
Q_{Zyklus}	Ah	Ladungsdurchsatz eines Fahrzyklus
R	Ω	Zellwiderstand
R	$kg\ m^2/(s^2\ mol\ K)$	Allgemeine Gaskonstante
ΔR	$m\Omega/m\Omega$	Alterungseffekt Widerstandsänderung

ΔR_{acc}	m Ω /m Ω	Alterungseffekt Widerstandsänderung im beschleunigten Fall
ΔR_{ref}	m Ω /m Ω	Alterungseffekt Widerstandsänderung im unbeschleunigten Referenzfall
s	–	Standardabweichung in einer Datenmenge
SOC	%	Ladezustand
\bar{SOC}	%	Mittlerer Ladezustand bei Zyklisierung
t	d	Zeit, Basisfaktor der kalendarischen Alterung
t_{Zyklus}	h	Dauer eines Fahrzyklus
T	°C	Temperatur
ΔT	K	Temperaturdifferenz
x	–	Lithiierungsgrad
x_{max}	–	Maximalwert in einer Datenmenge
x_{med}	–	Medianwert in einer Datenmenge
x_{min}	–	Minimalwert in einer Datenmenge
$x_{\text{max}} - x_{\text{min}}$	–	Spannweite einer Datenmenge

1 Einleitung

In der Elektromobilität haben sich Lithium-Ionen-Zellen bis dato als Speichertechnologie durchgesetzt [1, S. 6]. Ihre gute Eignung für diese Anwendung begründet sich durch hohe Leistungs- und Energiedichten [2, S. 70] sowie durch die fortgeschrittene Technologiereife infolge des Einsatzes in der Konsumerelektronik seit den 1990er Jahren [1, S. 8]. Zukünftig wird sich diese Technologie für ihren Einsatz in der Fahrzeuganwendung, im Vergleich zu konkurrierenden Technologien wie der Brennstoffzelle, weiter behaupten müssen. Dazu sind neben ökonomischen und ökologischen Herausforderungen auch technologische zu adressieren [3, S. 4].

1.1 Beschleunigte Alterungscharakterisierung zur Zellauswahl

Eine besondere technologische Herausforderung stellt die Alterung der Lithium-Ionen-Zelle während ihrer Nutzung dar. Sie verursacht eine Degradation und nachteilige Veränderung der Zellcharakteristika im Vergleich zum initialen, fabrikneuen Zustand [5, S. 141]. Trotz Weiterentwicklungen auf Material- und Zellebene gilt die Alterung von Lithium-Ionen-Zellen bislang als unvermeidlich und begrenzt deren Nutzungsdauer [6, S. 359]. Die Effekte der Zellalterung – Kapazitätsabnahme und Widerstandszunahme – bedeuten für den Nutzer des Elektrofahrzeugs eine stetige Verringerung der verfügbaren Reichweite und Leistung [7, S. 32]. Dadurch kann eine Kaufzurückhaltung verstärkt werden, die durch die allgemein geringeren Reichweiten von Elektrofahrzeugen bei gleichzeitig höheren Anschaffungskosten im Vergleich zu verbrennungsmotorischen Fahrzeugen besteht [3, S. 18]. Um dieser Zurückhaltung entgegenzuwirken und Vertrauen zu schaffen, geben Fahrzeughersteller Garantiezusagen zur Batterielebensdauer. Tabelle 1.1 zeigt eine Übersicht dieser Herstellergarantien, wobei exemplarisch die zehn

Tabelle 1.1: Garantiezusagen der Fahrzeughersteller zur Batterielebensdauer. Auszug aus [4].

Hersteller	Fahrzeugmodell	Garantie (Monate)	Garantie (Laufleistung)	Garantierte Restkapazität
Tesla	Model 3	96	160 000 km	70 %
Renault	Zoe	96	160 000 km	66 %
Nissan	Leaf	96	160 000 km	-
BMW	i3	96	100 000 km	70 %
VW	e-Golf	96	160 000 km	70 %
Hyundai	Kona	96	200 000 km	-
Audi	e-tron	96	160 000 km	-
Jaguar	I-Pace	96	160 000 km	70 %
Kia	Niro	84	150 000 km	65 %
smart	fortwo	96	100 000 km	-

Fahrzeugmodelle mit den höchsten Verkaufszahlen in Europa im Jahr 2019 (Stand Oktober 2019) aufgelistet und entsprechend angeordnet sind [8]. Die Mehrheit der Fahrzeughersteller garantieren eine Batterielevensdauer von 96 Monaten oder 160 000 km Laufleistung. Zum Teil ist dazu das Ende des Batterielevens durch das Erreichen einer Restkapazität in Relation zur initial verfügbaren Batteriekapazität spezifiziert.

In Gegenüberstellung zu den vertraglichen Garantiezusagen zeigt Abbildung 1.1 die reale Entwicklung der Batteriekapazitäten in den Fahrzeugmodellen Model S, 3 und X des Herstellers Tesla. Die abgebildeten Realdaten entstammen dem Crowdsourcing-Projekt „Tesla Battery Survey“ [9], in dem Fahrzeugnutzer aus den Regionen Europa und Nordamerika eigenverantwortlich und freiwillig Angaben zu ihren Fahrzeugen hinterlegen. Die angegebenen Kapazitätswerte werden vom Nutzer nach einer vollständigen Ladung des Fahrzeugs im Bordcomputer abgelesen. Die Realdaten zeigen bei mehr als 1500 Datenpunkten eine Alterungsrate als mittleren Trend der Kapazitätsabnahme mit der die Garantieangaben zu den verschiedenen Fahrzeugmodellen eingehalten werden. Die Alterungsrate ist als Indikator für die Eignung des ausgewählten Zelltyps in Anbetracht der anwendungsspezifischen, alterungsrelevanten Belastungen zu betrachten. Als mögliche Alternativen zur realen Entwicklung der Batteriekapazitäten sind in Abbildung 1.1 die hypothetischen Trendlinien A und B eingezeichnet. Sie stellen hypothetische Szenarien mit höheren Alterungsraten (Trendlinie A) und frühzeitigem Zellversagen (Trendlinie B) dar. Diese Szenarien treten ein, wenn die anwendungsspezifischen Belastungen den Alterungsprozess im ausgewählten Zelltyp beschleunigen. Das reale Eintreten solcher hypothetischer Szenarien belegen Veröffentlichungen zu Fahrzeugdaten während der Feldnutzung [10] sowie zu experimentellen Versuchsdaten [11, 12]. Vertrauensverluste bei den Kunden und immense Kosten aufseiten der Hersteller durch das Verletzen von Garantiezusagen sind potentielle Folgen dieser Szenarien [13, S. 51].

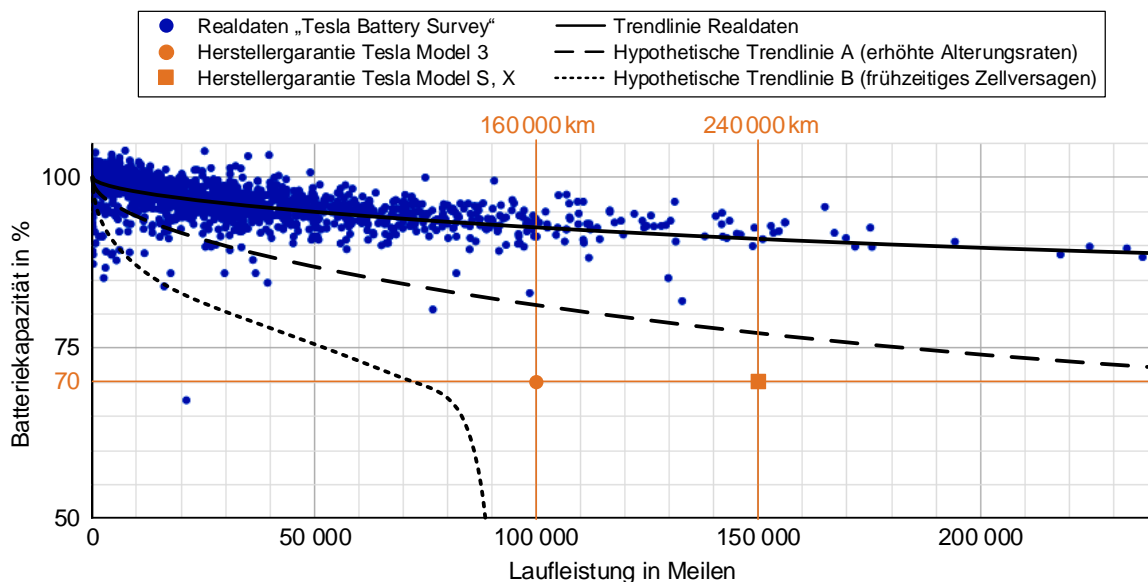


Abbildung 1.1: Nutzerdaten des Crowdsourcing-Projekts „Tesla Battery Survey“ zur realen Abnahme der Batteriekapazität in den Fahrzeugmodellen Model S, 3 und X zum 02.01.2020 [9] in Relation zu den modellabhängigen Garantiezusagen [4].

Das Eintreten solcher Szenarien und insbesondere der entsprechenden Folgen ist für die Marktetablierung der Elektromobilität zu vermeiden. Dazu muss im Rahmen der Auslegung von Traktionsbatterien ein performanter Zelltyp in Anbetracht der anwendungsspezifischen Belastungen ausgewählt werden [14, S. 83 ff.]. Für diese Auswahl muss zu Beginn der Auslegungsphase

eine Alterungscharakterisierung der potentiellen Zelltypen durchgeführt werden, in der die zu erwartenden Alterungseffekte in der späteren Anwendung vorab quantifiziert werden. Auf dieser Basis kann der optimale Zelltyp fundiert ausgewählt werden.

Da die Auslegungsphase naturgemäß zeitlich vor der Nutzungsphase liegt, sind Felddaten zur Beurteilung der Zellauswahl zumeist nicht vorhanden. Zur Alterungscharakterisierung potentieller Zelltypen vor der Nutzungsphase werden im Rahmen dieser Arbeit experimentelle Methoden verfolgt. Diese Eingrenzung gründet auf dem Leitgedanken nach Aronson et al. [15]: „Experiments are the best method for finding out whether one thing really causes another.“

In Anbetracht der entstehenden Kosten durch lange Entwicklungszeiten, die selbstredend zu vermeiden sind, ist die experimentelle Alterungscharakterisierung für die Auslegungsphase von Elektrofahrzeugen zu beschleunigen. Dementsprechend muss die reale Alterung, die sich in der Nutzung über mehrere Jahre erstrecken wird, in der Entwicklung in möglichst kurzer Zeit abgebildet werden [16, S. 388].

1.2 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Vor dem Hintergrund dieser Motivation lässt sich die grundlegende Fragestellung für die vorliegende Arbeit wie folgt formulieren:

Wie muss eine experimentelle, beschleunigte Alterungscharakterisierung gestaltet werden, um einen geeigneten Zelltyp in Anbetracht der zu erwartenden Zellalterung in der Fahrzeuganwendung effizient auswählen zu können?

Die wesentliche Herausforderung bei der Beantwortung dieser Frage liegt in der zeitlichen Raffung des langfristigen realen Alterungsprozesses, ohne dessen charakteristischen Verlauf zu verändern. In diesem Zusammenhang müssen die tatsächlich alterungsrelevanten Belastungen der Fahrzeuganwendung durch das experimentelle Versuchsdesign bei einer beschleunigten Alterungscharakterisierung abgebildet werden. Damit können verlässliche Aussagen über die Alterungscharakteristik der zur Auswahl stehenden Zelltypen in der frühen Auslegungsphase getroffen werden. Entsprechend dieser Zielsetzung ist die vorliegende Arbeit in die folgenden Kapitel strukturiert:

Das Verständnis für die Funktionsweise der Lithium-Ionen-Zelle und insbesondere für den Prozess der Alterung bildet die Grundlage zu dieser Arbeit. Der Prozess der Alterung, bestehend aus der Wirkungskette von Ursachen, Mechanismen, Moden und Effekten der Alterung, muss bei der beschleunigten Alterungscharakterisierung berücksichtigt werden. Durch die Konsistenz des Alterungsprozesses zwischen dem realen, unbeschleunigten und dem beschleunigten Fall werden valide Aussagen zur langfristigen Alterungscharakteristik des Zelltyps darin ermöglicht. Weitere Erläuterungen zu diesen Zusammenhängen beinhaltet Kapitel 2.

In Kapitel 3 wird ein Überblick zum Stand der Wissenschaft der Alterungscharakterisierung, der Beschleunigung dieser sowie die Bedeutung der beschleunigten Alterungscharakterisierung speziell für die Fahrzeuganwendung gegeben. Zur Spezifizierung dieses Anwendungsfalls werden in diesem Kapitel die typischen Belastungen in der Fahrzeuganwendung, konkret in den Betriebsmodi Fahren, Laden und Parken, anhand von Literatur und verfügbaren Realdaten quantifiziert. Nach der Vorstellung und Zusammenfassung des Stands der Wissenschaft wird zum Ende des Kapitel eine Kritik daran formuliert und die eingangs formulierte grundlegende Fragestellung mit Forschungsfragen und -ziele detailliert.

In Kapitel 4 wird darauf aufbauend ein systematisches Vorgehen für diese Arbeit abgeleitet und beschrieben. Verschiedene experimentelle Versuchsreihen zur Evaluierung von Beschleunigungspotentialen werden einzeln sowie in ihrem Zusammenhang erläutert und ein Vorgehen zur vergleichenden Bewertung der Versuchsergebnisse vorgestellt. Im Weiteren werden die verwendeten Zelltypen, Messmethoden und die verwendete Messtechnik in dieser Arbeit spezifiziert.

Die Durchführung, Auswertung und Diskussion der einzelnen Versuchsreihen wird in Kapitel 5 dargelegt. Zur Evaluierung der jeweils untersuchten Beschleunigungspotentiale wird die erzielte Beschleunigung der Alterungseffekte sowie die Konsistenz der dazu führenden Alterungsmechanismen und -moden getrennt voneinander bewertet. So kann zu jeder Versuchsreihe ein abschließendes, differenziertes Fazit gezogen werden.

Die so erzielten Erkenntnisse zu den formulierten Forschungsfragen, deren industrielle Verwertbarkeit sowie zukünftiger Forschungsbedarf wird in Kapitel 6 zusammengefasst und bildet den Abschluss dieser Arbeit.

1.3 Abgrenzung der Arbeit

In dieser Arbeit wird der initiale Schritt der Zelltypauswahl im iterativen Auslegungsprozess von Batteriesystemen für Elektrofahrzeuge adressiert. Dazu wird die beschleunigte Alterungscharakterisierung einzelner Lithium-Ionen-Zellen durchgeführt und evaluiert. Eine Alterungscharakterisierung des gesamten Batteriesystems, das in den Folgeschritten des Auslegungsprozesses entsteht und bei dessen Charakterisierung spezifische Aspekte durch die Serien- und Parallelschaltung mehrerer Lithium-Ionen-Zellen berücksichtigt werden müssen [14, S. 129 ff.], wird in dieser Arbeit nicht adressiert.

Die Potentiale zur Beschleunigung der Alterungscharakterisierung werden neben der erzielten Verstärkung auftretender Alterungseffekte auch bezüglich deren Auswirkung auf Mechanismenebene evaluiert. Zur Bewertung der Alterungsmechanismen und -moden werden ausschließlich zerstörungsfreie Messmethoden verwendet, um die Umsetzbarkeit im industriellen Kontext mit großen Stückzahlen zu testender Zellkandidaten sowie unterschiedlich ausgestatteten Prüfständen zu erleichtern. Mit gleicher Motivation werden Messmethoden, die einer Spezialmesstechnik bedürfen, wie die High Precision Coulometry, im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt. Als zerstörungsfreie Mess- und Analysemethoden auf Mechanismenebene werden konkret die Differentielle Spannungsanalyse und die Stripping-Potential-Analyse verwendet. Im Vergleich zu Post-Mortem-Analysemethoden sind damit Aussagen zu den stattfindenden Alterungsmechanismen nur durch die resultierenden Alterungsmoden und somit indirekt möglich. Diese Einschränkung wird in Anbetracht der angesprochenen Zielsetzung toleriert.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Evaluierung der verschiedenen Beschleunigungspotentiale am Zelltyp US18650VC7 des Herstellers Sony (Murata) durchgeführt. Die Übertragbarkeit des Vorgehens auf weitere Zelltypen wird anhand des Zelltyps NCR18650B des Herstellers Panasonic untersucht. Dieser stellt unter gegebenen Lastenheftspezifikationen bezüglich relevanter Zellcharakteristika, wie Zellkapazität und -format, eine potentielle Alternative zum erstgenannten Zelltyp dar. Der Vergleich dieser beiden Zelltypen durch eine experimentelle, beschleunigte Alterungscharakterisierung stellt somit ein realitätsnahes, zu testendes Szenario dar.

2 Grundlagen zur Li-Ionen-Zelle

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen zur Lithium-Ionen-Zelle vorgestellt, die zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Der Fokus liegt daher auf dem Prozess der Alterung, den es für eine beschleunigte Alterungscharakterisierung zu beachten gilt.

2.1 Funktionsprinzip und Betrieb

Die Lithium-Ionen-Zelle ist aus den Bestandteilen Anode und Kathode, jeweils bestehend aus Aktivmaterial und Stromableiter, Separator, Elektrolyt und einem Zellgehäuse aufgebaut. Für detailliertere Erläuterungen zu diesem Aufbau wird auf die Dissertationen von Keil [17], Wandt [18] und Käbitz [19] verwiesen.

Der wesentliche Prozess während des Betriebs einer Lithium-Ionen-Zelle ist die wechselseitige Interkalation von Lithium-Ionen in die Kristallstrukturen der Anode respektive der Kathode [20, S. 14, 18, S. 3]. Im entladenen Zustand sind die zyklisierbaren Lithium-Ionen als metallisches Lithium im Kathodenmaterial eingelagert. Während des Ladevorgangs oxidiert das metallische Lithium an der Kathode zu Lithium-Ionen, die sich im Zellinneren von der Kathode durch den Elektrolyt und den Separator zur Anode bewegen und in die dortige Kristallstruktur interkalieren. Gleichzeitig fließen die an der Kathode freiwerdenden Elektronen aufgrund der isolierenden Wirkung des Separators über die Stromableiter und einen externen Stromkreis zur Anode [20, S. 14, 18, S. 3]. Während des Entladevorgangs findet der beschriebene Vorgang an den Bestandteilen der Lithium-Ionen-Zelle entgegengerichtet statt.

Durch die Interkalation von Lithium-Ionen steigt der Lithiierungsgrad x des jeweiligen Elektrodenmaterials und dementsprechend sinkt das elektrische Elektrodenpotential φ gegenüber Li/Li^+ . Es findet eine phasenhafte Umordnung der Elektrodenstrukturen statt [21, S. 69 ff.], weswegen der Verlauf des Elektrodenpotentials φ über den Lithiierungsgrad x nach der Gibbsschen Phasenregel mehrere Plateaus aufweist [21, S. 73 ff.] und charakteristisch für ein bestimmtes Elektrodenmaterial ist [22–24]. Als Beispiel zeigt Abbildung 2.1 das Potential φ des typischen Anodenmaterials Graphit gegenüber Li/Li^+ , aufgetragen über den Lithiierungsgrad x [23, 25]. Als Ursache für die sich ausbildenden Plateaus im Potentialverlauf sind die Übergänge zwischen den Strukturphasen $Li_{0,25}C_6$, $Li_{0,5}C_6$ und $Li_{1,0}C_6$ von Graphit eingezeichnet.

Der Lithiierungsgrad ist im Weiteren ein Maß für die Stabilität der Elektrodenmaterialien, denn die Kristallstrukturen gewinnen durch die interkalierten Lithium-Ionen an Stabilität. Somit wird der Betriebsbereich der Lithium-Ionen-Zelle, neben dem Stabilitätsfensters des Elektrolyten, auch durch die Grenzen der Lithiierungsgrade der verwendeten Elektrodenmaterialien bestimmt [21, S. 50 ff.]. So wird die Ladegrenze U_{\max} , als obere Betriebsgrenze der Lithium-Ionen-Zelle, durch den minimalen Lithiierungsgrad der Kathode bestimmt. Die Entladegrenze U_{\min} , als untere Betriebsgrenze, wird durch den minimalen Lithiierungsgrad der Anode festgelegt [21,

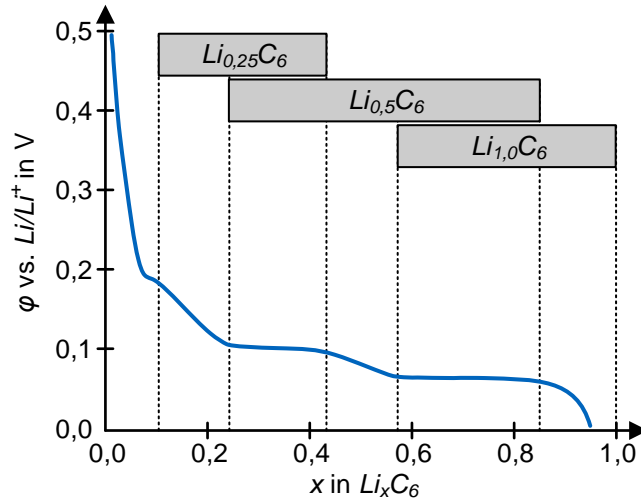


Abbildung 2.1: Potential φ von Graphit gegenüber Li/Li^+ über den Lithierungsgrad x , mit Kennzeichnung der auftretenden Strukturphasen $\text{Li}_{0,25}\text{C}_6$, $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$ und $\text{Li}_{1,0}\text{C}_6$ nach [23].

S. 50 ff.]. Der innerhalb dieser beiden Grenzen befindliche Betriebsbereich der Lithium-Ionen-Zelle wird durch die Potentiale beider Elektroden beschrieben. Nach Gleichung 2.1 kann anhand der Differenz zwischen dem Kathodenpotential φ_{Kathode} und dem Anodenpotential φ_{Anode} die Ruhespannung (engl. open circuit voltage, OCV) U_{OCV} als Betriebskennlinie der Lithium-Ionen-Zelle berechnet werden [26]. Die OCV der (Voll-)Zelle wird folglich durch die Aktivmaterialien der beiden Elektroden charakterisiert [27, 28].

$$U_{\text{OCV}} = \varphi_{\text{Kathode}} - \varphi_{\text{Anode}} \quad (2.1)$$

Im Idealfall erlaubt demnach die extern messbare Zellspannung U einen Rückschluss auf den aktuellen Lithierungsgrad der Elektroden und somit auf den Ladezustand (engl. state of charge, SOC) der Vollzelle. In der Realität treten bei einer Belastung der Zelle mit Strom Überspannungen auf, wodurch die messbare Zellspannung U über (bei einer Strombelastung in Laderichtung) beziehungsweise unter (bei einer Strombelastung in Entladerichtung) des theoretischen, SOC-abhängigen OCV-Wertes liegt [26]. Aufgrund dieser entgegen gerichteter Überspannungseffekte bildet sich eine Hysterese zwischen dem Spannungsverlauf in Lade- und Entladerichtung [29, 30]. Die Überspannungen können entsprechend ihrer Ursache und der jeweiligen Zeitkonstante in vier Kategorien eingeteilt werden: Die bei Strombelastung prompt auftretende Ohmsche Überspannung U_{Ohm} , die innerhalb von Millisekunden und an den Elektrodengrenzschichten auftretende Überspannung U_{GS} , die im Bereich weniger Sekunden und durch Ladungsdurchtritt und Doppelschichtkapazität eintretende Überspannung U_{LD} sowie die nach mehreren Sekunden eintretende Diffusionsüberspannung U_{Diff} [17, 31–33]. Nach Gleichung 2.2 ist die messbare Zellspannung U von der Ruhespannung U_{OCV} um die Summe der Überspannungen verschieden.

$$U = U_{\text{OCV}} + U_{\text{Ohm}} + U_{\text{GS}} + U_{\text{LD}} + U_{\text{Diff}} \quad (2.2)$$

Abbildung 2.2 veranschaulicht die Überspannungen anhand der gemessenen Zellspannung U an zwei Zellkandidaten der Typen US18650VC7 und NCR18650B mit unterschiedlichen, jedoch ähnlichen nominellen Kapazitäten C_{nom} und Zellchemien (Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium,

NCA). Der Alterungszustand der beiden Zellkandidaten unterscheidet sich zum Zeitpunkt der Messung in Hinblick auf unterschiedliche Lagerdauern nach Produktionsdatum, wobei der Zellkandidat des Typs NCR18650B um circa 2 Jahre länger lagerte. Beide Zellkandidaten werden bei gleicher initialer Zelltemperatur (25 °C) und -spannung (3,1 V) mit einer Stromstärke von 2 A für 10 s geladen, anschließend mit einer Stromstärke von -2 A für 10 s entladen. Die sich infolge dieser Stromanregung ergebenden Unterschiede in den Spannungsantworten der beiden Zellkandidaten verdeutlichen, dass die auftretenden Überspannungen – neben einer Abhängigkeit von Temperatur, Zellspannung und Stromstärke – abhängig vom Alterungszustand und der Stromrichtung (Lade- oder Entladerichtung) sind [34].

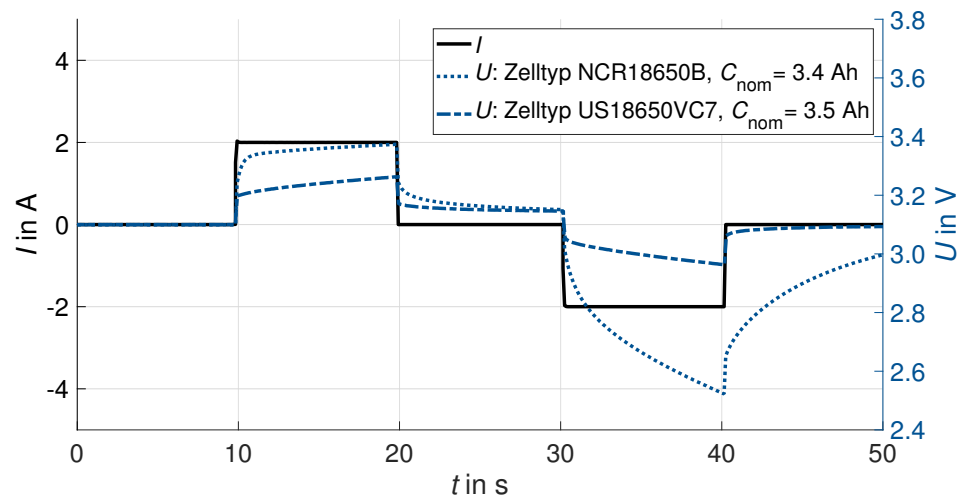


Abbildung 2.2: Spannungsantwort U auf Stromanregung I über die Zeit t von Zellkandidaten unterschiedlicher Typen zur Veranschaulichung auftretender Überspannungen.

Bedingt durch dieses dynamische Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen ergeben sich Aspekte, die im Betrieb und bei der Durchführung von experimentellen Versuchsreihen zu berücksichtigen sind. Im Betrieb, und so zum Beispiel während des Einsatzes im Elektrofahrzeug, gilt es zu berücksichtigen, dass die genannten Überspannungsanteile mit fortschreitender Alterung ebenfalls zunehmen [34]. Dadurch verändert sich die messbare Zellspannung als Antwort auf ein gleichbleibendes Stromprofil bei ansonsten gleichen Bedingungen mit der Alterung. Folglich wird die untere oder obere Spannungsgrenze während Entlade- respektive Ladephasen frühzeitiger erreicht [35]. Als Konsequenz wird die Reduzierung der Reichweite von Elektrofahrzeugen mit fortschreitendem Batteriealter neben der abnehmenden Zellkapazität auch durch die zunehmenden Überspannungen bewirkt. Dynamische Effekte beeinflussen im Weiteren die Messergebnisse bei experimentellen Versuchsreihen. Beispielhaft zu nennen, da relevant im Kontext der Zellalterung, sind die Messgrößen Zellkapazität und -widerstand. Zum Erhalt von reproduzierbaren und vergleichbaren Ergebnissen sind daher die Testroutinen bei der Durchführung von Messungen an der Lithium-Ionen-Zelle konsistent durchzuführen. Die im Rahmen dieser Arbeit festgelegten und verwendeten Testroutinen werden in Abschnitt 4.4 erläutert.

2.2 Alterung

Eine weiteres Charakteristikum von Lithium-Ionen-Zellen ist deren Alterung während der Nutzung. Im Allgemeinen umfasst der Begriff der Zellalterung weitestgehend unvermeidbare, parasitäre Prozesse, die an allen Komponenten der Lithium-Ionen-Zelle stattfinden [36, 37]. Dadurch verändern sich elektrochemische Charakteristika im Vergleich zum initialen, fabrikneuen Zu-

stand [38]. Die Prozesse der Alterung finden im Betrieb begleitend zum Interkalationsprozess statt (zyklische Alterung), wie auch omnipräsent und während der Ruhephasen (kalendarische Alterung) [36, 39, 40]. Für die Gesamalterung der Lithium-Ionen-Zelle wird eine Superpositionsannahme getroffen, wonach die Gesamalterung aus kalendarischen sowie zyklischen Alterungsanteilen besteht [41, 42]. Im Kontext dieser Arbeit wird die Dominanz der zyklischen Alterung angenommen, wenn die Lithium-Ionen-Zelle einer Strombelastung ausgesetzt ist (Betriebsmodi Fahren und Laden) [17, S. 73 ff.]. In Ruhephasen (Betriebsmodus Parken) wird die Dominanz der kalendarischen Alterung angenommen [17, S. 43].

Der Alterungsprozess kann durch eine Wirkungskette nach Abbildung 2.3 schematisiert werden: Alterungsrelevante Stressfaktoren verursachen Alterungsmechanismen, die in unterschiedliche Alterungsmoden zusammengefasst werden können und deren Stattfinden zu wahrnehmbaren Alterungseffekten führt [43, 44]. Der Anfang und das Ende dieser Wirkungskette stellen die Schnittstellen zur Anwendung und zum Nutzer dar: Durch die Betriebs- und Umgebungsbedingungen der Anwendung werden die Stressfaktoren festgelegt, die resultierenden Alterungseffekte beeinflussen die Fähigkeit der Lithium-Ionen-Zelle in dieser Anwendung. Die Darstellung in Abbildung 2.3 verdeutlicht, dass die stattfindenden Alterungsmechanismen, -moden und -effekte innerhalb der Systemgrenze Lithium-Ionen-Zelle stattfinden und daher von außen nicht erkennbar sind. Sie müssen über geeignete Messmethoden direkt (post-mortem) oder indirekt (zerstörungsfrei) festgestellt werden.

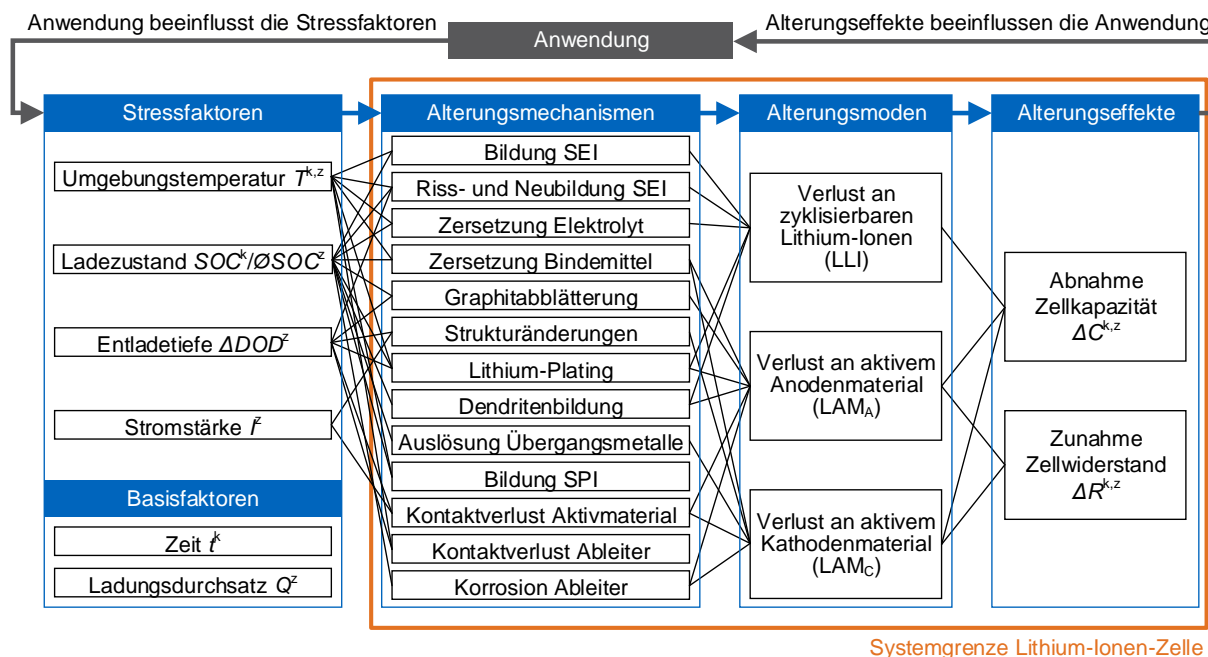


Abbildung 2.3: Wirkungskette der Alterung nach [38–40, 43, 45], mit Stressfaktoren und Alterungseffekten der kalendarischen^k und zyklischen^z Alterung als Schnittstellen zur Anwendung.

In den folgenden Abschnitten wird die Wirkungskette der Alterung unabhängig von der Zellchemie beschrieben. Die exakte Alterungscharakteristik, diesbezüglich die Sensitivität gegenüber den Stressfaktoren sowie das Auftreten spezifischer Alterungsmechanismen und -moden, ist abhängig von der Zellchemie beziehungsweise vom Zelltyp [45, S. 115] und die Fragestellung einer Alterungscharakterisierung.

2.2.1 Stressfaktoren

Die Stressfaktoren als verursachende Faktoren in der Wirkungskette bezeichnen die alterungsrelevanten Umgebungs- und Betriebsbedingungen, unter denen die Lithium-Ionen-Zelle gelagert oder zyklisiert wird [46].

Der kalendarischen Alterung lassen sich die beiden Stressfaktoren Umgebungstemperatur T und Ladezustand SOC sowie die Zeit t als Basisfaktor zuordnen [35, 47]. Ein Basisfaktor stellt eine geeignete physikalische Größe dar, um den Fortschritt des Alterungsprozesses über die Nutzungsdauer hinweg graphisch [48] oder modellhaft [49, 50] zu beschreiben. In dieser Arbeit wird der Basisfaktor t der kalendarischen Alterung in der Einheit d angegeben.

Der Basisfaktor der zyklischen Alterung ist der Ladungsdurchsatz Q in der Einheit Ah. Um einen Bezug zur nominellen Kapazität des verwendeten Zelltyps zu schaffen, wird Q in der Literatur alternativ in äquivalenten Vollzyklen (engl. equivalent full cycles, EFC) angegeben. Ein EFC entspricht dem Ladungsdurchsatz einer vollständigen Ladung und Entladung in Bezug auf die nominelle Kapazität des Zelltyps [50]. Als wesentliche Stressfaktoren der zyklischen Alterung werden in dieser Arbeit die Umgebungstemperatur T (in Äquivalenz zum Stressfaktor der kalendarischen Alterung), die Stromrate I , die Lade-/Entladetiefe ΔDOD sowie der mittlere Ladezustand der Zyklisierung $\varnothing SOC$ betrachtet [51–53]. Bezüglich des Stressfaktors T ist im Kontext der zyklischen Alterung die Wärmegeneration am Widerstand der Lithium-Ionen-Zelle infolge der Strombelastung zu beachten. Dadurch erhöht sich die Zelltemperatur $T(t)$ gegenüber der Umgebungstemperatur T während der Zyklisierung. Entsprechende Diskrepanzen zwischen T und $T(t)$ werden in den Versuchsreihen dieser Arbeit diskutiert. Als regelbarer und konstant haltbarer Parameter wird stets die Umgebungstemperatur als Stressfaktor T angegeben. Bezüglich des Stressfaktors Stromrate I wird in dieser Arbeit die Konvention verwendet, dass Ladeströme durch ein positives Vorzeichen, Entladeströme durch ein negatives Vorzeichen gekennzeichnet sind. Zum Verständnis der Stressfaktoren ΔDOD und $\varnothing SOC$ zeigt Abbildung 2.4 schematisch den Spannungsverlauf einer Lithium-Ionen-Zelle, die mit einem nicht-konstanten, dynamischen Entladestrom belastet wird, wodurch der SOC von 80 % auf 20 % sinkt. Es resultiert ein Wert von 60 % für ΔDOD sowie ein Wert von 50 % für $\varnothing SOC$. Beide Größen werden auch bei fortgeschrittenem Alterungszustand auf die nominelle Kapazität des Zelltyps bezogen. So resultiert eine Zyklisierung mit einem Wert von 60 % für ΔDOD bei einem Zelltyp mit einer beispielhaften nominellen Kapazität von 1 Ah, unabhängig vom aktuellen Alterungszustand, in einen Ladungsdurchsatz von $2 \cdot 0,6 \text{ Ah} = 1,2 \text{ Ah}$ je Zyklus aus Lade- und Entladephase [54].

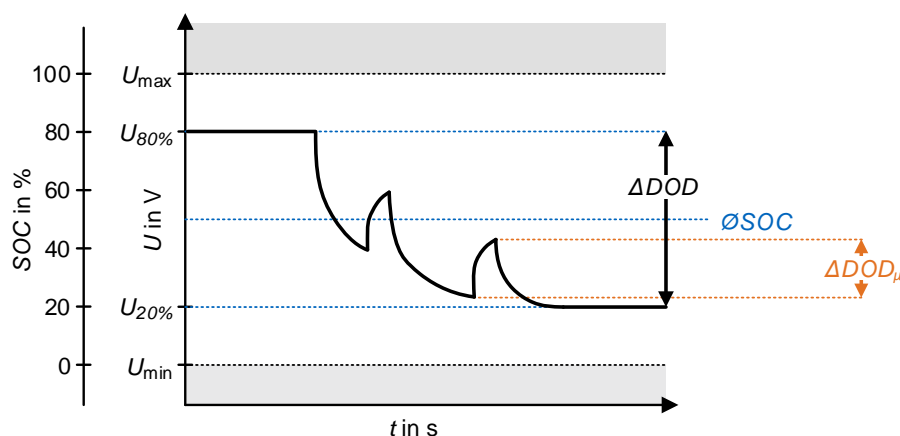


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Stressfaktoren Lade-/Entladetiefe ΔDOD und mittlerer Ladezustand $\varnothing SOC$ sowie der Mikrozyklen ΔDOD_{μ} bei dynamischen Belastungen.

Zusätzlich zur Entladung entsprechend des Wertes für ΔDOD treten im Spannungsverlauf in Abbildung 2.4 Mikrozyklen ΔDOD_{μ} durch variierende Entladestromraten auf [34, 55]. Das Auftreten von Mikrozyklen ΔDOD_{μ} wird in den Versuchsauswertungen dieser Arbeit durch die Einberechnung des daraus resultierenden, zusätzlichen Ladungsdurchsatzes Q berücksichtigt. ΔDOD_{μ} wird allerdings nicht als eigenständiger Stressfaktor betrachtet, sondern als Resultat auftretender Lastdynamiken. Der Einfluss von Lastdynamiken auf die zyklische Alterung wird in Abschnitt 5.4 untersucht.

Auch mechanische Bedingungen [56–59] sowie Betriebsbedingungen außerhalb der Spannungsgrenzen U_{\min} und U_{\max} [60, 61] können die Alterung beeinflussen. Mit der Fokussierung auf den initialen Schritt der Zellauswahl im Auslegungsprozess von Traktionsbatterien werden diese systembedingten Stressfaktoren im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

2.2.2 Alterungsmechanismen und -moden

Die wirkenden Stressfaktoren initiieren das Stattfinden von Alterungsmechanismen, wie in Abbildung 2.3 dargestellt. Als Alterungsmechanismen werden chemische Reaktionen und physikalische Prozesse bezeichnet, die über die Nutzungsdauer hinweg an den einzelnen Komponenten der Lithium-Ionen-Zelle stattfinden [62, S. 12, 63, S. 36]. In Ergänzung zur nachfolgenden Zusammenfassung relevanter Alterungsmechanismen im Rahmen dieser Arbeit wird auf detaillierte Beschreibungen zu bekannten Alterungsmechanismen in Vetter et al. [40], Agubra et al. [64], Barré et al. [39] und Schlasza et al. [65] verwiesen.

Als dominierender Alterungsmechanismus der kalendarischen Alterung ist die Bildung einer passivierenden Festkörper-Elektrolyt-Grenzschicht an der Anodenoberfläche zu nennen, die in der Literatur als SEI (engl. Solid Electrolyte Interphase) bezeichnet wird [38, 66–69]. Die SEI entsteht durch die Reduktion des Elektrolyten und besteht aus den festen Zersetzungsprodukten des Elektrolytsalzes und -lösungsmittels [70, 71]. Gasförmige Zersetzungsprodukte können in der Folge ebenfalls entstehen und zum Anstieg des Zellinnendrucks bis hin zum Ausgasen der Lithium-Ionen-Zelle führen [14, S. 390]. Die SEI-Bildung findet hauptsächlich während des ersten Ladevorgangs nach der Zellproduktion statt und führt aufgrund der Bindung von Lithium-Ionen zu einem initialen, irreversiblen Kapazitätsverlust von bis zu 60 % in Abhängigkeit der Anoden- und Elektrolytbeschaffenheit [72, S. 708, 73, S. 347]. Über die Nutzungsdauer der Zelle, und somit über die nachfolgenden Lade- und Entladezyklen, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der SEI-Bildung ab, kommt aufgrund von Riss- und der folglich Neubildung der SEI aber nie zum Erliegen [40, 71]. Aufgrund ihres passivierenden Charakters ist die SEI-Bildung nicht nur als Alterungsmechanismus, sondern auch als wichtiger Schutzmechanismus zu verstehen: Sie hemmt die fortschreitende Zersetzung des Elektrolyten, verringert die Korrosion der Anode und verhindert die Co-Interkalation von Lösungsmitteln in die Anode [40, 74]. Gleichzeitig ist die SEI für Lithium-Ionen permeabel und hindert die Funktionsweise der Zelle nicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit der SEI-Bildung ist abhängig von den Stressfaktoren T und SOC . Zur empirischen Beschreibung der SOC-Abhängigkeit werden in der Literatur zellspezifisch unterschiedliche funktionale Zusammenhänge angenommen [75]. Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit wird verbreitet eine Arrhenius-Abhängigkeit nach

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.3)$$

angenommen [42, 69, 76–78]. Dabei bezeichnet k die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion in Abhängigkeit der Konstante k_0 , der Temperatur T , der Allgemeinen Gaskonstante R und der mechanismenspezifischen Aktivierungsenergie E_A . Angewendet auf die chemische Reaktion der SEI-Bildung werden die resultierenden Alterungseffekte ΔC und ΔR , wie nachfolgend in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, als Reaktionsgeschwindigkeit k interpretiert, die Konstanten k_0 und E_A werden empirisch aus den Messergebnissen zum jeweiligen Zelltyp bestimmt.

Auch an der Kathode findet eine Deckschichtbildung durch die Zersetzung des Elektrolyten statt. Hier wird die Festkörper-Elektrolyt-Grenzschicht in der Literatur kurz als SPI (engl. Solid Permeable Interphase) bezeichnet [79]. Im Unterschied zur SEI zeichnet sich die SPI durch einen hohen ionischen und elektrischen Widerstand aus [38].

Ein wichtiger zyklischer Alterungsmechanismus ist Lithium-Plating [80, 81], das als parasitärer Prozess zur Interkalation von Lithium-Ionen in die Anodenstruktur, also während des Ladevorgangs, auftreten kann. Dabei reagieren die Lithium-Ionen an der Anode zu metallischem Lithium, das sich an der Oberfläche der Graphitpartikel ablagert [82, 83]. Das Eintreten dieses Alterungsmechanismus kann nach dem Konzentrations- oder dem Potentialkriterium beurteilt werden. Ersteres betrachtet den lokalen Massentransport, zweiteres das lokale Anodenpotential als ausschlaggebendes Eintrittskriterium [84–86]. Für beide Kriterien ist der lokale Charakter zu beachten, wonach Lithium-Plating nicht zwingend homogen auftritt, sondern insbesondere an Orten mit hohen Konzentrations- oder Potentialgradienten: An der Grenzfläche zwischen Anode und Separator [87], am Stromableiter [88] oder an Orten mit hohen mechanischen Spannungen [58]. Auch muss zwischen reversibel und irreversibel auftretendem Lithium-Plating unterschieden werden. Im reversiblen Fall kann das metallische Lithium nach Ablagerung wieder reoxidieren und in die Anode interkalieren. Irreversibles Lithium-Plating tritt auf, wenn das metallische Lithium den elektrischen Kontakt zum Aktivmaterial verliert und nicht reoxidieren kann. Folglich führt irreversibles Lithium-Plating zu einer dauerhaften Abnahme der Zellkapazität durch einen Verlust an zyklisierbaren Lithium-Ionen [40]. Neben der Alterung ist ein sicherheitskritischer Aspekt zu beachten, weil Lithium-Plating zu exothermen Reaktionen („Thermisches Durchgehen“, engl. thermal runaway) sowie zum Dendritenwachstum und in der Folge zu internen Kurzschlüssen führen kann [83]. Das Auftreten von Lithium-Plating wird insbesondere durch die Kombination von tiefen Temperaturen, hohen Ladestromraten und hohen SOC-Werten begünstigt [83].

In Hinblick auf die Eintrittswahrscheinlichkeit der Alterungsmechanismen SEI-Bildung und Lithium-Plating ist die Elektrodenbalancierung ein wichtiger Designaspekt von Lithium-Ionen-Zellen. Die Elektrodenbalancierung bezeichnet das Verhältnis der beiden Elektrodenkapazitäten. Typischerweise wird die Kapazität der Anode größer als die der Kathode gewählt. Diese Wahl macht sich geometrisch durch eine größere Fläche des Anodenwickels bemerkbar [89]. Bei der Festlegung des Kapazitätsverhältnisses sind zwei Aspekte zu berücksichtigen: Eine zu groß gewählte Anodenkapazität kann zu hohen Kapazitätsverlusten im ersten Lade-/Entladezyklus durch die entsprechende SEI-Bildung führen, eine zu geringe Anodenkapazität kann die Auftretswahrscheinlichkeit von Lithium-Plating erhöhen [90].

Als weiterer Alterungsmechanismus der zyklischen Alterung ist die Volumenarbeit in den Aktivmaterialien beider Elektroden zu nennen, die aus der Interkalation resultiert und folglich unweigerlich auftritt. Je höher die Lade-/Entladetiefe ist, desto höher ist die Volumenarbeit je Zyklus, wodurch Folgeeffekte begünstigt werden [64]. Im Aktivmaterial markttypischer Graphitanoden findet während der Lade- und Entladezyklen eine Volumenarbeit von bis zu 10 % statt [5, 45]. Diese kann in der Folge zur Abblätterung der Graphitschichten sowie zu Kontaktverlusten im anodischen Aktivmaterial führen [39, 40]. Die Volumenarbeit in der Kathode ist

typischerweise geringer als in der Anode, führt aber zu Strukturänderungen und Kapazitätsverlusten [5, 40]. Im Weiteren kann die Volumenarbeit in der Kathode die Auslösung der enthaltenen Nickel-, Mangan- oder Kobalt-Ionen zur Folge haben. Diese können zur Anode wandern, sich dort als Metallionen in das anodische Aktivmaterial einlagern und mit der Interkalation von Lithium-Ionen konkurrieren [40, 91]. An beiden Elektroden kann die Volumenarbeit auch zu Kontaktverlusten zwischen dem Aktivmaterial und dem jeweiligem Stromableiter führen. Am freiliegenden Ableitermaterial kann in der Folge Korrosion auftreten [60, 92].

Die genannten Alterungsmechanismen fasst Abbildung 2.5 zusammen. Basierend auf einer Literaturrecherche sind die verschiedenen Alterungsmechanismen qualitativ den Wertebereichen der Stressfaktoren zugeordnet [12, 38–40, 53, 60, 64, 91–96]. Erwartungsgemäß zeigt diese Zusammenfassung, dass eine Nutzung der Lithium-Ionen-Zelle im jeweils mittleren Wertebereich der Stressfaktoren T , I und $SOC/\Delta SOC$ und einem geringen Wert für ΔDOD das Stattfinden von Alterungsmechanismen minimieren kann und vorteilhaft für eine lange Nutzungsdauer der Lithium-Ionen-Zelle ist.

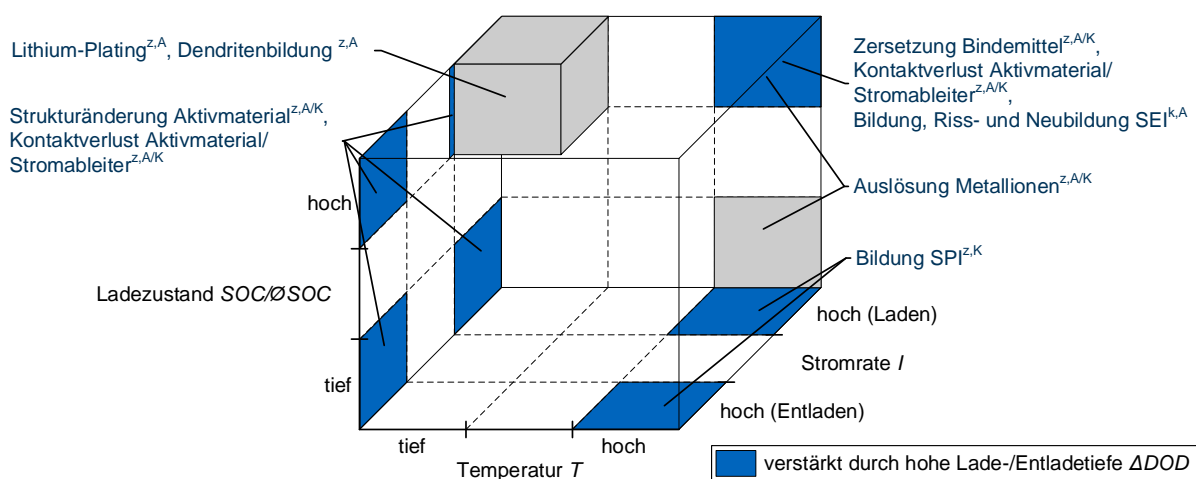


Abbildung 2.5: Qualitative Zuordnung bekannter Alterungsmechanismen zu den Wertebereichen der Stressfaktoren T , I , $SOC/\Delta SOC$ und ΔDOD , zur kalendarischen^k und zyklischen^z Alterung sowie zu den betroffenen Zellkomponenten Anode^A, Kathode^K und Elektrolyt^E [97].

Die Alterungsmechanismen können bezüglich ihrer Folgewirkung in drei Alterungsmoden eingeteilt werden:

- Verlust an zyklisierbaren Lithium-Ionen (engl. loss of lithium inventory, LLI),
- Verlust an aktivem Anodenmaterial (engl. loss of active anode material, LAM_A),
- Verlust an aktivem Kathodenmaterial (engl. loss of active cathode material, LAM_C).

Die Einteilung in Alterungsmoden stellt mit Blick auf die Wirkungskette der Alterung (Abbildung 2.3) eine Reduktion des Ursachenkomplexes dar. Die Definition der drei Alterungsmoden LLI, LAM_A und LAM_C stellt darüber hinaus eine Möglichkeit dar, die Alterungsmechanismen durch zerstörungsfreie Messmethoden indirekt nachweisen zu können. Dazu wird argumentiert, dass stattfindende Alterungsmechanismen die Elektrodenkapazitäten oder die Menge an zyklisierbaren Lithium-Ionen selbst reduzieren. Dies führt zur verminderten Interkalation während des Lade-/Entladevorgangs, damit zu Veränderungen in den messbaren Elektrodenpotentialen und letztendlich zur alterungsbedingten Veränderung der OCV-Kennlinie über den Betriebsbereich. Somit werden Rückschlüsse auf die stattfindenden Alterungsmechanismen zerstörungsfrei anhand der OCV der Vollzelle ermöglicht [43, 44, 98, 99].

2.2.3 Alterungseffekte

Der Prozess der Alterung führt letztendlich zu wirksamen Folgen für Anwendung und Nutzer. Typischerweise wird die Abnahme der Zellkapazität ΔC und die Zunahme des Zellwiderstands ΔR als anwendungsrelevante Alterungseffekte diskutiert. Zur deren Quantifizierung wird die verfügbare Zellkapazität respektive der -widerstand periodisch gemessen und die Veränderung relativ zum initialen Wert angegeben [45]. Die beiden Alterungseffekte ΔC und ΔR treten aufgrund der verursachenden Alterungsmechanismen und -moden typischerweise in Kombination auf. Die quantitative Korrelation zwischen ΔC und ΔR kann daher auch genutzt werden, um eine Veränderung der stattfindenden Alterungsmechanismen über die Nutzungsdauer zu identifizieren [100].

2.2.4 Reversible Alterung

Neben dem in Abschnitt 2.2.2 erwähnten reversiblen Lithium-Plating sind noch weitere reversible Alterungserscheinungen in Ergänzung des bisher beschriebenen, irreversiblen Alterungsprozesses möglich. Diese können auf eine temporär auftretende Alterungsmoden LLI zurückgeführt werden, mit deren Auftreten die zyklisierbaren Lithium-Ionen nur zeitweise nicht zur Verfügung stehen [89]. Ein wesentlicher reversibler Alterungsmechanismus ist der Überstandseffekt der Anode. Dieser beschreibt die temporäre, umkehrbare Abwanderung von Lithium-Ionen in die Überstandsfläche des Anodenwickels, wodurch die messbare Zellkapazität zeitweise abnimmt [101, S. 65]. Auch eine inhomogene Verteilung von Lithium-Ionen in den Elektroden kann zu reversiblen Alterungseffekten führen. Eine inhomogene Ladungsverteilung innerhalb der Zelle ist die Folge, womit die Lade- und Entladeschlussspannungen bei der Kapazitätsbestimmung frühzeitig erreicht werden und als Kapazitätsabnahme interpretiert werden [89].

2.3 Silizium-dotierte Anoden als Entwicklungstrend

In Anbetracht der verwendeten Zelltypen in dieser Arbeit werden im Folgenden relevante Besonderheiten von Lithium-Ionen-Zellen mit Silizium-dotierten Graphitanoden ausgeführt. Mit diesem Materialentwicklungstrend wird insbesondere das Entwicklungsziel zur Erhöhung der spezifischen Energiedichte von Lithium-Ionen-Zellen verfolgt [102]. Silizium zeigt großes Potential für dieses Ziel aufgrund seiner höheren spezifischen Kapazität (3579 mAh/g) im Vergleich zu Graphit (372 mAh/g), mit der die Energiedichte der Anode und folglich der Lithium-Ionen-Zelle erhöht werden kann [103, 104]. Das Element Silizium zeichnet sich außerdem durch ein hohes Vorkommen in der Erdkruste aus. Dadurch ergeben sich gesicherte Materialverfügbarkeiten und geringe Materialpreise [105]. Im Weiteren weist Silizium ein zu Graphit ähnliches elektrochemisches Potential gegenüber Li/Li^+ auf. Dadurch ist die technische Passfähigkeit zu den typischen Materialkombinationen der Kathode – wie Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt (NMC), Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium (NCA), Lithium-Eisen-Phosphat (LFP), Lithium-Kobalt-Oxid (LCO) und Lithium-Mangan-Oxid (LMO) – gegeben [20, S. 46]. Reines Silizium zeigt allerdings den Nachteil einer hohen Volumenarbeit von bis zu 400 % infolge der Interkalation von Lithium-Ionen [104]. Eine hohe mechanische Belastung der Aktivmaterialien wäre die Folge, weswegen die Verwendung reiner Siliziumanoden nicht praktikabel ist [105, 106]. Stattdessen wird eine Dotierung der Graphitanode mit Silizium umgesetzt, wobei der Siliziumanteil von Anoden in kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Zellen im einstelligen [107, 108] bis niedrigen zweistelligen Prozentbereich liegt [103].

Aufgrund der materialspezifischen Eigenschaften von elementarem Silizium können Lithium-Ionen-Zellen mit einer Silizium-dotierten Anode (SiC-Zellen) – je nach Höhe des Siliziumanteils – Besonderheiten im Zell- und Alterungsverhalten zeigen. So bemerken Richter et al. [109] bei SiC-Zellen eine besondere Lithiierungskinetik für den Ladevorgang bei tiefen Temperaturen ($< -10\text{ °C}$): Die Lithium-Ionen lagern anfangs an den Graphitpartikeln und erst zeitlich versetzt an den Siliziumpartikeln des Aktivmaterials an. Wu et al. [104] und Centinkaya et al. [110] weisen experimentell ähnliche Besonderheiten in der Lithiierungskinetik während des Entladevorgangs nach: Sie postulieren eine Delithiierung der Graphitzonen vor der Delithiierung der Siliziumzonen. Diese Beobachtungen zur Lade- und Entladekinetik können im Zusammenhang mit Beobachtungen zur verstärkten Selbstentladung und Langzeitrelaxation von SiC-Zellen stehen [108, 111]. Bezüglich des Alterungsverhaltens weisen SiC-Zellen im Vergleich zu Zelltypen mit reinen Graphitanoden höhere Verlustraten der Zellkapazität über die Nutzung auf [112]. Folglich ist die Verstärkung beziehungsweise das Eintreten zusätzlicher Alterungsmechanismen anzunehmen. Eine Verstärkung ergibt sich in Folge der erwähnten, hohen Volumenarbeit der Siliziumzonen. Dadurch wird zum einen die Alterungsmode LLI durch die verstärkte Riss- und Neubildung der SEI ebenfalls verstärkt [113]. Zum anderen resultiert daraus langfristig eine Aufweitung und Ablätterung der Graphitstruktur, wodurch die Alterungsmode LAM_A verstärkt wird. Die Zyklenstabilität von SiC-Zellen gilt daher als gering [112, 114]. Darüber hinaus ist die Bildung einer Deckschicht aus Lithiumsilikaten durch Post-Mortem-Analysen an der Anodenoberfläche von SiC-Zellen als zusätzlicher zyklischer Alterungsmechanismus nachweisbar. Diese Bildung führt zur Alterungsmode LLI und dementsprechend zur Kapazitätsabnahme [109, 115].

Abbildung 2.6 fasst die Ursachen des zusätzlichen Kapazitätsverlusts bei SiC-Zellen, in Ergänzung zu Abbildung 2.3, zusammen. Eine Zuordnung zu den verschiedenen Stressfaktoren ist auf Basis der Informationen in vorliegender Literatur nicht möglich. Die genannten zusätzlichen oder verstärkten Alterungsmechanismen in SiC-Zellen betreffen gemäß der Literatur vorrangig die zyklische Alterung sowie den Alterungseffekt ΔC . Bei SiC-Zellen ist die Kapazitätsabnahme infolge der zyklischen Alterung – ähnlich zu Zelltypen mit reiner Graphitanode [17, S. 118] – höher als die Abnahme infolge der kalendarischen Alterung bei gleicher Nutzungsdauer und vergleichbaren Werten der Stressfaktoren [112]. Bezüglich der kalendarischen Alterung wird in der Literatur angenommen, dass Anoden mit Silizium-Dotierung wie rein graphitische Anoden altern und daher die SEI-Bildung und die damit einhergehende Passivierung der Anode den dominanten Alterungsmechanismus darstellt [112, 116, 117].

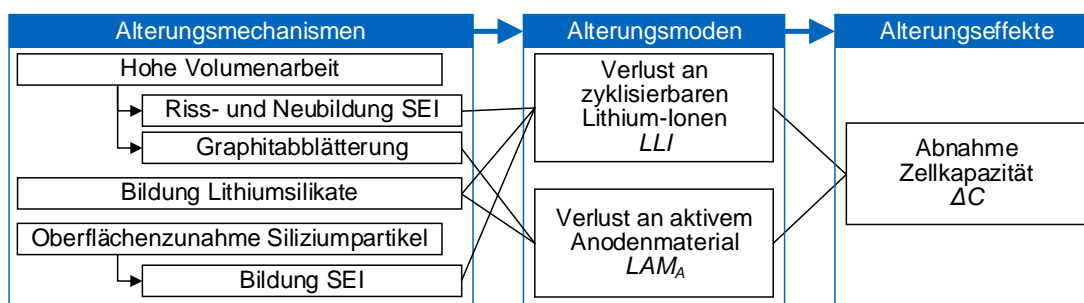


Abbildung 2.6: Verstärkte und zusätzliche Alterungsmechanismen in SiC-Zellen führen zu zusätzlichem Kapazitätsverlust während der zyklischen Alterung [59, 90, 103, 104, 109, 113–119].

3 Stand der Wissenschaft

Das folgende Kapitel soll einen Überblick zum aktuellen Stand der Wissenschaft der beschleunigten Alterungscharakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen geben. Dazu werden zunächst die folgenden drei wesentlichen Fragen in den jeweiligen Abschnitten beantwortet:

- Wie wird die Alterungscharakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen zum aktuellen Stand der Wissenschaft durchgeführt (Abschnitt 3.1)?
- Wie wird die Alterungscharakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen zum aktuellen Stand der Wissenschaft beschleunigt (Abschnitt 3.2)?
- Welche Aspekte der beschleunigten Alterungscharakterisierung sind speziell im Kontext der Fahrzeuganwendung zu berücksichtigen (Abschnitt 3.3)?

Nach der getrennten Beantwortung dieser Fragestellungen wird ein zusammenfassender Literaturüberblick gegeben (Abschnitt 3.4) und eine Kritik an diesem Stand der Wissenschaft formuliert (Abschnitt 3.5). Auf dieser Basis werden die Forschungsfragen und -ziele für diese Arbeit abgeleitet und vorgestellt (Abschnitt 3.6).

3.1 Alterungscharakterisierung von Li-Ionen-Zellen

Generisch formuliert umfasst der Begriff Alterungscharakterisierung Ansätze zur Beurteilung der stattfindenden Zellalterung unter einem gegebenen Belastungsszenario. Mit Blick auf die Wirkungskette der Alterung (Abbildung 2.3) und die Schnittstellen zur Anwendung werden bei der Alterungscharakterisierung im Wesentlichen die auftretenden Alterungseffekte bewertet, die unter der Wirkung verschiedener Stressfaktoren respektive Belastungsszenarien eintreten [120].

Die Notwendigkeit einer individuellen Alterungscharakterisierung resultiert aus der spezifischen Sensitivität verschiedener Zelltypen bezüglich der Stressfaktoren der Nutzung. Dementsprechend können sie unterschiedliche Alterungscharakteristika bei einem vorgegebenen, gleichen Belastungsszenario aufweisen [46]. Bei variierenden Belastungsszenarien über eine beabsichtigte langjährige Nutzung verstärkt sich die Notwendigkeit einer umfänglichen Alterungscharakterisierung entsprechend.

3.1.1 Zielsetzung der Alterungscharakterisierung

Der Zeitpunkt der Alterungscharakterisierung liegt vor der beabsichtigten Anwendung. Sie wird im Rahmen dieser Arbeit als Mittel verstanden, um einen geeigneten Zelltyp für diese Anwendung in der Auslegungsphase fundiert auswählen zu können. Bezüglich dieser Motivation wird die Alterungscharakterisierung im Verständnis dieser Arbeit von der Gesundheitszustandserkennung

abgegrenzt, die während des Einsatzes zur Feststellung des Alterungsfortschritts an der Lithium-Ionen-Zelle durchgeführt wird [99, 121, 122].

Die Alterungscharakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen kann rein experimentell oder simulationsgestützt durchgeführt werden. Bei der rein experimentellen Alterungscharakterisierung liegt der Fokus auf einer Wirkungsanalyse, in der die Auswirkung von bestimmten Belastungsszenarien und folglich bestimmter Stressfaktoren auf den Alterungsprozess und insbesondere auf die Alterungseffekte untersucht wird. Die Belastungsszenarien werden im Rahmen von definierten Testmatrizen systematisch variiert, um die jeweils erzielten Alterungsergebnisse miteinander vergleichen zu können [123, 124]. Die Wirkung kann qualitativ und binär („Ist eine Wirkung erkennbar?“) oder quantitativ und absolut („Welche Maßzahl ist der Wirkung zuzuordnen?“) bewertet werden. In ähnlicher Weise kann rein experimentell eine Lebensdauerbewertung für die Lithium-Ionen-Zelle durchgeführt werden. Dazu wird die Lithium-Ionen-Zelle den definierten Belastungsszenarien fortwährend ausgesetzt, bis ein vorab definiertes Kriterium für das Ende der Nutzungsdauer (engl. end of life, EOL) erreicht ist [12, 77, 124–128]. Je nach festgelegtem Belastungsszenario kann auf diese Weise die kalendarische oder zyklische oder die daraus kombinierte Gesamalterung der Lithium-Ionen-Zelle evaluiert werden [50, 125, 128, 129]. In der simulationsgestützten Alterungscharakterisierung sind die Messergebnisse von experimentellen Alterungsuntersuchungen zur Modellbildung, -parametrierung und -validierung weiterhin notwendig. Durch die Verwendung von Simulationsmodellen soll aber der experimentelle Versuchsaufwand in Summe reduziert werden. Ansonsten ist die Zielsetzung der simulationsgestützten Alterungscharakterisierung ähnlich der experimentellen: Es sollen die analytischen Zusammenhänge zwischen den Stressfaktoren als Eingangsgrößen und den Alterungseffekten als Ausgangsgrößen eines (empirischen) Simulationsmodells ermittelt werden. Darauf aufbauend kann die Evaluierung verschiedener Belastungsszenarien oder die Lebensdauerbewertung simulativ umgesetzt werden [50, 125, 130–134]. Simulationsmodelle stellen implizit eine Approximation der Realität dar und gehen daher stets mit modellbehafteten Ungenauigkeiten einher. Neue Ansätze zur präzisen Alterungsmodellierung sind Gegenstand aktueller Forschung [135, 136].

3.1.2 Testmethoden der Alterungscharakterisierung

Zur Durchführung einer Alterungscharakterisierung muss der in Abbildung 2.3 dargestellte Alterungsprozess angestoßen werden. Um das zu erreichen, wird die Lithium-Ionen-Zelle Belastungsszenarien ausgesetzt, die alterungsrelevante Stressfaktorwerte beinhalten. Grundsätzlich wird in der vorliegenden Arbeit zwischen statischen Belastungsszenarien [50, 68, 95, 124–126, 133, 137–142] und dynamischen Belastungsszenarien [68, 125, 127, 128, 143–145] unterschieden, wobei sich beide Testmethoden zur Untersuchung der kalendarischen sowie zyklischen Alterung eignen. Die Belastungsszenarien unterscheiden sich je nach Testmethode im Wesentlichen hinsichtlich der auftretenden Lastdynamik in Bezug auf die wirkenden Stressfaktorwerte. In statischen Belastungsszenarien werden die Stressfaktoren permanent oder phasenweise auf konstanten Wertstufen gehalten. In dynamischen Belastungsszenarien verändern sich die Wertstufen mit einer, im Vergleich zu statischen Szenarien, höheren Frequenz. Abbildung 3.1 verdeutlicht die zwei unterschiedlichen Belastungsszenarien schematisch anhand jeweils typischer Verläufe der wirkenden Stressfaktoren. Die Frequenz der Lastdynamik unterscheidet sich neben dem herrschenden Belastungsszenario auch in Abhängigkeit des beabsichtigten Bewirkens von kalendarischer oder zyklischer Alterung. Üblicherweise werden bei Untersuchungen zur kalendarischen Alterung unter dynamischen Szenarien geringere Lastwechselfrequenzen verwendet als zur zyklischen Alterung [146, 147].

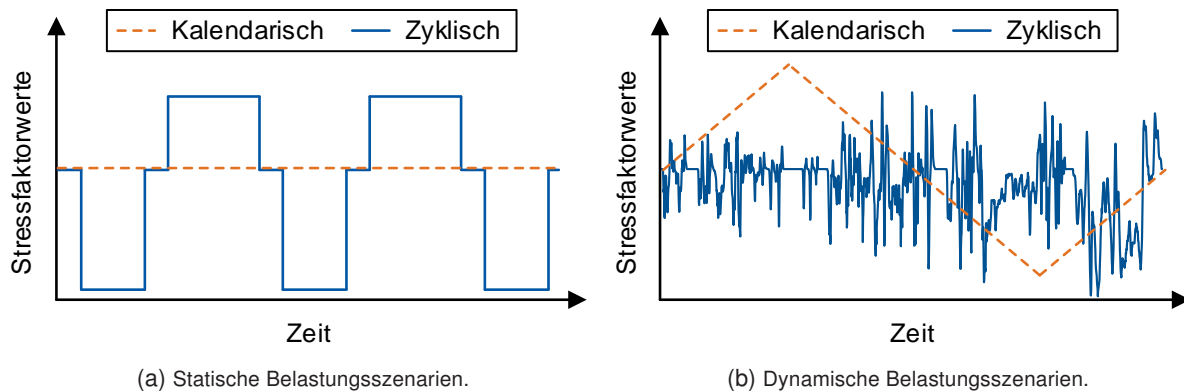


Abbildung 3.1: Statische und dynamische Belastungsszenarien mit unterschiedlichen Lastwechselfrequenzen für das Bewirken der kalendarischen oder zyklischen Alterung.

Statische Belastungsszenarien

In statischen Belastungsszenarien (Abbildung 3.1 a) werden die zu untersuchenden Stressfaktoren permanent oder phasenweise auf konstanten Wertstufen gehalten. Dadurch kann die Wirkung dieser Stressfaktorwerte anhand der auftretenden Alterungseffekte unmittelbar evaluiert werden. Bei Untersuchungen zur kalendarischen Alterung unter statischen Bedingungen können die Stressfaktoren T und SOC permanent auf konstante Werte gesetzt werden. Bei zyklischen Untersuchungen kann der Stressfaktor Umgebungstemperatur T permanent konstant gehalten werden, wie auch die Stressfaktoren ΔDOD und $\emptyset SOC$ bei einer Betrachtung über vollständige Lade-/Entladezyklen. Der Stressfaktor I kann dahingegen nur phasenweise auf konstanten und von Null verschiedenen Werten gehalten werden, weil das Erreichen der oberen oder unteren Betriebsgrenze immer ein Ende der Lade- respektive Entladephase ($I = 0 \text{ A}$) erfordert.

Statische Belastungsszenarien zeigen Vorteile bei der Durchführung und empirischen Auswertung von Wirkungsanalysen, in denen die Alterungsrelevanz der einzelnen Stressfaktoren bezüglich der resultierenden Alterungseffekte und in Abhängigkeit der getesteten Stressfaktorwerte evaluiert wird. Dazu wird die Annahme zugrunde gelegt, dass durch die Wertkonstanz der Stressfaktoren, mit dem folglich großen Lastanteil im Belastungsszenario, die Alterungseffekte den Einfluss des jeweiligen Stressfaktorwertes abbilden. Durch die systematische Variation der Stressfaktorwerte über mehrere Testpunkte kann die Alterungsrelevanz dieses Stressfaktors innerhalb des untersuchten Wertebereichs evaluiert werden [42, 78, 95, 125, 131]. Basierend auf diesem Ansatz fasst Tabelle 3.1 den Stand der Wissenschaft zur Alterungsrelevanz verschiedener Stressfaktoren bezüglich der Alterungseffekte Kapazitätsabnahme ΔC und Widerstandszunahme ΔR zusammen. Da die Alterungsrelevanz in der Literatur vorwiegend qualitativ diskutiert wird, gibt auch Tabelle 3.1 eine qualitative Bewertung wieder. In Hinblick auf die kalendarische Alterung zeigt sich eine einheitliche Einschätzung mit einer hohen Relevanz für die Stressfaktoren T und SOC . Bezüglich der zyklischen Alterung ist dahingegen eine Diskrepanz in den Einschätzungen erkennbar. Eine Alterungsrelevanz in Abhängigkeit der Zellchemie kann daher bezüglich der zyklischen Alterung angenommen werden [46].

Als nachteilig, insbesondere für die Charakterisierung der Alterung in realen Anwendungen, muss der synthetische Charakter von statischen Belastungsszenarien angeführt werden: Permanent oder phasenweise konstante Stressfaktorwerte stellen eine Approximation der Belastung in vielen realen Anwendungen, wie zum Beispiel der Fahrzeuganwendung, dar. Reale Lastcharakteristika, wie kurzzeitige Lastspitzen, werden mit statischen Szenarien folglich vernachlässigt.

Tabelle 3.1: Literaturüberblick zur Alterungsrelevanz verschiedener Stressfaktoren bezüglich der Alterungseffekte ΔC und ΔR , in Abhängigkeit von Zellchemie und Wertebereich. Die Relevanz wird qualitativ mit „kein Einfluss“ (○), „geringer Einfluss“ (◐) oder „starker Einfluss“ (●) angegeben. Mit Anpassungen übernommen aus Gewalt et al. [46].

Stressfaktor	Wertebereich	Zellchemie	Relevanz für ΔC	Relevanz für ΔR	Quelle
Stressfaktoren der kalendarischen Alterung					
T	10 °C bis 40 °C	NCA	●	-	Keil et al. [123]
T	-	NCA	●	●	Broussely et al. [38]
T	0 °C bis 45 °C	NMC	●	●	Schmitt et al. [47]
T	40 °C bis 70 °C	NMC, LFP	-	●	Marongiu et al. [77]
T	-	LFP	●	●	Herb [63]
SOC	0 % bis 100 %	NCA	●	-	Keil et al. [123]
SOC	0 % bis 100 %	NMC	●	●	Schmitt et al. [47]
SOC	20 % bis 100 %	NMC, LFP	-	●	Marongiu et al. [77]
Stressfaktoren der zyklischen Alterung					
T	10 °C bis 40 °C	NCA	●	-	Keil et al. [123]
T	25 °C bis 55 °C	LFP	●	-	Sun et al. [148]
T	-	LFP	●	●	Herb [63]
I	-	NCA, NMC	●	-	Broussely et al. [38]
I	-2,0 A/Ah bis -1,0 A/Ah	NMC	○	○	Marongiu et al. [77]
I	-	LFP	◐	●	Herb [63]
I	-6,0 A/Ah bis -1,0 A/Ah	LFP	○	○	Marongiu et al. [77]
I	-3,0 A/Ah bis -0,6 A/Ah	LCO	◐	-	Guan et al. [140]
I	0,5 A/Ah bis 1,0 A/Ah	LCO	○	○	Gao et al. [149]
I	1,0 A/Ah bis 1,5 A/Ah	LCO	●	●	Gao et al. [149]
I	0,8 A/Ah bis 5,0 A/Ah	LCO	○	-	Barcelona et al. [150]
$\emptyset SOC$	33 % bis 78 %	NCA	●	-	Keil et al. [123]
$\emptyset SOC$	-	LFP	○	◐	Herb [63]
ΔDOD	25 %	NCA	●	-	Keil et al. [123]
ΔDOD	20 % bis 80 %	NMC, LFP	◐	◐	Marongiu et al. [77]
ΔDOD	-	LFP	-	◐	Barré [39]
ΔDOD	-	LFP	●	●	Herb [63]

Dynamische Belastungsszenarien

In dynamischen Belastungsszenarien (Abbildung 3.1b) werden die Wertstufen der Stressfaktoren unter einer gegebenen Lastwechselfrequenz verändert. Dadurch können anwendungsnahe Lastdynamiken und -charakteristika dargestellt und untersucht werden. Bezüglich der kalendarischen Alterung werden dynamische Belastungsszenarien eingesetzt, um periodische Temperaturänderungen abzubilden [146]. Die Wertänderung des Stressfaktors T erstreckt sich dabei über mehrere Stunden bis Tage, wodurch sich Temperaturrampen ergeben. Eine dynamische Änderung des Stressfaktors SOC ist bei rein kalendarischen Untersuchungen nicht umsetzbar, weil eine Anpassung des SOC-Wertes eine Strombelastung mit einer unerwünschten zyklischen Beanspruchung und Alterung mit sich bringt. Für zyklische Alterungsuntersuchungen werden dynamische Belastungsszenarien im Wesentlichen durch die Applikation dynamischer Stromprofile erzeugt. Diese werden auf Basis real gemessener Fahrdaten oder gängiger Standardreferenzprofile, wie beispielsweise dem WLTP (engl. Worldwide Harmonized Light-Duty Vehicle Test Procedure), generiert [128, 151, 152]. Dazu sind die aus der Fahraufgabe resultierenden dynamischen

Leistungsanforderungen unter Anwendung der Fahrwiderstandsgleichung in Zellstromprofile umzurechnen [123]. In Anlehnung an die zeitliche Diskretisierung typischer Standardreferenzprofile [151, 152] werden für dynamische Stromprofile zur Alterungscharakterisierung im Kontext der Fahrzeuganwendung typischerweise Lastwechselfrequenzen von 1 Hz [128, 143] oder geringer Frequenz [68] gewählt. Die Untersuchung der Alterungsrelevanz von hochfrequenten Rippelströmen mit deutlich höheren Lastfrequenzen ($\gg 1$ Hz) ist ein Spezialfall dynamischer Belastungsszenarien [153, 154] und wird in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Der Vorteil von dynamischen Belastungsszenarien ist die Darstellung anwendungsnaher Lastdynamiken und -charakteristika. Als Nachteil ist eine komplexere Wirkungsanalyse bezüglich der Stressfaktoren, zum Beispiel über Fenstersuchalgorithmen [33, S. 86], im Vergleich zu statischen Szenarien zu nennen. In Abhängigkeit von der verwendeten Messtechnik sind außerdem eingeschränkte Automatisierungs- und Programmiermöglichkeiten zur Umsetzung von dynamischen Belastungsszenarien möglich.

3.1.3 Einfluss der Belastungsdynamik auf die Alterung

Die Wahl von statischen oder dynamischen Belastungsszenarien bei der Planung von experimentellen Versuchsreihen ist, in Anbetracht der jeweils genannten Vor- und Nachteile, primär abhängig vom definierten Versuchsziel. Im Weiteren muss berücksichtigt werden, dass durch die Wahl des Belastungsszenarios inhärente Auswirkungen auf den Alterungsprozess möglich sind, die über die wertmäßige Wirkung der Stressfaktoren hinausgehen. So weisen dynamische Belastungsszenarien im Vergleich zu statischen die Besonderheit auf, dass sich die Betriebsbedingungen für die Lithium-Ionen-Zelle ständig ändern und kurzzeitige Lastspitzen auftreten können. Außerdem ist die dynamische Abwechslung von Lade- und Entladephasen zu berücksichtigen, wodurch häufige Richtungsänderungen im Interkalationsprozess resultieren und Gradienten in der Lithium-Ionen-Zelle verstärkt werden können. Elektrochemische und thermische Gradienten können einen inhomogenen Alterungsfortschritt in den Elektrodenmaterialien infolge der vorliegenden Strom- und Temperaturunterschiede bedingen [155–157].

Aufgrund möglicher Folgen für den Alterungsprozess weisen Stroe et al. [128], Swierczynski et al. [129] und Omar et al. [144] darauf hin, dass für eine valide experimentelle Alterungscharakterisierung die Belastungsdynamik der Anwendung abgebildet werden muss. Eine fundierte Begründung für diese Forderung wird in den genannten Quellen nicht ausgeführt. In der Arbeit von Keil und Jossen [123] wird die Wirkung von Richtungsänderungen im Interkalationsprozess, wie sie sich in der Fahrzeuganwendung durch die Rekuperation ergeben, untersucht. Als Erkenntnis wird ein zunehmendes Maß an Rekuperationsenergie als hemmend für die Alterung gewertet. Ursache dafür sei, dass durch die zwischenzeitlichen Ladephasen die Entladetiefe über das Belastungsprofil und somit die Dauer der anschließenden Ladephase reduziert werde, womit das Stattfinden bestimmter Alterungsmechanismen ebenfalls verhindert werde. Darauf aufbauend untersucht Keil [17] die Alterung durch ein dynamisches Belastungsprofil – mit sich verändernden Stromstärken und -richtungen – gegenüber einem statischen mit gleicher Entladetiefe sowie mit gleicher mittlerer Entladestromstärke. Für die Alterungseffekte ΔC und ΔR der zyklischen Alterung gebe es keine signifikanten Unterschiede zwischen den so definierten dynamischen und statischen Belastungsszenarien. Die dazu führenden Alterungsmechanismen und -moden werden in der genannten Arbeit nicht weiter untersucht.

Für diesen Abschnitt kann das Fazit gezogen werden, dass der Einfluss der Belastungsdynamik auf die Alterung in der Literatur kontrovers diskutiert wird und insbesondere auf Mechanismenebene noch nicht geklärt ist. Diese Fragestellung bedarf weiterer Untersuchung.

3.2 Beschleunigung der Alterung von Li-Ionen-Zellen

Mit einer Beschleunigung der Alterung ist nicht zwangsläufig eine zeitliche Raffung des Alterungsprozesses und Beschleunigung der ablaufenden Alterungsmechanismen gemeint. Stattdessen umfasst der Begriff Beschleunigung allgemein die Absicht die definierten Zielsetzungen der Alterungscharakterisierung, wie beispielsweise Wirkungsanalyse, effizient zu erreichen. Effizienz beinhaltet in diesem Kontext die Beurteilung der Alterungscharakteristik als Nutzen sowie den dafür aufzubringenden Aufwand in Hinblick auf Testdauer, -ressourcen und -kosten [120].

3.2.1 Zielsetzung der Beschleunigung

Wie in Abschnitt 3.1.1 erläutert, wird im Rahmen der Alterungscharakterisierung zumeist das Auftreten der Alterungseffekte ΔC und ΔR bewertet. Entsprechend dem erläuterten Effizienzgedanken ist es das Ziel einer Beschleunigung, die innerhalb einer gegebenen Versuchsdauer auftretenden Alterungseffekte zu verstärken. Um einen zulässigen Vergleich zwischen den Alterungseffekten bei einer beschleunigten Alterungscharakterisierung und denen bei einer unbeschleunigten zu ermöglichen, muss sichergestellt werden, dass die dazu führenden Alterungsmechanismen und -moden durch die Beschleunigung der Alterung nicht verändert werden. Eine Veränderung der Alterung auf Mechanismenebene würde einen Vergleich auf Effektebene verfälschen [158]. Entsprechende Validierungsmessungen zur Konsistenz auf Mechanismenebene sind daher im Rahmen einer beschleunigten Alterungscharakterisierung stets durchzuführen. Dem Effizienzgedanken folgend kann es aber auch Ziel der Beschleunigung sein, die Alterungscharakteristik eines zu untersuchenden Zelltyps durch eine reduzierte Anzahl an Stützstellen – als Testpunkte eines Versuchs – vollständig beschreiben zu können. Entsprechend der Belastungsbedingungen je Testpunkt resultieren Alterungseffekte, welche die Alterungscharakteristik des Zelltyps punktuell beschreiben. Die auszuwertenden Alterungseffekte müssen demnach relevante Charakteristika des Zelltyps für die beabsichtigte Anwendung inhärent abbilden.

3.2.2 Testmethoden zur Beschleunigung der Alterung

Zur Beschleunigung der Alterung können unter statischen und dynamischen Belastungsszenarien verschiedene Testmethoden angewendet werden. Die dafür gängigen Testmethoden lassen sich in die folgenden vier Kategorien unterteilen [120]:

Kontinuierliche Belastung

Eine einfach zu realisierende und daher verbreitete Testmethode in experimentellen Versuchsreihen ist die kontinuierliche Belastung der Zellkandidaten mit den zu untersuchenden Belastungsszenarien ohne Versuchsunterbrechung. Reale Belastungsunterbrechungen der Anwendung, in denen die Alterung als vernachlässigbar angenommen wird, werden nicht abgebildet. Eine Versuchsdurchführung mit kontinuierlicher Belastung hat zum einen eine minimale Testdauer bei einer gleichzeitig optimalen Auslastung der Messtechnik zur Folge. Zum anderen ist eine unterbrechungsfreie Durchführung, insbesondere bei zyklischen Versuchsreihen, vorteilhaft. Dadurch können die messbaren Alterungseffekte eindeutig auf die applizierten zyklischen Belastungen zurückgeführt und sich überlagernde kalendarische Effekte durch Unterbrechungszeiten ausgeschlossen werden [39]. Beide vorteilhaften Aspekte dieser Testmethode entsprechen dem Effizienzgedanken bei der beschleunigten Alterungscharakterisierung. Diese Beschleunigungsmethode lässt sich für statische und dynamische Belastungsszenarien anwenden.

Anpassung der Stressfaktoren

Als weitere Testmethode zur Beschleunigung der Alterung ist die Anpassung der Stressfaktoren zu nennen. Diese Methode beabsichtigt eine tatsächliche Beschleunigung des Alterungsprozesses, indem die Stressfaktorwerte so verändert werden, dass das Stattfinden der Alterungsmechanismen forciert wird. In der Folge treten die Alterungseffekte ΔC und ΔR , als Beschleunigung der Alterung, verstärkt auf. Aus der Literatur bekannte, qualitative Zusammenhänge zwischen den Stressfaktoren der kalendarischen und zyklischen Alterung sowie der betragsmäßigen Verstärkung der Alterungseffekte zeigt Abbildung 3.2.

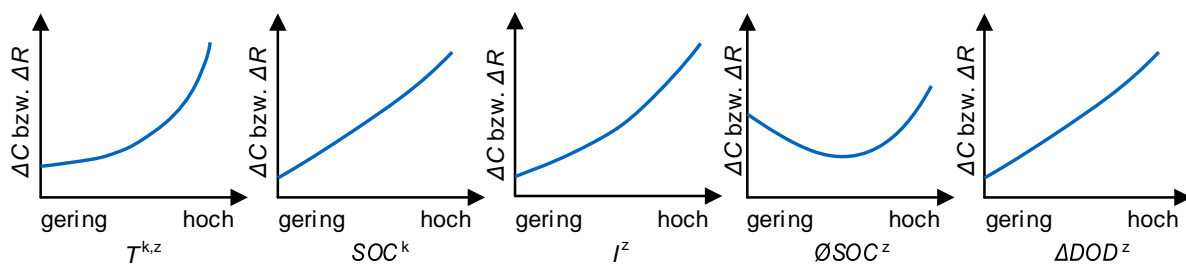


Abbildung 3.2: Qualitative Abhängigkeiten zwischen den Stressfaktoren der kalendarischen^k und zyklischen^z Alterung und den Alterungseffekten ΔC und ΔR [11, 17, 46, 48, 95].

Eine Anpassung der Stressfaktorwerte kann allerdings die am Alterungsprozess beteiligten Alterungsmechanismen verändern (Abbildung 2.5) und muss bei der Evaluierung der beschleunigten Alterung berücksichtigt werden. Diese Beschleunigungsmethode kann bei statischen sowie bei dynamischen Belastungsszenarien angewendet werden.

Statistische Versuchsplanung

Die Effizienz experimenteller Versuchsreihen kann durch eine statistische Versuchsplanung (engl. design of experiments, DOE) optimiert werden. Dabei wird durch die systematische Konstruktion eines teilfaktoriellen Versuchsplans die Anzahl an Testpunkten im Vergleich zu einem konventionellen, vollfaktoriellen Versuchsplan reduziert. In der Folge können notwendige Testaufwände, -ressourcen und -kosten reduziert werden [159, 160]. Für die anschließende Auswertung des gesamten, teilfaktoriell besetzten Versuchsraums wird eine Varianzanalyse, zum Beispiel durch eine lineare Regression, durchgeführt [159, 161]. Aufgrund der zusätzlich anzuwendenden Auswertestrategien, bei denen die Wirkung verschiedener Stressfaktorwerte zu analysieren ist, eignet sich diese Testmethode insbesondere für Versuchsreihen unter statischen Belastungsszenarien [162–164].

Modellbasierte Extrapolation

Mittels einer modellbasierten Extrapolation der experimentell ermittelten Alterungsergebnisse kann das gesetzte Ziel der beschleunigten Alterungscharakterisierung innerhalb einer kürzeren Testdauer erreicht werden. Dazu werden die Alterungsergebnisse zur Parametrierung eines Modells verwendet. Das Modell wird anschließend für die Extrapolation der Alterungseffekte über einen längeren Zeitraum als experimentell getestet verwendet.

3.3 Beschleunigte Alterungscharakterisierung in der Fahrzeuganwendung

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten der Stand der Wissenschaft zur beschleunigten Alterungscharakterisierung allgemein vorgestellt wurde, wird in diesem Abschnitt dessen Bedeutung speziell für die Fahrzeuganwendung und spezifisch im industriellen Kontext vorgestellt. Wie einleitend in Abschnitt 1.1 dargestellt, ist die Alterungscharakterisierung der Lithium-Ionen-Zelle ein grundlegender Schritt in der frühen Auslegung von Batteriesystemen für Elektrofahrzeuge. Die Notwendigkeit dazu ergibt sich unter anderem aus der Vielzahl von potentiell geeigneten Zellchemien für die Fahrzeuganwendung [165]. Dazu sind die Materialkombinationen NMC, NCA, LFP, LCO und LMO als Kathodenmaterialien sowie der in Abschnitt 2.3 diskutierte Trend von SiC-Anoden zu nennen [7, S. 62]. Darüber hinaus steht eine Vielzahl möglicher Zellkapazitäten und -formate zur Auswahl [7, S. 31]. Tabelle 3.2 verdeutlicht die so entstehende Diversität in den Batteriesystemen verschiedener Elektrofahrzeuge. Einen Standard für das Batteriesystem in der Fahrzeuganwendung gibt es derzeit nicht [13, S. 48]. Mit Blick auf die zukünftige Batteriezellfertigung in Deutschland, mit neuen Zellherstellern und neuen Materialkonzepten ohne kritische Rohstoffe, wird diese Diversität fortbestehen [166].

Tabelle 3.2: Eingesetzte Zellformate, -kapazitäten [7, 167] und soweit bekannte -chemien [6, 168] in einer Auswahl von Elektrofahrzeugmodellen [4].

Fahrzeughersteller	Fahrzeugmodell	Zellformat	Zellkapazität	Zellchemie
Tesla	Model S	Zylindrisch	3,4 Ah	NCA
Renault	Zoe (2016)	Prismatisch	65,0 Ah	NMC-LMO (Mischkathode)
Nissan	Leaf (2017)	Prismatisch	42,0 Ah	NMC-LMO (Mischkathode)
BMW	i3 (2016)	Prismatisch	94,0 Ah	NMC-LMO (Mischkathode)
VW	e-Golf (2017)	Prismatisch	37,0 Ah	NMC
smart	fortwo	Pouch	26,0 Ah	NMC

3.3.1 Zielsetzung

Im Kontext der Fahrzeuganwendung besteht die Zielsetzung einer beschleunigten Alterungscharakterisierung der Lithium-Ionen-Zelle darin, den optimalen Zelltyp aus einer großen Auswahl für das spezifiziertere Fahrzeugkonzept zu finden. Der ausgewählte Zelltyp soll die durch das Wettbewerbsumfeld gesetzten Anforderungen erfüllen beziehungsweise ein Alleinstellungsmerkmal durch eine Übererfüllung generieren. Die Belastungen in der Fahrzeuganwendung stellen eine wichtige Vorgabe für die Alterungscharakterisierung dar und sind daher zu spezifizieren.

Die Zielsetzung der (beschleunigten) Alterungscharakterisierung auf Zellebene ist noch nicht die Ableitung der Garantiezusagen für die Batterielebensdauer im Fahrzeug. Für die Quantifizierung der Batterielebensdauer sind weitere Systemspezifikationen entscheidend, die in einem iterativen Auslegungsprozess nach der Zellauswahl zu definieren sind [169, S. 79 ff.]. Die Erkenntnisse der Alterungscharakterisierung auf Zellebene liefern dazu wichtige Vorgaben für die Systemspezifikation, zum Beispiel für die Entwicklung von Batteriemanagementsystem (BMS) und Batterithermomanagementsystem (BTMS). Unter Kenntnis der entsprechenden Auswirkungen auf das Alterungsverhalten können fundierte Entscheidungen unter anderem über zulässige Strom- und Temperaturgrenzen getroffen werden [16, S. 378].

3.3.2 Belastungen in der Fahrzeuganwendung

Bei einer beschleunigten Alterungscharakterisierung müssen die alterungsrelevanten Belastungen der Fahrzeuganwendung abgebildet und deren Folgen für die Alterung der Lithium-Ionen-Zelle evaluiert werden [169, 170]. Für den Anwendungsfall Elektrofahrzeug lassen sich die alterungsrelevanten Belastungen entsprechend der möglichen Betriebsmodi in Fahren, Laden und Parken einteilen. Je nach Betriebsmodus sind unterschiedliche Stressfaktoren für den Alterungsprozess ausschlaggebend und bestimmen die jeweils dominierende Alterungsart (kalendarisch oder zyklisch) [17]. Im Folgenden werden die Belastungscharakteristika in den Betriebsmodi beschrieben und die jeweils zu erwartenden Wertebereiche der Stressfaktoren quantifiziert.

Betriebsmodus Fahren

Im Betriebsmodus Fahren wird die Lithium-Ionen-Zelle einer Strombelastung ausgesetzt und über eine Fahrt in der Bilanz entladen [169, S. 31]. Entsprechend wird in diesem Betriebsmodus die Dominanz der zyklischen Alterung angenommen [17, S. 107, 171, S. 35].

Die Strombelastung resultiert im Wesentlichen aus der dynamischen Leistungsanfrage an das Batteriesystem durch die Fahraufgabe. Entsprechend ändert sich die Strombelastung dynamisch in Betrag und Richtung. Es treten Stromspitzenwerte in Entladerichtung durch Anfahr- und Beschleunigungsvorgänge sowie in Laderichtung durch Brems- und Rekuperationsvorgänge auf [7, 172]. Die Stromspitzen während Anfahr- und Beschleunigungsphasen stellen kurzzeitige Entladepulse von 2 s bis 10 s dar [171, S. 35]. Die Ladestromspitzen durch Rekuperation dauern entsprechend der zeitlichen Dauer von Bremsvorgängen ebenfalls nur kurzzeitig an [123]. Bei der Auslegung von Elektrofahrzeugen wird das Vorkommen dieser Stromspitzen berücksichtigt, indem das Batteriesystem auf eine kontinuierlich verfügbare Leistung sowie eine kurzfristig abrufbare Spitzenleistung ausgelegt wird. Zwischen der kontinuierlich verfügbaren Leistung und der kurzfristig abrufbaren Spitzenleistung liegen Faktoren von 1,5 (beispielsweise in BMW i3 und VW eGolf) bis 6 (beispielsweise in Tesla Model S) [172, S. 3 ff.]. Entsprechende Überlegungen in der Auslegungsphase beeinflussen die Wahl der verwendeten Zellchemie und -kapazität sowie die serielle und parallele Zellkonfiguration im Batteriesystem [165].

Als Konsequenz der Strombelastung erwärmt sich die Lithium-Ionen-Zelle während der Fahrt aufgrund der thermischen Verluste am Zellwiderstand. Die damit verbundene Entwicklung der Zelltemperatur muss durch das BMS überwacht und beim Erreichen von Grenzwerten durch das BTMS geregelt werden. Tiefe Zelltemperaturen können die Funktionalität des Batteriesystems ebenfalls beeinträchtigen, weswegen ein Heizen der Lithium-Ionen-Zellen notwendig werden kann [173, 174]. Durch den temperaturabhängigen Widerstand und der damit verbundenen ebenfalls temperaturabhängigen Leistungsfähigkeit der Lithium-Ionen-Zelle beschränkt sich die Spitzenlastfähigkeit von Batteriesystemen daher unter anderem auf einen zulässigen Temperaturbereich [172, S. 5].

Die Strom- und Temperaturbelastung in der Fahrzeuganwendung kann aufgrund der Abhängigkeit von der konkreten Systemspezifikation nicht allgemeingültig quantifiziert werden, sondern ist abhängig von der spezifischen Auslegung des Batteriesystems, den entsprechenden Regelparametern des BMS sowie den Nutzungs- und Umgebungsbedingungen. Für eine beispielhafte Quantifizierung der Wertebereiche von Strom- und Temperaturbelastung zeigt Abbildung 3.3 die am Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik (FTM) aufgezeichneten Daten zu Zellstrom und Zelltemperatur im Batteriesystem eines BMW i3 in der Modellversion 2013 [175] mit einer Zellkapazität

von 60 Ah [167]. Die abgebildeten Datenwerte wurden während mehrerer Testfahrten im fahrzeuginternen CAN-Bus mit einer Datenrate von 10 Hz gespeichert und anschließend über eine Schnittstelle ausgelesen. Die Testfahrten wurden im Großraum München durchgeführt und beinhalten Fahrten mit Stadt-, Überland- und Autobahnanteilen. Entsprechend ihrem Aufnahme-datum sind die Fahrtdaten in die Gruppen Winter, mit 36 Fahrten von Dezember bis März, und Sommer, mit 32 Fahrten von Juni bis Juli, eingeteilt.

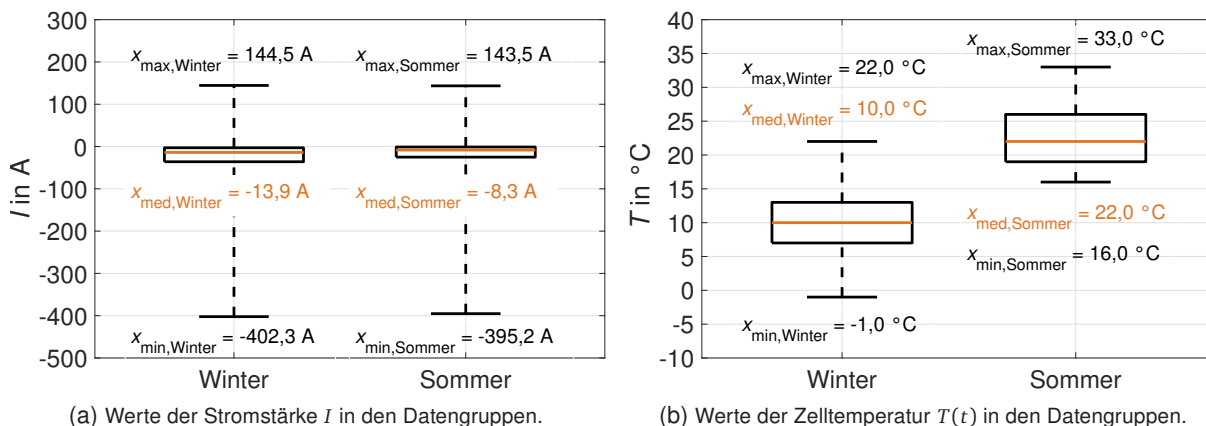


Abbildung 3.3: Quantifizierung der alterungsrelevanten Belastung im Betriebsmodus Fahren anhand von aufgenommenen Fahrdaten des BMW i3 während Fahrten in den Monaten Dezember bis März (Gruppe Winter, $n_{\text{Fahrten}} = 36$) und Juni bis Juli (Gruppe Sommer, $n_{\text{Fahrten}} = 32$); Messungen am FTM [175].

Abbildung 3.3a zeigt die so erhobene Datenmenge zur Strombelastung dargestellt als Box-Plots [176, S. 64]. Positive Stromwerte kennzeichnen Ladeströme, negative Stromwerte kennzeichnen Entladeströme. Im Batteriesystem des BMW i3, das als reine Serienschaltung ohne Parallelschaltung ausgelegt wurde [167], ist die Strombelastung auf Systemebene nach der Knotenpunktregel [177] gleich der Strombelastung auf Zellebene. Die Verteilung der Daten zeigt in beiden Gruppen ähnliche negative Medianwerte ($x_{\text{med,Winter}} = -13,9 \text{ A}$, $x_{\text{med,Sommer}} = -8,3 \text{ A}$) sowie geringe Interquartilsabstände ($IQR_{\text{Winter}} = 33,0 \text{ A}$, $IQR_{\text{Sommer}} = 23,9 \text{ A}$), als wertmäßige Abstände zwischen den 25 % und 75 % Quartilen, in Relation zur Spannweite $x_{\max} - x_{\min}$ der gesamten Datenmenge in beiden Gruppen. Die Lage der Minimalwerte x_{\min} und Maximalwerte x_{\max} erlaubt eine Quantifizierung der auftretenden Stromspitzen für die Lithium-Ionen-Zelle im BMW i3. Die Extremwerte x_{\min} und x_{\max} sind in den beiden Datengruppen Winter und Sommer wertähnlich: Die auftretenden Stromspitzen betragen in Entladerichtung (Minimalwerte x_{\min}) im Mittel $-398,8 \text{ A}$ beziehungsweise $-6,6 \text{ A/Ah}$ für die Lithium-Ionen-Zelle mit einer Kapazität von 60 Ah. In Laderichtung (Maximalwerte x_{\max}) betragen sie im Mittel $144,0 \text{ A}$ beziehungsweise $2,4 \text{ A/Ah}$.

Abbildung 3.3b zeigt die analog erhobene Datenmenge zur Zelltemperatur während der aufgenommenen Fahrten. Die genaue Position des Temperatursensors im Batteriesystem des BMW i3 ist unbekannt, wird aber an der Mantelfläche eines Zellkandidaten angenommen. Für die beiden Datengruppen Winter und Sommer zeigen sich Verteilungen in unterschiedlichen Wertebereichen, beschrieben durch unterschiedliche Medianwerte ($x_{\text{med,Winter}} = 10,0 \text{ °C}$, $x_{\text{med,Sommer}} = 22,0 \text{ °C}$), Minimalwerte ($x_{\min,Winter} = -1,0 \text{ °C}$, $x_{\min,Sommer} = 16,0 \text{ °C}$) und Maximalwerte ($x_{\max,Winter} = 22,0 \text{ °C}$, $x_{\max,Sommer} = 33,0 \text{ °C}$). Die unterschiedlichen Wertebereiche in den beiden Gruppen sind auf die Abhängigkeit der Zelltemperatur von der Umgebungstemperatur, mit den entsprechenden thermischen Ausgleichsvorgängen, zurückzuführen [178, S. 30]. Der Stressfaktor Umgebungstemperatur T liegt in der Gruppe Winter für die verschiedenen Fahrten im Wertebereich zwischen $-3,5 \text{ °C}$ und $14,0 \text{ °C}$, für die Gruppe Sommer zwischen $14,0 \text{ °C}$

und 35,5 °C. Für eine Quantifizierung der jahreszeitenübergreifenden Temperaturbelastung der Lithium-Ionen-Zelle im Betriebsmodus Fahren unter den klimatischen Bedingungen Deutschlands können die beiden Datengruppen Winter und Sommer als jeweilige saisonale Extrema zu einer Gruppe zusammengefasst werden. Dementsprechend kann ein ganzjährig möglicher Wertebereich für den Stressfaktor T im Betriebsmodus Fahren von $-3,5$ °C bis 35,5 °C angenommen werden.

Realistische Werte für die Stressfaktoren Lade-/Entladetiefe ΔDOD und mittlerer Ladezustand $\varnothing SOC$ sind abhängig vom Fahr- und Ladeverhalten des Nutzers sowie von der Fahrtstrecke zwischen aufeinanderfolgenden (Voll-)Ladevorgängen. Aufgrund der fehlenden Abbildung unterschiedlichen Nutzerverhaltens werden die am FTM aufgenommenen Daten zu den Messfahrten am BMW i3 für diese Evaluierung nicht verwendet. Stattdessen wird die Mobilitätsstudie von Nobis und Kuhnimhof [179] zur Abschätzung genutzt, in der das durchschnittliche Mobilitätsverhalten in Deutschland über einen Zeitraum von zwölf Monaten bei einer Stichprobengröße von knapp 320 000 Personen analysiert wird. Die Ergebnisse zeigen, dass die mittlere Fahrtstrecke mit Elektrofahrzeugen bei 12 km liegt. Im Vergleich zu anderen Antriebsarten (Benzin, Diesel, Gas, Hybrid) werden Elektrofahrzeuge nur zu einem geringen Anteil (3 %) für längere Fahrten (>30 km) eingesetzt [179, S. 80]. Bei heutigen Reichweiten von 250 km bis 400 km von Elektrofahrzeugen [3, S. 17] und unter der Annahme, dass Fahrten mit einem vollgeladenen Batteriesystem begonnen werden, können geringe Werte für den Stressfaktor ΔDOD (5 %) und hohe Werte für $\varnothing SOC$ (95 %) gefolgert werden. In Hinblick auf die Streuung der Fahrtstrecken [180] muss berücksichtigt werden, dass auch Fahrten mit einer vollständigen Nutzung der verfügbaren Batteriesystemkapazität durchgeführt werden. Die nutzbare Kapazität auf Batteriesystemebene ist in der Fahrzeuganwendung typischerweise geringer als die Kapazität, die durch die Lithium-Ionen-Zellen nominell zur Verfügung steht. Ursache dafür sind sicherheitsrelevante Spannungsgrenzen, die BMS-seitig innerhalb des nominellen Betriebsfensters der Lithium-Ionen-Zelle zwischen U_{\min} und U_{\max} eingehalten werden [16, S. 165]. Werte von bis zu 97 % für den Stressfaktor ΔDOD werden in Anbetracht der umgesetzten Spannungsgrenzen in Elektrofahrzeugen verschiedener Hersteller als realistische Maxima erachtet [181]. Bezüglich einem realistischen Minimum für den Stressfaktor $\varnothing SOC$ ist das Ladeverhalten der Nutzer, im Speziellen der SOC vor Beginn eines Ladevorgangs des Elektrofahrzeugs, zu berücksichtigen. In der Studie von Frenzel et al. [180] wird diesbezüglich ein Mittelwert von 32 % sowie ein Medianwert von 30 % ermittelt. Die absolute Streuung der Nutzungsdaten um den Mittel- und Medianwert ist nicht bekannt. Für den Stressfaktor $\varnothing SOC$ wird auf dieser Grundlage ein Minimum von 30 % als realistisch angenommen.

Betriebsmodus Laden

Das Laden des Batteriesystems resultiert in einer Strombelastung der Lithium-Ionen-Zelle in Laderichtung. Entsprechend verursacht die Belastung in diesem Betriebsmodus eine zyklische Alterung der Lithium-Ionen-Zelle [17, S. 73, 171, S. 35].

Konventionell werden Elektrofahrzeuge, und folglich die darin eingesetzten Lithium-Ionen-Zellen, mit einem Konstantstrom- (engl. constant current, CC) oder einem Konstantstrom-Konstantspannungs-Verfahren (engl. constant current constant voltage, CCCV) geladen [182]. Entsprechend können für den Betriebsmodus Laden statische Belastungsszenarien angenommen werden. Verfahren mit dynamisch variierenden Ladestromstärken sind Gegenstand der Forschung [149, 182–184], werden aufgrund der noch nicht erfolgten Umsetzung in der Praxis im Rahmen dieser Arbeit aber im Weiteren nicht berücksichtigt.

Die anwendungstypischen Stromraten in den CC-Phasen resultieren aus den nach IEC 61851-1 definierten Lademodi [6, S. 454]. Diese Lademodi mit jeweils unterschiedlichen Ladedauern sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Aus den vorgegebenen Ladedauern lassen sich entsprechend notwendige Laderaten auf Systemebene ableiten. Unter der Annahme einer Batteriekonfiguration ohne Parallelverschaltung, wodurch sich die maximal zu erwartende Strombelastung der einzelnen Lithium-Ionen-Zelle ergibt, entspricht die Laderate auf Systemebene der auf Zellebene. Die so abgeleiteten maximalen Laderaten im Betriebsmodus Laden sind in Tabelle 3.3 den verschiedenen Lademodi zugeordnet. Aus dieser Überlegung kann der anwendungstypische Wertebereich für den Stressfaktor Stromrate I im Betriebsmodus Laden mit einem minimalen Wert von 0,2 A/Ah bis zu einem maximalen Wert von 10,0 A/Ah angenommen werden.

Tabelle 3.3: Einteilung der Lademodi nach IEC 61851-1 mit vorgegebener Ladedauer für 20 kWh nach [6, S. 454] und daraus ableitbaren maximalen Ladeströmen auf Zellebene.
* CC-Laden ohne CV-Phase bis zu einem Ladezustand von 80 %.

Lademodus	Ladedauer (Systemebene)	Max. Laderate (Zellebene)
Modus 1	5,0 h	0,2 A/Ah
Modus 2	1,0 h	1,0 A/Ah
Modus 3	0,5 h	2,0 A/Ah
Modus 4	0,1 h*	8,0 A/Ah

Für den Betriebsmodus Laden ist in Hinblick auf potentielle Alterungsmechanismen die Wechselwirkung der beiden Stressfaktoren Temperatur T und Stromrate I zu berücksichtigen: Niedrige Werte für T und hohe Werte für I (in Laderichtung) können zum schädigenden Alterungsmechanismus Lithium-Plating führen (Abschnitt 2.2.2). Um diesen Alterungsmechanismus zu vermeiden und gleichzeitig die Ladedauer durch eine Beschränkung der Ladestromstärke nicht unzumutbar zu verlängern, wird das Batteriesystem in vielen Fahrzeugmodellen vor Ladebeginn thermisch konditioniert. Dazu wird bei Beginn des Ladevorgangs die verfügbare Ladeleistung genutzt, um die Lithium-Ionen-Zellen bei tiefen Umgebungstemperaturen auf Temperaturen über 0 °C zu heizen [172, S. 3, 174]. Auch eine maximal zulässige Zelltemperatur für den Betriebsmodus Laden wird abhängig vom spezifischen Fahrzeugmodell, respektive dessen Auslegung, berücksichtigt. Als zulässiger Maximalwert wird dafür in der Literatur wiederholt 40 °C angenommen [84, 185].

Die Werte für die Stressfaktoren Lade-/Entladetiefe ΔDOD und mittlerer Ladezustand $\varnothing SOC$ können – aufgrund der Gegenwirkung der beiden Betriebsmodi – im Betriebsmodus Laden gleich denen im Betriebsmodus Fahren angenommen werden. Entsprechend werden die gleichen minimalen und maximalen Werte für ΔDOD und $\varnothing SOC$ gefolgert.

Betriebsmodus Parken

Unter der Annahme eines ausschließlichen Parkens, das heißt ohne ein gleichzeitiges Laden oder der Aktivierung verschiedener Nebenverbraucher mit einer entsprechenden Strombelastung, kann für den Betriebsmodus Laden die kalendarische Alterung als einzig vorherrschende Alterungsart betrachtet werden [17, 186].

Entsprechend wird die Alterung in diesem Betriebsmodus durch die Stressfaktoren Temperatur T und Ladezustand SOC beeinflusst. Unter Vernachlässigung einer Selbstentladung der Lithium-Ionen-Zelle ist für den Stressfaktor SOC ein statischer Belastungszustand anzunehmen. Der Stressfaktor T kann bedingt durch thermische Ausgleichsvorgänge über die Parkdauer variieren.

Dafür kann aufgrund der thermischen Systemträgheit eine geringe Änderungsrate von wenigen Kelvin pro Stunde angenommen werden [6, 173]. Für den Stressfaktor T können daher statische wie auch dynamische Wertzustände im Betriebsmodus Parken auftreten.

Der reale Wertebereich von T ist im Betriebsmodus Parken unter anderem abhängig von der Parkdauer, der Zelltemperatur bei Parkbeginn, der herrschenden Umgebungstemperatur, der relevanten Wärmetransportarten sowie der Wärmekapazität von Batteriesystem und -zelle [187]. Für eine Abschätzung dieses realen Wertebereichs wird erneut die am FTM erhobene Datenmenge am BMW i3 verwendet [175]. Aus den in Abbildung 3.3b abgebildeten Datengruppen werden dazu die gemessenen Zelltemperaturen bei Beginn der einzelnen Fahrten verwendet. Es wird dazu angenommen, dass die Zelltemperatur bei Fahrtbeginn der Zelltemperatur am Ende einer Parkphase entspricht. Die so erhaltene Datenmenge weist einen Minimalwert von $-1,0\text{ °C}$ und einen Maximalwert von $31,0\text{ °C}$ auf. Dieser Wertebereich ist plausibel für die Fahrzeuganwendung in Deutschland, weil er den ganzjährig typischen Temperaturen entspricht [188] und eine Annäherung der Zelltemperatur an die Umgebungstemperatur, insbesondere nach längeren Parkdauern, realistisch ist [42]. Die Abhängigkeit dieses Wertebereichs von den klimatischen Bedingungen des Zielmarkts ist zu berücksichtigen.

Der Stressfaktor Ladezustand SOC wird wiederum durch das Nutzungs- und Ladeverhalten des Fahrzeugnutzers beeinflusst: Wird das Fahrzeug teilentladen nach einer Fahrt oder vollgeladen nach einer Ladung geparkt? In der Nutzerstudie von Frenzel et al. [180] werden die Abendstunden als hauptsächliche Ladezeitpunkte genannt. Daraus kann geschlossen werden, dass Lithium-Ionen-Zellen in der Fahrzeugnutzung teilentladen an einem Zwischenzielort bei Berufs- und Tagesfahrten sowie vollgeladen über Nacht geparkt werden. Entsprechend können verschiedene Ladezustände über den gesamten Betriebsbereich der Lithium-Ionen-Zelle als mögliche Werte in der Fahrzeugnutzung angenommen werden.

Zusammenfassung

In Tabelle 3.4 werden für die drei Betriebsmodi Fahren, Laden und Parken der Fahrzeuganwendung die genannten dominierenden Alterungsarten sowie die diskutierten anwendungstypischen Wertebereiche für die jeweils wirkenden Stressfaktoren zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Alterungsarten und Wertebereiche der Stressfaktoren Temperatur T , Stromrate I , Ladezustand SOC beziehungsweise mittlerer Ladezustand \bar{SOC} und Lade-/Entladetiefe ΔDOD für den Zielmarkt Deutschland in den verschiedenen Betriebsmodi der Fahrzeuganwendung.

Betriebsmodus	Alterungsart	Stressfaktor	Wertebereich	Quelle
Fahren	Zyklisch	T	$-3,5\text{ °C}$ bis $35,5\text{ °C}$	[175]
		I	$-6,6\text{ A/Ah}$ bis $2,4\text{ A/Ah}$	[175]
		ΔDOD	5 % bis 97 %	[179, 180]
		\bar{SOC}	30 % bis 95 %	[179, 180]
Laden	Zyklisch	T	0 °C bis 40 °C	[84, 172, 174, 185]
		I	$0,2\text{ A/Ah}$ bis $10,0\text{ A/Ah}$	[6]
		ΔDOD	5 % bis 97 %	[179, 180]
		\bar{SOC}	30 % bis 95 %	[179, 180]
Parken	Kalendarisch	T	$-3,5\text{ °C}$ bis $35,5\text{ °C}$	[175]
		SOC	10 % bis 100 %	[180]

3.4 Literaturüberblick zur beschleunigten Alterungscharakterisierung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Stand der Wissenschaft zur Alterungscharakterisierung (Abschnitt 3.1.2), zu deren Beschleunigung (Abschnitt 3.2.2) sowie spezielle Gegebenheiten im Kontext der Fahrzeuganwendung (Abschnitt 3.3) vorgestellt. Im Folgenden wird ein zusammenfassender Literaturüberblick gegeben, um offene Fragestellungen anschließend in Abschnitt 3.5 herausstellen und daraus die Forschungsfragen für diese Arbeit in Abschnitt 3.6 ableiten zu können.

Den Literaturüberblick zur beschleunigten Alterungscharakterisierung zeigt Tabelle 3.5 mit entsprechenden Veröffentlichungen seit dem Jahr 2001 in chronologischer Reihenfolge. Ein Vergleich der jeweiligen versuchsmethodischen Vorgehen in diesen Arbeiten zeigt, dass eine getrennte Charakterisierung der beiden Alterungsarten kalendarisch und zyklisch verbreitet ist. Dementsprechend werden die beide Alterungsarten in separaten Versuchsreihen unter Verwendung getrennter Testmatrizen untersucht. Dadurch können die jeweils eintretenden Alterungseffekte getrennt bewertet werden. Die Zuordnung der jeweils wirkenden Alterungsmechanismen und -moden zu diesen beiden Alterungsarten wird dadurch ebenfalls vereinfacht.

Tabelle 3.5: Literaturüberblick zur beschleunigten Alterungscharakterisierung mit Angabe der verwendeten Testmethode zur kalendarischen^k und zyklischen^z Alterung, der Testmethode zur Beschleunigung (Kontinuierliche Belastung (KB), statistische Versuchsplanung (DOE), Anpassung der Stressfaktoren (AS), modellbasierte Extrapolation (ME)), der Dauer der Versuchsreihe sowie der Durchführung einer Prüfung der Mechanismenkonsistenz. Grau hinterlegt sind Arbeiten, in denen die Fahrzeuganwendung explizit adressiert wird.

Quelle	Jahr	Methode zur Alterung	Methode zur Beschleunigung	Dauer	Prüfung Konsistenz
Bloom et al. [68]	2001	statisch ^k , dynamisch ^z	KB	110 d, 180 EFC	nein
Takei et al. [124]	2001	statisch ^z	KB, AS, ME	1500 EFC	nein
Thomas et al. [133]	2008	statisch ^k	KB	220 d	nein
Omar et al. [144]	2010	dynamisch ^z	KB	1200 EFC	nein
Ecker et al. [125]	2012	statisch ^k , dynamisch ^z	KB	420 d, 4000 EFC	nein
Schmalstieg et al. [50]	2013	statisch ^{k,z}	KB	520 d, 4200 EFC	nein
Käbitz et al. [141]	2013	statisch ^{k,z}	KB, AS	450 d	ja
Gu et al. [127]	2014	dynamisch ^z	KB, ME	3850 EFC	nein
Wang et al. [95]	2014	statisch ^{k,z}	KB	550 d, 2500 EFC	ja
Swierczynski et al. [129]	2015	statisch ^k , dynamisch ^z	KB	3500 EFC	nein
Grolleau et al. [126]	2016	statisch ^{k,z}	KB	310 d, 3500 EFC	nein
Su et al. [142]	2016	statisch ^z	KB, DOE	1000 EFC	nein
Guan et al. [140]	2017	statisch ^z	KB, AS	4000 EFC	ja
Stroe et al. [128]	2017	dynamisch ^z	KB	691 EFC	nein
Dubarry et al. [139]	2018	statisch ^{k,z}	KB, DOE	4000 EFC	nein
Agyei et al. [137]	2019	statisch ^z	KB, AS, ME	200 EFC	ja
Diao et al. [138]	2019	statisch ^z	KB, AS	750 EFC	ja
Severson et al. [145]	2019	statisch ^z	KB, ME	100 EFC	ja
Liu et al. [143]	2019	dynamisch ^z	KB, AS	3000 EFC	nein
Attia et al. [189]	2020	dynamisch ^z	KB, DOE, ME	100 EFC	nein

Für die Charakterisierung der kalendarischen Alterung werden zumeist statische Belastungsszenarien in Hinblick auf Temperatur und SOC vorgesehen [50, 68, 95, 125, 126, 133, 141]. Zur Charakterisierung der zyklischen Alterung werden statische oder dynamische Szenarien

verwendet, wobei mit letzterem typischerweise die reale Fahrzeuganwendung nachgebildet werden soll [125, 127, 128, 143, 144]. Die applizierten Lastdynamiken in den dynamischen Belastungsszenarien sind unterschiedlich. So werden in den Arbeiten von Bloom et al. [68], Omar et al. [144], Ecker et al. [125] und Gu et al. [127] Lastdynamiken von weniger als 0,1 Hz abgebildet. Swierczynski et al. [129], Stroe et al. [128] und Liu et al. [143] verwenden mittlere Lastdynamiken von 1 Hz.

In allen Veröffentlichungen wird eine Beschleunigung der Alterungscharakterisierung darin verstanden, dass die Zellkandidaten einer kontinuierlichen Belastung ausgesetzt werden. Daneben ist die Anpassung der wirkenden Stressfaktoren T und I die am meisten verwendete Testmethode zur Beschleunigung der Alterungscharakterisierung. Dazu wird die Umgebungstemperatur T während der Zyklisierung [137, 138, 141] oder die Stromrate I [140, 143] zur Beschleunigung des Alterungsprozesses erhöht. Die gleichzeitige Erhöhung beider Stressfaktoren wird in der Arbeit von Takei et al. [124] umgesetzt.

Die angegebenen Versuchsdauern in Tabelle 3.5 zeigen, dass trotz der angewendeten Methoden zur Beschleunigung die Versuchsreihen zur Alterungscharakterisierung große Zeitdauern in Anspruch nehmen: Kalendarische Untersuchungen werden bis zu 550 d [95] fortgeführt, zyklische Untersuchungen dauern bis zu 4200 EFC [50] an. Diese Versuchsdauern ergeben sich unter anderem aus dem Versuchsziel den Übergang von linearer zur nichtlinearen Alterung abzubilden oder die Versuchsreihe bis zur Erreichung eines vorab definierten EOL-Wertes fortzuführen. Bei Bloom et al. [68], Severson et al. [145] und Agyei et al. [137] werden die Alterungsergebnisse aus verhältnismäßig geringen Versuchsdauern modellbasiert extrapoliert. In der Arbeit von Thomas et al. [133] werden vergleichsweise kurze Dauern für die Versuchsreihen umgesetzt und deren Ergebnisse anschließend durch die Anwendung einer Monte-Carlo-Simulation auf weitere, nicht real getestete Szenarien übertragen.

Der Literaturüberblick in Tabelle 3.5 zeigt außerdem, dass in nur wenigen Veröffentlichungen die beteiligten Alterungsmechanismen oder -moden untersucht und eine entsprechende Konsistenz bei angewendeter Beschleunigungsmethode überprüft wird. Wie ausgeführt in Abschnitt 3.2.1, ist die Konsistenz eine grundlegende Voraussetzung für den validen Vergleich zwischen beschleunigter Alterung und jener im unbeschleunigten Referenzfall. Mit Blick auf die dargestellten Zusammenhänge in Abbildung 2.5 ist diese Konsistenz, insbesondere bei einer Anpassung der wirkenden Stressfaktoren, zu prüfen. In den Arbeiten, in denen die Konsistenz der Alterungsmechanismen geprüft wird, zeigt sich der Ansatz zur getrennten Untersuchung der kalendarischen und zyklischen Alterung vorteilhaft, um die Testmethoden zur Beschleunigung getrennt voneinander applizieren und ihre Wirkung auf die Alterungseffekte respektive auf die Alterungsmechanismen getrennt analysieren zu können.

In der Literatur, in der speziell die Fahrzeuganwendung adressiert wird, liegt überwiegend ein Fokus auf der zyklischen Alterung. Diese wird unter Verwendung eines dynamischen Stromprofils, das die Belastungen in der Fahrzeuganwendung abbilden soll, untersucht [125, 127–129, 143, 144]. Eine Ausnahme dazu bilden die Arbeiten von Thomas et al. [133] und Grolleau et al. [126]. Darin liegt ein Fokus auf der kalendarischen Alterung beziehungsweise auf dem Wechsel zwischen kalendarischer und zyklischer Alterung, wie sie in der Fahrzeuganwendung durch den Wechsel von Park- und Fahrphasen typisch ist. In keiner der Arbeiten mit dem Fokus Fahrzeuganwendung wird die Übertragbarkeit zwischen der beschleunigten und der real auftretenden Alterung in der Fahrzeuganwendung validiert.

3.5 Kritik am Stand der Wissenschaft

Der aktuelle Stand der Wissenschaft zur beschleunigten Alterungscharakterisierung zeigt, dass das Thema eine Vielzahl von Forschungseinrichtungen unter verschiedenen Blickwinkeln beschäftigt. Die eingangs gestellte Frage nach der Gestaltung einer effizienten, beschleunigten Alterungscharakterisierung für die spezifischen Anforderungen der industriellen Fahrzeugauslegung kann zum Status Quo dennoch nicht abschließend beantwortet werden. Diese Kritik basiert im Wesentlichen auf drei Aspekten, die im Folgenden erläutert werden.

Testdauer

Als erster Kritikpunkt sind die langen kalendarischen (in Tagen) und zyklischen (in EFC beziehungsweise als Ladungsdurchsatz) Versuchsdauern für die Durchführung einer beschleunigten Alterungscharakterisierung zu nennen. Tabelle 3.5 zeigt im Mittel einen zeitlichen Aufwand von über 365 d beziehungsweise über 2000 EFC. Ein entsprechender Testaufwand führt im industriellen Kontext zu langen Entwicklungszeiten und hohen Kosten. Dieses Vorgehen ist demnach für die industrielle Anwendung nicht zielführend. Die aktuell langen Testdauern bei bereits angewandeter Testmethode zur Beschleunigung weisen auf eine Grenze dieser Vorgehensweise hin. Das Vorgehen für eine Beschleunigung der Alterungscharakterisierung muss dahingehend verbessert und neue Ansätze zur Beschleunigung entwickelt werden. Eine Verkürzung des Testaufwands auf wenige Wochen bis Monate muss realisiert werden [16].

In Anbetracht des formulierten Ziels zur beschleunigten Alterungscharakterisierung in der Fahrzeuganwendung, nämlich einen geeigneten Zellkandidaten gegenüber den anwendungsspezifischen Belastungen zu finden, muss das Abbruchkriterium für den Alterungsversuch auch unter Berücksichtigung der resultierenden Testdauer spezifiziert werden. Wie in Abschnitt 3.4 erläutert, ergeben sich die langen Versuchsdauern unter anderem aus der Fortführung des Alterungsversuchs bis zum Übergang vom Bereich der linearen zu nichtlinearen Alterung beziehungsweise aus einem ambitioniert gesetztem EOL-Wert als Abbruchkriterium für den Versuch. Zum aktuellen Stand der Wissenschaft fehlt eine systematische Untersuchung der Frage, ob bereits frühere Zeitpunkte im Alterungsverlauf – ohne modellbasierte Extrapolation – zuverlässige Aussagen über die Eignung des Zellkandidaten für die Fahrzeuganwendung erlauben.

Alterungsrelevanz der Belastungen

Weiterhin muss sichergestellt werden, dass bei einer beschleunigten Alterungscharakterisierung die tatsächlich alterungsrelevanten Belastungen der beabsichtigten Anwendung abgebildet werden. Diesbezüglich fehlt in den ausgewerteten Arbeiten (Abschnitt 3.4) aber zum einen eine Auseinandersetzung mit den als real anzunehmenden Stressfaktorwerten (Abschnitt 3.3.2). Zum anderen wird eine quantitative Bewertung der Alterungsrelevanz der real auftretenden Belastungen respektive Stressfaktoren, zum Beispiel als vorgeschalteter Schritt für die Aufstellung eines effektiven Testplans, in keiner der Arbeiten durchgeführt. Eine Charakterisierung der Zelltypen unter den tatsächlichen alterungsrelevanten Belastungen, bei einer gleichzeitigen Nichtbeachtung der nicht-alterungsrelevanten Belastungen, kann in Summe zu einer effektiven Nutzung der verfügbaren Testzeit führen beziehungsweise die notwendige Testdauer reduzieren. Umgekehrt kann die Nichtbeachtung von alterungsrelevanten, in der realen Anwendung allerdings vorkommenden, Belastungen zu falschen Ergebnissen bei der Eignungsbewertung eines Zelltyps führen.

In diesem Zusammenhang wird am aktuellen Stand der Wissenschaft kritisiert, dass für die Alterungscharakterisierung statische oder dynamische Belastungsszenarien isoliert verwendet werden. Die jeweiligen Erkenntnisse werden getrennt aus- und verwertet. Damit fehlt die Auseinandersetzung mit der Frage, ob sich die Erkenntnisse aus beiden Belastungsszenarien systematisch und vorteilhaft kombinieren lassen. Diese Kombination zielt nicht auf die Abwechslung von statischen und dynamischen Lastsequenzen ab, wie es von Grolleau et al. [126] verfolgt wird, sondern auf die Kombination der jeweils gewonnenen Erkenntnisse. So kann beispielsweise der Vorteil von statischen Belastungsversuchen, die einfache Quantifizierung der Alterungsrelevanz einzelner Stressfaktoren, mit dem Vorteil von dynamischen, die Abbildung anwendungstypischer Lastfrequenzen, kombiniert werden, um ein dynamisches Belastungsprofil zu generieren, das ausschließlich alterungsrelevante Belastungen enthält.

In diesem Kontext ist der Einfluss von Lastdynamiken von bis zu 1 Hz, als wesentlicher Unterschied zwischen statischen und dynamischen Belastungsszenarien in der Begrifflichkeit dieser Arbeit, auf die Alterung weiter zu untersuchen. Wie in Abschnitt 3.1.3 erläutert, wird der Einfluss der Lastdynamik auf die Alterung in der Literatur kontrovers diskutiert und bedarf daher weiterer Untersuchung.

Konsistenz der Alterungsmechanismen

Durch die Anwendung von Testmethoden zur Beschleunigung können die wirkenden und alterungsrelevanten Belastungen für die Lithium-Ionen-Zelle verändert werden. Dadurch können einzelne Alterungsmechanismen und -moden zusätzlich ausgelöst, übermäßig verstärkt oder nicht initiiert werden. Der Vergleich der realen, nicht-beschleunigten mit den Ergebnissen der beschleunigten Alterung ist in der Folge auf Mechanismen- sowie Effektebene nicht zulässig. Wie in Abschnitt 3.2.2 erläutert, ist die Beurteilung der Mechanismenkonsistenz daher ein notwendiger Schritt in der Beschleunigung der Alterungscharakterisierung.

Insbesondere die Arbeiten in Tabelle 3.5, die explizit die Fahrzeuganwendung adressieren, prüfen die Konsistenz der Alterungsmechanismen nicht. Somit kann keine der literaturbekannten Vorgehensweisen zur beschleunigten Alterungscharakterisierung für die Fahrzeuganwendung uneingeschränkt empfohlen werden.

In diesem Zusammenhang ist außerdem anzumerken, dass die stattfindenden Alterungsmechanismen während der Fahrzeuganwendung in einer Vielzahl von Arbeiten nicht am real eingesetzten Batteriesystem evaluiert werden, sondern auf Basis der bekannten Belastungsszenarien unter Laborbedingungen untersucht werden [39, 65, 190]. Der Alterungszustand von real gealterten Lithium-Ionen-Zellen ist zum aktuellen Stand der Wissenschaft nur begrenzt bekannt [191]. Folglich ist die reale, unbeschleunigte Alterung in der Fahrzeuganwendung als Referenzzustand für die beschleunigte Alterung aktuell nicht hinreichend spezifiziert.

3.6 Forschungsfragen und -ziele

Um der formulierten Kritik am Stand der Wissenschaft mit möglichen Lösungen zu begegnen, wird in dieser Arbeit die Beantwortung der folgenden übergeordneten Forschungsfrage verfolgt:

Wie muss eine experimentelle, beschleunigte Alterungscharakterisierung gestaltet werden, um einen geeigneten Zelltyp in Anbetracht der zu erwartenden Zellalterung in der Fahrzeuganwendung effizient auswählen zu können?

Diese übergeordnete Forschungsfrage lässt sich mit Blick auf die formulierten Kritikpunkte am Stand der Wissenschaft – Aufwand an Testdauer, Alterungsrelevanz der Belastungen, Konsistenz der Alterungsmechanismen – in die folgenden Teilfragen und -ziele weiter detaillieren.

1. Welche Potentiale zur Beschleunigung ermöglichen eine Verstärkung der auftretenden Alterungseffekte?
 - Potentiale zur Beschleunigung sind in Hinblick auf die Verstärkung der Alterungseffekte bewertet.
2. Beeinflussen die gefundenen Potentiale zur Beschleunigung den Alterungsprozess auf Mechanismenebene?
 - Potentiale zur Beschleunigung sind in Hinblick auf die Konsistenz der Alterungsmechanismen und -moden bewertet.
3. Welche realen Belastungen der Fahrzeuganwendung sind für die Alterung der Lithium-Ionen-Zelle relevant?
 - Die Belastungen der Fahrzeuganwendung sind in Hinblick auf ihre Alterungsrelevanz bewertet.
4. Können verschiedene Testmethoden der Alterungscharakterisierung sowie der Beschleunigung vorteilhaft miteinander kombiniert werden?
 - Eine Kombination von Testmethoden zur Alterung und Beschleunigung ist durchgeführt und bewertet.
5. Wie lässt sich die Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung verifizieren?
 - Verschiedene Aspekte der Übertragbarkeit sind identifiziert und bewertet.

Diese vorgestellten Teilfragen und -ziele werden im Rahmen dieser Arbeit und mit den verschiedenen Versuchsreihen verfolgt. Die Beantwortung der einzelnen Teilfragen liefert wichtige Teillösungen für eine gesamtheitliche Spezifikation und Verifikation eines Vorgehens zur beschleunigten Alterungscharakterisierung. Somit wird in Summe eine Antwort für die übergeordnete Forschungsfrage gefunden. Dieses Vorgehen soll die Eignung der beschleunigten Alterungscharakterisierung für den industriellen Kontext, speziell in der Auslegungsphase von Batteriesystemen, verbessern, indem der Testaufwand reduziert und die Übertragbarkeit auf die reale Alterung der Lithium-Ionen-Zelle im Fahrzeug berücksichtigt wird.

4 Vorgehen

Im Folgenden wird das in dieser Arbeit verfolgte Vorgehen zur Beantwortung der Teilforschungsfragen (Abschnitt 3.6) beschrieben. Daraus kann zusammenfassend eine Empfehlung bezüglich der wesentlichen Forschungsfrage nach der Gestaltung einer beschleunigten Alterungscharakterisierung abgeleitet werden.

Die beschleunigte Alterungscharakterisierung wird in dieser Arbeit für die Fahrzeugauslegung und -anwendung spezifiziert. Dementsprechend ist die Alterung der Lithium-Ionen-Zelle infolge der realen Belastungen in den Betriebsmodi Parken, Laden und Fahren (Abschnitt 3.3.2) zu charakterisieren. Entsprechend der jeweils dominierenden Alterungsart in diesen drei Betriebsmodi muss in einer geeigneten Alterungscharakterisierung die zu erwartende kalendarische wie auch zyklische Alterung betrachtet werden. Für eine effiziente Alterungscharakterisierung werden folglich in vorliegenden Arbeit Potentiale zur Beschleunigung beider Alterungsarten evaluiert.

Für die zu entwickelnde beschleunigte Alterungscharakterisierung werden statische wie auch dynamische Belastungsszenarien (Abschnitt 3.1.2) betrachtet. Dies geschieht aus mehreren Beweggründen.

- **Kombination der inhärenten Vorteile beider Testmethoden:** Mit statischen Belastungsszenarien können Wirkungsanalysen zu den einzelnen Stressfaktoren durchgeführt und die jeweilige Alterungsrelevanz separat bewertet werden. Mit dynamischen Belastungsszenarien kann ergänzend dazu die Alterung unter realen Lastdynamiken untersucht werden.
- **Nachbildung der realen Belastungen in den Betriebsmodi:** Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 3.3.2 werden für die kalendarische Alterung während des Parkens wie auch für die zyklische Alterung während des Ladens statische Belastungsszenarien angenommen, für die zyklische Alterung während des Fahrens wird ein dynamisches Szenario verwendet.
- **Vergleichende Analyse zum Einfluss von Lastdynamiken:** Der Einfluss von Lastdynamiken auf die zyklische Alterung kann analysiert werden, indem die Alterungsart redundant unter beiden Belastungsszenarien untersucht wird. Bei der Gestaltung des jeweiligen statischen und dynamischen Belastungsszenarios muss berücksichtigt werden, dass sich die gleichen wirkenden Stressfaktorwerte ergeben. Die entsprechenden Alterungsergebnisse können in einer Einflussanalyse verglichen und so die Relevanz der Lastdynamik evaluiert werden.

Zur Entwicklung der beschleunigten Alterungscharakterisierung werden in dieser Arbeit experimentelle Versuchsreihen geplant, durchgeführt und bewertet. Es werden keine modellbasierten Ansätze zur Beschleunigung der Alterungscharakterisierung verfolgt. Die Bildung und Parametrierung eines performanten Simulationsmodells, das Alterungseffekte und Alterungsmechanismen abbilden kann und somit die geforderte Bewertung der Mechanismenkonsistenz erlaubt, wird als eigenständiges und umfängliches Forschungsthema betrachtet [192].

4.1 Versuchsreihen zur beschleunigten Alterung

Um Potentiale zur Beschleunigung der Alterung in den verschiedenen Belastungsszenarien respektive Betriebsmodi getrennt voneinander eruiieren zu können, werden in der vorliegenden Arbeit mehrere, separate Versuchsreihen durchgeführt. Abbildung 4.1 zeigt alle durchgeführten Versuchsreihen in einer Übersicht. Diese lassen sich grundsätzlich entsprechend der verwendeten, statischen oder dynamischen Belastungsszenarien einteilen. Die ersten drei Versuchsreihen zur kalendarischen und zyklischen Alterung unter statischen Belastungsszenarien adressieren die drei Betriebsmodi Parken, Laden und Fahren. Potentiale zur Beschleunigung der Alterung werden jeweils experimentell erprobt und evaluiert. In einer vierten Versuchsreihe wird die zyklische Alterung im Betriebsmodus Fahren und unter dynamischen Belastungsszenarien untersucht. Auch hier werden Beschleunigungspotentiale evaluiert und der Einfluss von realen Lastdynamiken auf die Alterung diskutiert. In einer fünften Versuchsreihe werden die gewonnenen Erkenntnisse zu validen Beschleunigungspotentialen unter statischen und dynamischen Belastungsszenarien systematisch kombiniert, um eine Gesamtmethodik zur beschleunigten Alterungscharakterisierung experimentell zu erproben. Die bisher genannten fünf Versuchsreihen werden übergreifend am Zelltyp US18650VC7 (Tabelle 4.1) durchgeführt. Um die Übertragbarkeit der Erkenntnisse zur beschleunigten Alterung diskutieren zu können, wird in einer sechsten Versuchsreihe die zyklische Alterung im Betriebsmodus Fahren und unter dynamischen Belastungsszenarien am Zelltyp NCR18650B (Tabelle 4.2) und analog zum Vorgehen der vierten Versuchsreihe experimentell durchgeführt und evaluiert.

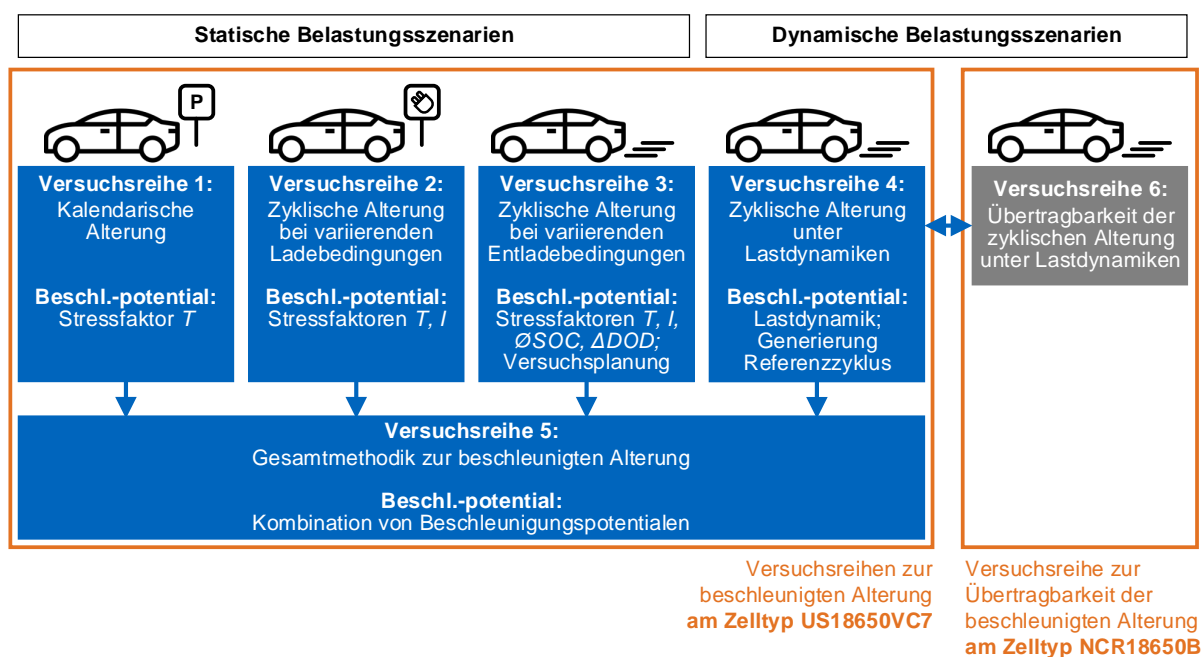


Abbildung 4.1: Übersicht zu den durchgeführten experimentellen Versuchsreihen in dieser Arbeit.

In allen Versuchsreihen wird eine kontinuierliche Belastung der Zellkandidaten (Abschnitt 3.2.2) zur effizienten Nutzung der gegebenen Versuchsdauer umgesetzt. Bei der jeweiligen Beschreibung der Versuchsreihen in Kapitel 5 wird die Anwendung dieser Methode zur Beschleunigung der Alterungscharakterisierung daher nicht wiederholt angeführt.

4.1.1 Beschleunigte kalendarische Alterung

Als erste Versuchsreihe wird die kalendarische Alterung unter statischen Belastungsszenarien, entsprechend dem Betriebsmodus Parken, untersucht. Wie in Tabelle 3.1 konsistent bewertet, sind Temperatur T und Ladezustand SOC die alterungsrelevanten Stressfaktoren der kalendarischen Alterung. Eine Anpassung von T und SOC stellt daher ein Beschleunigungspotential für die kalendarische Alterung dar, wobei eine Erhöhung der Faktorwerte anzustreben ist.

Für den Stressfaktor SOC wird dieses Beschleunigungspotential durch die obere Spannungsgrenze U_{\max} beschränkt, weil eine Überladung der Lithium-Ionen-Zelle zu schädigenden Degradationsmechanismen führen kann [29, 87] und dementsprechend im Widerspruch zur geforderten Mechanismenkonsistenz steht. Für den Stressfaktor T kann mit Bezug auf die Arrhenius-Abhängigkeit in Gleichung 2.3 ein unbegrenztes Beschleunigungspotential angenommen werden. Die Erhöhung von T zur Beschleunigung der kalendarischen Alterung wird in der Literatur [17, 47, 94, 125, 138] diskutiert, jedoch fehlt zum aktuellen Stand eine Bewertung der zusätzlich eintretenden Alterungsmechanismen. So stellen Ecker et al. [125] und Waldmann et al. [94] Abweichungen von der Arrhenius-Abhängigkeit ab 65 °C fest, spezifizieren die sich ändernden Alterungsmechanismen aber nicht. Die Grenzen des Beschleunigungspotentials durch die Anpassung des Stressfaktors T , bedingt durch das Eintreten zusätzlicher Alterungsmechanismen, werden daher in dieser Versuchsreihe evaluiert.

4.1.2 Beschleunigte zyklische Alterung bei variierenden Ladebedingungen

Die zweite Versuchsreihe adressiert die zyklische Alterung mit einem Fokus auf unterschiedliche Ladebedingungen, entsprechend dem Betriebsmodus Laden. Die Entladebedingungen werden in dieser Versuchsreihe nicht variiert. Die Relevanz statischer Belastungen für den Betriebsmodus Laden wird in Abschnitt 3.3.2 angesichts gängiger Ladeverfahren motiviert und folglich in dieser Versuchsreihe als Belastungsszenario verwendet.

Unter Berücksichtigung der widersprüchlichen Bewertung in Tabelle 3.1, wird in dieser Versuchsreihe die Alterungsrelevanz des Stressfaktors Stromrate I in Laderichtung für die zyklische Alterung evaluiert. In Hinblick auf den zu vermeidenden Alterungsmechanismus Lithium-Plating wird die Wechselwirkung mit dem Stressfaktor T berücksichtigt [83]. Die Alterungsrelevanz dieser beiden Stressfaktoren wird mit dieser Versuchsreihe bewertet. Die Stressfaktoren ΔDOD und $\emptyset SOC$ werden für diese Untersuchung konstant gesetzt.

Als weiteres Ziel dieser Versuchsreihe wird das Beschleunigungspotential durch die Erhöhung des Stressfaktors I in Laderichtung evaluiert. Diese Bewertung erfolgt zum einen in Hinblick auf eine Verstärkung der Alterungseffekte, zum anderen bezüglich einer Konsistenz der Alterungsmechanismen. Das Eintreten des Alterungsmechanismus Lithium-Plating wird aufgrund dessen schädigender Wirkung als Grenze für dieses Beschleunigungspotential betrachtet [40].

4.1.3 Beschleunigte zyklische Alterung bei variierenden Entladebedingungen

In der dritten Versuchsreihe wird die zyklische Alterung bei variierenden Entladebedingungen, entsprechend dem Betriebsmodus Fahren, mit statischen Belastungsszenarien untersucht. Die Ladebedingungen werden in dieser Versuchsreihe nicht variiert. Ein statisches Belastungsszenario stellt für die Entladung im Betriebsmodus Fahren eine Vernachlässigung der realen

Lastdynamiken dar. Diese Vereinfachung erfolgt, um die Komplexität der verschiedenen wirkenden Stressfaktoren zu reduzieren und deren Wirkung zunächst einzeln evaluieren zu können. Eine Einzelevaluierung ist erforderlich, weil die Alterungsrelevanz der Stressfaktoren T , I , ΔDOD und $\emptyset SOC$ in der Literatur (Tabelle 3.1) kontrovers diskutiert wird.

In dieser Versuchsreihe wird die Relevanz der genannten Stressfaktoren mit einer Varianz- und Sensitivitätsanalyse bewertet. Sensitivitätsanalysen werden in der Literatur von Su et al. [142] und Dubarry et al. [139] zur Bewertung der Alterungsrelevanz verschiedener zyklischer Stressfaktoren verwendet, jedoch ohne eine Analyse der von den verschiedenen Stressfaktoren bedingten Alterungsmechanismen. Eine Evaluierung der Alterungsmechanismen in Abhängigkeit von den Stressfaktoren der zyklischen Alterung wird daher in dieser Versuchsreihe verfolgt. So kann in Summe mit dieser Versuchsreihe die Alterungsrelevanz wie auch das Beschleunigungspotential der einzelnen Stressfaktoren der zyklischen Alterung bewertet werden.

Sensitivitätsanalysen können unter Verwendung von vollfaktoriellen Versuchsplänen zu einem hohen Testaufwand durch die notwendige Vielzahl an Testpunkten führen [46]. Zur Reduzierung des Testaufwands und somit als Potential zur Beschleunigung wird in dieser Versuchsreihe ein teilfaktorieller Versuchsplan verwendet. Im Weiteren wird die Verkürzung der zyklischen Versuchsdauer für eine Sensitivitätsanalyse verfolgt. In den Arbeiten von Su et al. [142] und Dubarry et al. [139] beträgt die zyklische Versuchsdauer bis zu 1000 EFC beziehungsweise 4000 EFC. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine deutlich kürzere zyklische Versuchsdauer angestrebt, die gleichzeitig hinsichtlich einer weiterhin statistisch signifikanten Beurteilung der Alterungscharakteristik zu evaluieren ist [160].

4.1.4 Beschleunigte zyklische Alterung unter Lastdynamiken

In der vierten Versuchsreihe wird ebenfalls die zyklische Alterung entsprechend dem Betriebsmodus Fahren untersucht. In Ergänzung zur vorangegangenen Versuchsreihe werden nun reale dynamische Belastungsszenarien angewendet und ihre Alterungsrelevanz vergleichend bewertet. In dieser Versuchsreihe werden Belastungsszenarien mit Lastdynamiken von bis zu 1 Hz untersucht. Auch im dynamischen Belastungsfall sind die stattfindenden Alterungsmechanismen als Ergänzung zum aktuellen Stand der Wissenschaft zu analysieren. Die Relevanz der Lastdynamiken wird ebenfalls bezüglich der Alterungsmechanismen bewertet.

Im Weiteren sind explizite Beschleunigungspotentiale für dynamische Belastungsszenarien zu untersuchen. In der vorliegenden Literatur werden die dynamischen Szenarien vorrangig zur Nachbildung der realen Belastungen verwendet und eine entsprechende Beschleunigung wird ausschließlich durch eine kontinuierliche Belastung realisiert [68, 127, 129, 144]. In dieser Versuchsreihe wird als zusätzliches Beschleunigungspotential ein dynamischer Referenzzyklus generiert, der die alterungsrelevanten Stressfaktorbelastungen der realen Anwendung abbildet und Belastungen ohne Alterungsrelevanz zur Einsparung der Testdauer vernachlässigt. Damit wird die zyklische Alterung gezielt verursacht und die verfügbare Versuchsdauer effizient genutzt.

4.1.5 Gesamtmethodik zur beschleunigten Alterung

In dieser Versuchsreihe wird die vierte Teilforschungsfrage nach einer vorteilhaften, systematischen Kombination von Testmethoden der Alterungscharakterisierung sowie zu deren Beschleunigung verfolgt. Eine systematische Kombination von Testmethoden zur Alterung zielt nicht darauf ab, statische und dynamische Belastungsprofile miteinander, zum Beispiel im sequentiellen Wechsel wie in Swierczynski et al. [129] oder in Stroe et al. [128], zu kombinieren.

Stattdessen sollen die unter statischen Szenarien gewonnenen Erkenntnisse auf ein dynamisches Belastungsszenario übertragen werden, um die Alterung unter dynamischen Belastungen weiter zu beschleunigen. Das Konzept dieser Gesamtmethodik stellt Abbildung 4.2 schematisch dar. Durch die Versuchsreihen unter statischen Belastungsszenarien wird die Alterungsrelevanz einzelner Stressfaktoren, mit der damit verbundenen Mechanismenkonsistenz, selektiv untersucht. Diese Erkenntnisse können auf ein dynamisches Belastungsszenario übertragen werden. Dazu wird der in der Versuchsreihe zur zyklischen Alterung unter Lastdynamiken entwickelte Referenzzyklus sowie die Versuchsbedingungen entsprechend angepasst. Die so erzielte zyklische Alterung wird bezüglich des so umgesetzten zusätzlichen Beschleunigungspotentials mit den Ergebnissen der beschleunigten zyklischen Alterung unter Lastdynamiken verglichen.

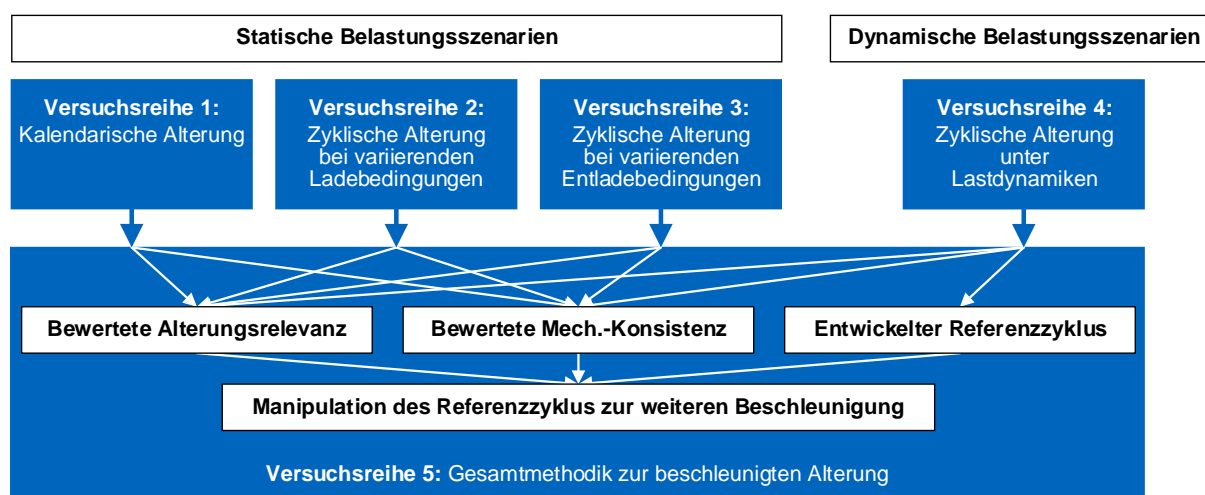


Abbildung 4.2: Konzept für eine Gesamtmethodik zur beschleunigten Alterung.

Durch eine experimentelle Untersuchung dieser Gesamtmethodik kann die Kombinationsfähigkeit von Beschleunigungspotentialen aus statischen und dynamischen Szenarien untersucht werden. Dazu wird zum einen die zusätzliche Verstärkung der Alterungseffekte, zum anderen die unveränderte Konsistenz stattfindender Alterungsmechanismen berücksichtigt.

4.1.6 Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung

Mit dieser Versuchsreihe wird die Teilforschungsfrage nach der Übertragbarkeit zwischen der beschleunigten und der realen Alterung in der Fahrzeuganwendung aufgegriffen. Damit eng verbunden ist auch die Frage nach der Übertragbarkeit der Erkenntnisse zur beschleunigten Alterung auf einen anderen Zelltyp.

Um dem nachzukommen, wird in dieser Versuchsreihe die zyklische Alterung unter Lastdynamiken, und mit Verwendung des entwickelten Referenzzyklus, an einem weiteren Zelltypen untersucht. Zu diesem zweiten Zelltyp (NCR18650B) liegen Kenntnisse über den Alterungszustand in der realen Fahrzeuganwendung nach einer Fahrleistung von rund 25 000 km vor [191], jedoch ohne Kenntnis der exakten Belastungshistorie während der Nutzungsphase.

Die Übertragbarkeit kann auf dieser Grundlage mittels zwei Ansätzen verifiziert werden: Zum einen kann die beschleunigte, zyklische Alterung durch das Lastprofil an den beiden unterschiedlichen Zelltypen in Hinblick auf Alterungsmechanismen und -effekte verglichen werden. Zum anderen kann die beschleunigte mit der realen Alterung anhand eines gleichen Zelltyps verglichen werden. Dafür sollen Zustände mit vergleichbaren Alterungseffekten in Hinblick auf die dazu führenden Alterungsmechanismen analysiert werden.

4.2 Vorgehen zur Bewertung der Versuchsreihen

In den vorgestellten Versuchsreihen werden mitunter verschiedene Potentiale zur Beschleunigung der Alterungscharakterisierung experimentell untersucht und bewertet. Bei der Bewertung wird die Verstärkung der Alterungseffekte sowie die Konsistenz der Alterungsmechanismen im Vergleich zu einem bestimmenden Referenzfall berücksichtigt. Diese Bewertung soll transparent und nachvollziehbar durchgeführt werden.

Um die Verstärkung der Alterungseffekte zu bewerten, werden die beiden quantitativen Kennzahlen $AF_{\Delta C}$ und $AF_{\Delta R}$ bezüglich des erwirkten Faktors der Beschleunigung (engl. accelerating factor, AF) in Gewalt et al. [75] eingeführt. $AF_{\Delta C}$ quantifiziert das Beschleunigungspotential in Hinblick auf den Alterungseffekt ΔC , $AF_{\Delta R}$ respektive für den Alterungseffekt ΔR . Für die Berechnung dieser beiden Kennzahlen werden die Gleichungen 4.1 und 4.1 verwendet.

$$AF_{\Delta C} = \frac{1 - \Delta C_{\text{acc}}}{1 - \Delta C_{\text{ref}}} \quad (4.1)$$

$$AF_{\Delta R} = \frac{1 - \Delta R_{\text{acc}}}{1 - \Delta R_{\text{ref}}} \quad (4.2)$$

Dabei beschreibt ΔC_{acc} beziehungsweise ΔR_{acc} den erzielten Alterungseffekt im beschleunigten Fall, ΔC_{ref} beziehungsweise ΔR_{ref} den Alterungseffekt im unbeschleunigten Referenzfall. Folglich quantifizieren Werte größer als 1 für die beiden Kennzahlen $AF_{\Delta C}$ und $AF_{\Delta R}$ die realisierte Beschleunigung der Alterung gegenüber dem unbeschleunigten Referenzfall. Werte gleich 1 kennzeichnen eine nicht erwirkte Beschleunigung der Alterung trotz angewendetem Potential. Werte kleiner als 1 kennzeichnen eine Verlangsamung der Alterung im Vergleich zum Referenzfall.

Zur Bewertung der Konsistenz der Alterungsmechanismen wird keine quantitative oder qualitative beschreibende Kennzahl eingeführt, weil eine zielführende Definition der Berechnungsvorschrift auf Basis der Messdaten der verwendeten zerstörungsfreien Messmethoden nicht möglich ist. Stattdessen werden die erkennbaren Alterungsmechanismen und -moden in den unterschiedlichen Versuchsreihen beschreibend diskutiert.

4.3 Verwendete Zelltypen

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, werden die fünf Versuchsreihen zur beschleunigten Alterung an einem gemeinsamen Zelltyp durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse auch zwischen den einzelnen Versuchsreihen zu gewährleisten. Dieser Zelltyp ist die Hochenergiezelle US18650VC7 des Herstellers Sony (Murata). Weitere Spezifikationen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt, die dem zugehörigen Datenblatt entnommen [193] und im Rahmen einer Öffnung und Vermessung entsprechender Zellkandidaten ermittelt wurden [75]. Für die verschiedenen Versuchsreihen stehen insgesamt 125 fabrikneue, ungealterte Zellkandidaten zur Verfügung. Diese Zellkandidaten entstammen derselben Produktionscharge und weisen eine gleiche Historie in Hinblick auf Transportwege und Lagerung auf. Nach der Beschaffung werden sie im

Auslieferungszustand, das heißt bei einer Zellspannung von 3,6 V, bei einer Raumtemperatur von etwa 20 °C bis zum Beginn der jeweiligen Versuchsreihe gelagert.

Tabelle 4.1: Spezifikationen des Zelltyps US18650VC7 des Herstellers Sony (Murata) [193]. Angaben aus eigener Messung sind mit * gekennzeichnet.

Hersteller, Typbezeichnung	Sony (Murata), US18650VC7
Zellformat	Zylindrisch, 18650
Anodenmaterial	Graphit mit Silizium-Dotierung (SiC)
Kathodenmaterial	Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium (NCA)
Nominelle Kapazität C_{nom}	3,5 Ah
Ladeschlussspannung U_{max}	4,2 V
Nominelle Spannung U_{nom}	3,6 V
Entladeschlussspannung U_{min}	2,5 V
Maximale Strombelastung in Laderichtung $I_{\text{max,cha}}$	0,3 A/Ah beziehungsweise 1,0 A
Maximale Strombelastung in Entladerichtung $I_{\text{max,dis}}$	-2,3 A/Ah beziehungsweise -8,0 A
Gewicht m	47,2 g
Abmessungen Anode*	$l = 69,5 \text{ cm}$, $b = 6,0 \text{ cm}$
Dicke Aktivmaterial Anode*	$d = 105 \text{ }\mu\text{m}$
Abmessungen Kathode*	$l = 63,0 \text{ cm}$, $b = 5,8 \text{ cm}$
Dicke Aktivmaterial Kathode*	$d = 69 \text{ }\mu\text{m}$

Für die Versuchsreihe zur Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung wird die Hochenergiezelle NCR18650B des Herstellers Panasonic verwendet. Deren Spezifikationen zeigt Tabelle 4.2. An diesem Zelltyp wird im Rahmen dieser Arbeit keine Zellöffnung mit zusätzlichen Vermessungen durchgeführt. Gegenüber dem Zelltyp US18650VC7 weist der Zelltyp NCR18650B ein vergleichbares Kathodenmaterial (NCA, keine Kenntnis zu den genauen Massenanteilen) jedoch keine Silizium-Dotierung der Graphitanode auf. Vom Zelltyp NCR18650B stehen fünf Zellkandidaten zur Verfügung, die der Arbeit von Hust [191] entstammen. Die Zellkandidaten werden bis zur Verwendung in dieser Arbeit nicht alterungsrelevant zyklisiert, die genaue Lager- und Transporthistorie ist jedoch nicht bekannt. Ein fortgeschrittener kalendarischer Alterungszustand ist durch eine mehrjährige Lagerung nach Produktion anzunehmen. Zu diesem Zelltyp liegen durch die Arbeit von Hust Kenntnisse über die Alterung in der realen Fahrzeuganwendung vor. Die im Batteriesystem des Tesla Model S (1. Generation) real gealterten Zellkandidaten werden als typgleich zum Zelltyp NCR18650B angenommen [194]. Es stehen fünf real gealterte Zellkandidaten zur Verfügung, die einem demontierten Batteriesystemmodul entstammen und einen Alterungszustand entsprechend einer Fahrleistung von rund 25 000 km aufweisen.

Tabelle 4.2: Spezifikationen des Zelltyps NCR18650B des Herstellers Panasonic [195].

Hersteller, Typbezeichnung	Panasonic, NCR18650B
Zellformat	Zylindrisch, 18650
Anodenmaterial	Graphit (C)
Kathodenmaterial	Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium (NCA)
Nominelle Kapazität C_{nom}	3,4 Ah
Ladeschlussspannung U_{max}	4,2 V
Nominelle Spannung U_{nom}	3,6 V
Entladeschlussspannung U_{min}	2,5 V
Maximale Strombelastung in Laderichtung $I_{\text{max,cha}}$	0,5 A/Ah beziehungsweise 1,7 A
Maximale Strombelastung in Entladerichtung $I_{\text{max,dis}}$	-2,0 A/Ah beziehungsweise -6,8 A
Gewicht m	48,5 g

4.4 Verwendete Versuchs- und Messmethoden

Im Folgenden werden die verwendeten Versuchs- und Messmethoden beschrieben. Diese werden in allen durchgeführten Versuchsreihen sowie für alle verwendeten Zelltypen verwendet. Die zugehörigen Messroutinen und -parameter sind in Anhang A tabellarisch zusammengefasst.

4.4.1 Aktivierungszyklisierung

Zu Beginn jeder Versuchsreihe werden an den verwendeten Zellkandidaten zehn konsekutive Halbzyklen im mittleren SOC-Bereich (25 % bis 75 %) mit geringen Stromraten in Lade- ($I_{CC} = 0,5 \text{ A/Ah}$) und Entladerichtung ($I_{CC} = -1,0 \text{ A/Ah}$) bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Mit der Aktivierungszyklisierung sollen Formierungsprozesse abgeschlossen [106], elektrochemische Ausgleichsvorgänge in der Graphitanode bewirkt [101, S. 65] und folglich Störeffekte durch unterschiedliche Lagerdauern zwischen Produktion und Versuchsbeginn ausgeglichen werden.

4.4.2 Kapazitätsbestimmung

Im Rahmen regelmäßiger Check-Up-Messungen, demnach initial nach der Aktivierungszyklisierung sowie während einer Versuchsreihe, wird die Kapazität C der Zellkandidaten bestimmt und deren alterungsbedingte Veränderung ΔC als Alterungseffekt ausgewertet. Die Verwendung einer gleichbleibenden Messroutine ist dabei essentiell für die Vergleichbarkeit der ermittelten Kapazitätswerte aufgrund der Abhängigkeit von beispielsweise Zelltemperatur und verwendeten Stromraten [16, S. 16]. In dieser Arbeit beschreibt der Parameter C den Energieinhalt des Zellkandidaten in Entladerichtung. Diese Festlegung entspricht dem Stand der Wissenschaft [17, 33, 196] und bildet im Kontext der Fahrzeuganwendung zielführend den nutzbaren Energieinhalt der Lithium-Ionen-Zelle ab.

Die Messroutine zur Kapazitätsbestimmung wird bei einer Umgebungs- und Zelltemperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ begonnen. Wie in Abbildung 4.3 dargestellt, wird der Zellkandidat ausgehend von einem beliebigen SOC bei Beginn der Messroutine zunächst mit einem CCCV-Verfahren ($I_{CC} = 0,33 \text{ A/Ah}$, $I_{CV,cut} = 0,04 \text{ A/Ah}$) geladen. Nach einer 30-minütigen Pause zur Relaxation wird der Zellkandidat ebenfalls mit einem CCCV-Verfahren ($I_{CC} = -0,33 \text{ A/Ah}$, $I_{CV,cut} = -0,05 \text{ A/Ah}$) entladen. Durch die Verwendung von CCCV-Verfahren in Lade- sowie Entladerichtung können bei

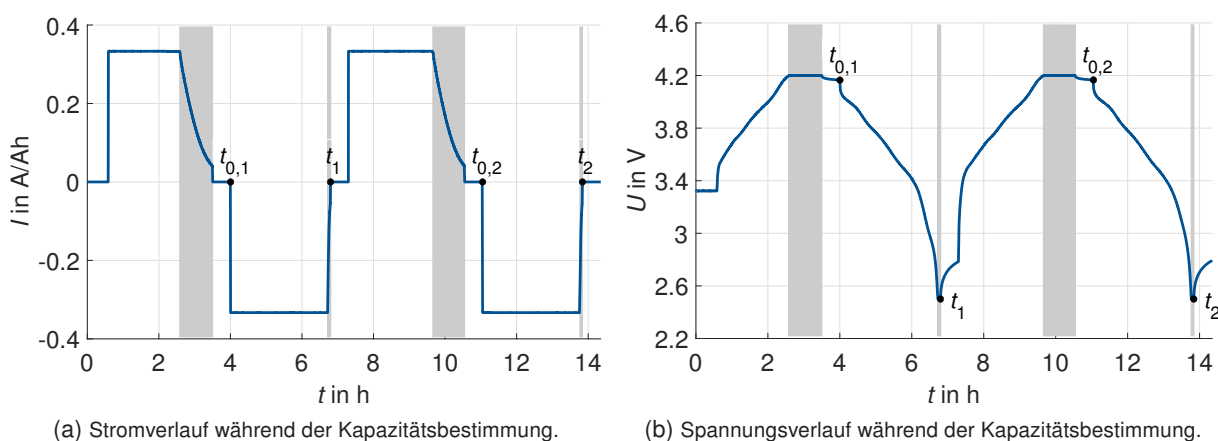


Abbildung 4.3: Messroutine zur Kapazitätsbestimmung mit CCCV-Verfahren in Lade- sowie Entladerichtung. Zur Verdeutlichung der jeweiligen Zeitdauern sind die CV-Phasen in Lade- sowie Entladerichtung grau hinterlegt.

der Kapazitätsbestimmung primär kapazitive Zellcharakteristika abgebildet und die Effekte auftretender Überspannungen reduziert werden [17, 100]. Der beschriebene Lade-/Entladezyklus wird zweimal wiederholt. Dadurch werden zwei redundante Messwerte zur Entlademenge am Ende der CV-Phase ermittelt, die zur Reduzierung messtechnikbedingter Streueffekte als finaler Kapazitätswert C gemittelt werden. Der erste Messwert für die Entlademenge ergibt sich durch die zeitliche Integration des Stromverlaufs zwischen den Zeitpunkten $t_{0,1}$ und t_1 während der Entladung der Lithium-Ionen-Zelle mit abnehmendem Spannungsverlauf, der zweite Wert durch die Integration zwischen den Zeitpunkten $t_{0,2}$ und t_2 . Die Strombelastung ist in der Messroutine in Relation zur nominellen Zellkapazität des zu vermessenden Zelltyps als Stromrate in der Einheit A/Ah festgelegt.

Abbildung 4.3 zeigt weiterhin, dass sich die zeitlichen Dauern der CV-Phasen zwischen Lade- und Entladerichtung unterscheiden. Diese Diskrepanz lässt sich neben der Richtungsabhängigkeit dynamischer Überspannungseffekte (Abbildung 2.2) mit den genannten unterschiedlichen Abbruchwerten für die Stromstärke ($I_{CV,cut}$) in Lade- und Entladerichtung begründen.

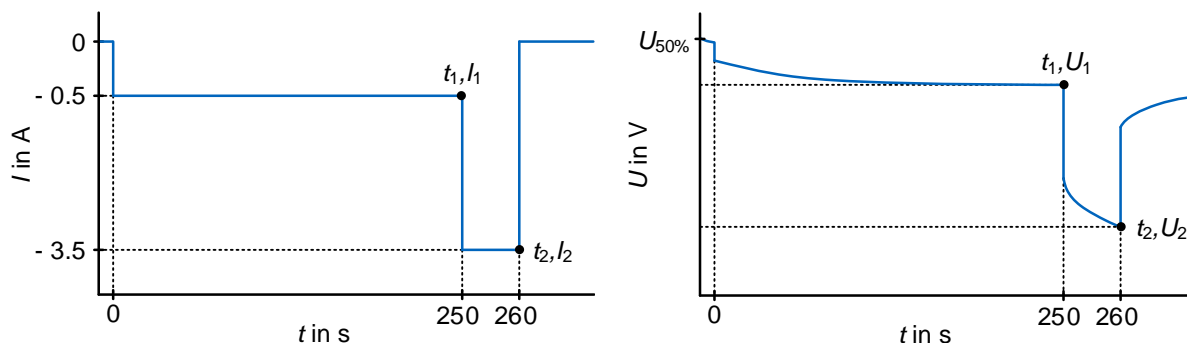
4.4.3 Widerstandsbestimmung

Ebenfalls im Rahmen der Check-Up-Messungen wird im direkten Anschluss an die Kapazität C der Widerstand R des Zellkandidaten durch eine entsprechende Messroutine bestimmt. Analog zu ΔC wird dessen alterungsbedingte Veränderung ΔR als Alterungseffekt evaluiert. Der Widerstand ist ein Maß für die Leistungsfähigkeit der Lithium-Ionen-Zelle, das abhängig von der Strombelastung, der aktuellen Zelltemperatur und des SOC ist. Zur Widerstandsbestimmung gibt es verschiedene Verfahren, die jeweils unterschiedliche dynamische Effekte bezüglich der jeweiligen Zeitkonstante einschließen [32]. Folglich ist auch für die Bestimmung von R eine gleichbleibende Messroutine essentiell, um eine Vergleichbarkeit der gewonnenen Messergebnisse zu ermöglichen. Der Parameter R beschreibt in dieser Arbeit den Gleichstromwiderstand bei einer Zelltemperatur von 25 °C und einer Zellspannung, die bezüglich der initialen OCV-Kennlinie einem SOC von 50 % entspricht.

Zur Widerstandsbestimmung wird der Zellkandidat zunächst auf diese Zellspannung mit einem CCCV-Verfahren ($I_{CC} = 0,5$ A/Ah, $I_{CV,cut} = 0,1$ A/Ah) geladen. Da die Widerstandsbestimmung stets im direkten Anschluss an die Kapazitätsbestimmung durchgeführt wird, deren Messroutine mit einer vollständigen Entladung des Zellkandidaten endet, erfolgt die Einstellung der Zellspannung konsistent in Laderichtung. Im Anschluss an die Ladephase erfolgt eine 5-minütige Pause ohne Strombelastung zur thermischen Relaxation. Danach wird ein zweistufiges Stromprofil in Entladerichtung, wie in Abbildung 4.4a dargestellt, appliziert. In der ersten Profilphase erfolgt eine Entladung mit einer geringen Stromstärke von $-0,5$ A für eine Dauer von 250 s, um den Überspannungseffekten durch die vorangegangene Ladung entgegenzuwirken und gleichzeitig den SOC nur geringfügig zu verändern. In der zweiten Profilphase wird der Zellkandidat mit einem 10-sekündigen Entladepuls ($I = -3,5$ A) belastet. In Anlehnung an die Methode des VDA (Verband der Automobilindustrie) [197] wird der Widerstandswert R an den Strombeziehungsweise Spannungsflanken dieses Entladepulses ausgewertet. Die Berechnung des Widerstands R erfolgt entsprechend dem Ohmschen Gesetz nach Gleichung 4.3 [177]

$$R = \frac{U_2 - U_1}{I_2 - I_1}, \quad (4.3)$$

wobei I_1 und U_1 die Strom- und Spannungswerte zum letzten Zeitpunkt vor Applikation des 10-sekündigen Entladepulses sind ($t = 250$ s in Abbildung 4.4). I_2 und U_2 sind die Strom- und Spannungswerte zum letzten Zeitpunkt des Entladepulses ($t = 260$ s in Abbildung 4.4). Die absoluten Stromstärken während dieses zweistufigen Stromprofils gelten für alle verwendeten Zelltypen in dieser Arbeit.



(a) Stromverlauf während der Widerstandsbestimmung.

(b) Spannungsverlauf während der Widerstandsbestimmung.

Abbildung 4.4: Messroutine zur Widerstandsbestimmung mit zweistufigem Stromprofil.

4.4.4 Differentielle Spannungsanalyse

Im Weiterem wird die Differentielle Spannungsanalyse (engl. Differential Voltage Analysis, DVA) als Messmethode in den Check-Up-Messungen eingesetzt. Als Ergänzung zur Bestimmung der nutzbaren Entladekapazität durch die Kapazitätsbestimmung (Abschnitt 4.4.2) können mit der DVA Rückschlüsse auf die stattfindenden Alterungsmechanismen und -moden getroffen werden, die die Kapazitäten der Zellelektroden beeinflussen. Dazu werden Charakteristika im Zellpotential den beiden Elektroden zugeordnet und evaluiert. Als zerstörungsfreie Messmethode ermöglicht die DVA qualitative und quantitative Aussagen ohne regelmäßige Zellöffnungen und den Bedarf an kostenintensivem Testequipment [27, 198]. Damit können, im Vergleich zu Post-Mortem-Analysen, Messungen an einem Zellkandidaten über den Alterungsprozess hinweg wiederkehrend durchgeführt und die Versuchsreihe anschließend fortgesetzt werden.

Grundlagen

Zur Durchführung der DVA wird der Zellkandidat mit einer kleinen Stromrate und unter Anwendung eines CC-Verfahrens ge- oder entladen, um die OCV der Zelle anzunähern [27]. Nach Gleichung 2.1 wird damit auch die Differenz der beiden Elektrodenpotentiale angenähert. Durch die Ableitung der gemessenen Zellspannung U während der CC-Ladung beziehungsweise -Entladung nach dem Ladungsdurchsatz Q bilden sich die Phasenübergänge in den Kristallstrukturen der Elektrodenmaterialien bei der De- beziehungsweise Interkalation als charakteristische Marker in der DVA-Kurve aus [27]. In Erweiterung zu Gleichung 2.1 gilt für die Ableitung dU/dQ Gleichung 4.4 [27]

$$\left(\frac{dU}{dQ}\right) \approx \left(\frac{d\varphi_{\text{Kathode}}}{dQ}\right) - \left(\frac{d\varphi_{\text{Anode}}}{dQ}\right), \quad (4.4)$$

wobei U die gemessene Zellspannung ist und der angenäherten OCV-Kennlinie U_{OCV} entspricht. φ_{Kathode} und φ_{Anode} sind die Potentiale der beiden Zellelektroden.

Zur experimentellen Überprüfung von Gleichung 4.4 werden aus zwei Vollzellen des Zelltyps US18650VC7 Halbzellen der Anode und der Kathode im Format CR2016 hergestellt. Anschließend wird eine DVA-Messung an der Vollzelle sowie an den beiden Halbzellen durchgeführt. Die Elektrodenpotentiale φ sind als Halbzellenspannung U folglich extern messbar. Das Vorgehen zur Halbzellenherstellung und -vermessung wird in Sturm et al. [107] beschrieben. Die Ergebnisse dieser Messung zeigt Abbildung 4.5. Darin sind die Ableitungen dU/dQ mit den jeweiligen Kapazitäten Q_0 der Voll- beziehungsweise Halbzellen normiert und als DVA-Kurven über den SOC aufgetragen. Es wird so gezeigt, dass die DVA-Kurve der Vollzelle (VC7) in Näherung der betragsmäßigen Superposition der DVA-Kurven der Halbzellen (NCA + SiC) entspricht, womit die Gültigkeit von Gleichung 4.4 graphisch nachgewiesen ist. Als ursächlich für Abweichungen zwischen den Kurven der Vollzelle (VC7) und der betragsmäßigen Superposition (NCA + SiC) sind unterschiedliche Elektrodengeometrien sowie die abweichenden Elektrolyten in Vollzelle und Halbzellen zu nennen. Diese Diskrepanzen werden in Gewalt et al. [75] weiter diskutiert.

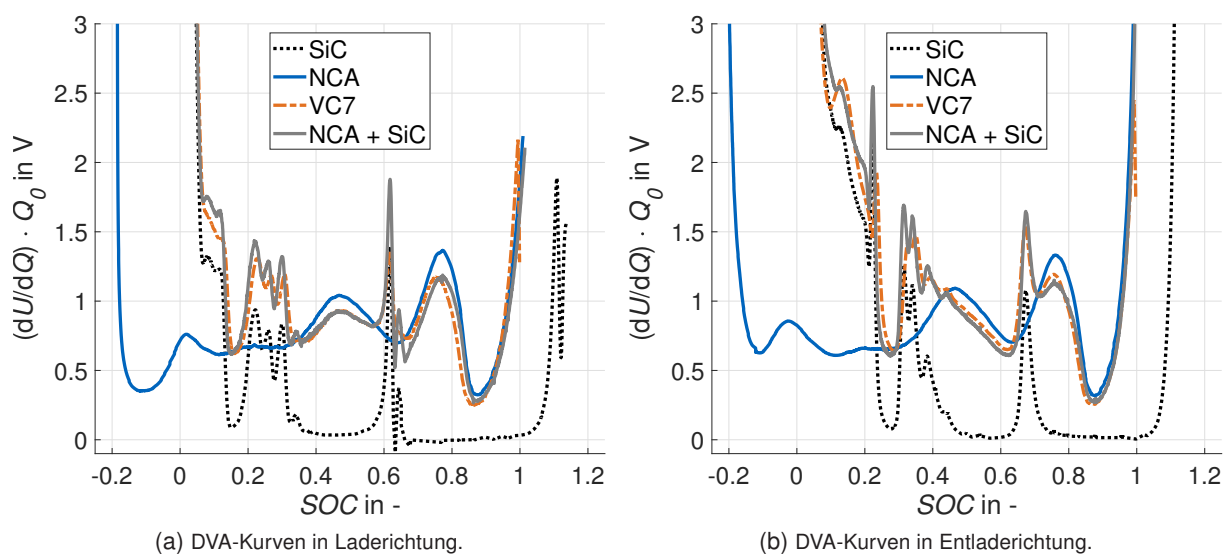


Abbildung 4.5: Ergebnisse zur DVA-Messung in Lade- und Entladerichtung an der Vollzelle im Format 18650 (VC7), den Halbzellen im Format CR2016 (SiC, NCA) sowie zur analytischen Rekonstruktion der Vollzelle aus den Halbzellenkurven (SiC + NCA) für den Zelltyp US18650VC7. Entnommen aus Gewalt et al. [75].

Die Abbildungen 4.5a und 4.5b zeigen, dass die charakteristischen Marker in der DVA-Kurve der Vollzelle (VC7) den beiden Halbzellenkurven (NCA, SiC) und dementsprechend den beiden Elektroden eindeutig zugeordnet werden können. Anhand der Halbzellenkurven (NCA, SiC) wird außerdem erkennbar, dass das ansteigende Potential der Anode das Entladeende ($SOC = 0\%$) der Vollzelle bestimmt, wohingegen das ansteigende Potential der Kathode das Ladeende ($SOC = 100\%$) definiert.

Für eine valide Evaluierung der alterungsbedingten Veränderung der charakteristischen Marker muss die Abhängigkeit von verschiedenen Messparametern berücksichtigt werden. Abbildung 4.5 verdeutlicht die unterschiedlichen horizontalen Positionen und vertikalen Ausprägungen der charakteristischen Marker bezüglich Lade- und Entladerichtung. Diese Unterschiede sind insbesondere für die Anode aufgrund der richtungsabhängigen Ausbildung der Graphit-Stages zu erkennen [25]. Im Weiteren muss die Abhängigkeit von Temperatur und Stromrate, wie in Abbildung 4.6 dargestellt, berücksichtigt werden. Abbildung 4.6a zeigt die Abhängigkeit von der Stromrate in Laderichtung. Mit zunehmender Ladestromrate werden die Phasenübergänge in den Kristallstrukturen der Elektroden vermehrt von kinetischen Effekten überlagert. In der Folge flachen die Marker in der DVA-Kurve ab und sind nicht eindeutig identifizierbar. Außerdem wird in

Abbildung 4.6a deutlich, dass mit zunehmender Ladestromrate der Anteil der differenzierbaren CC-Phase ($(dU/dQ)_{CC} \neq 0 \text{ V}$, $(dU/dQ)_{CV} = 0 \text{ V}$) über den SOC-Bereich abnimmt. Entsprechend reduziert sich nachteilig der Betriebsbereich der Lithium-Ionen-Zelle, der mittels DVA analysiert werden kann. Abbildung 4.6b verdeutlicht daneben die Temperaturabhängigkeit der DVA-Kurven, insbesondere in Hinblick auf die vertikale Ausprägung der charakteristischen Marker. Lewerenz und Sauer [158] benennen die Markerhöhe als Indikator für die Homogenität der Lithium-Verteilung im Aktivmaterial, wobei die Homogenität mit zunehmender Höhe ebenfalls zunimmt. Da für die Aufnahme der DVA-Kurven in Abbildung 4.6b jeweils derselbe Prüfplan, mit einer 60-minütigen Pause zur Relaxation vor Beginn der DVA-Messung, verwendet wurde, kann aus den Unterschieden eine Temperaturabhängigkeit der Homogenität geschlussfolgert werden.

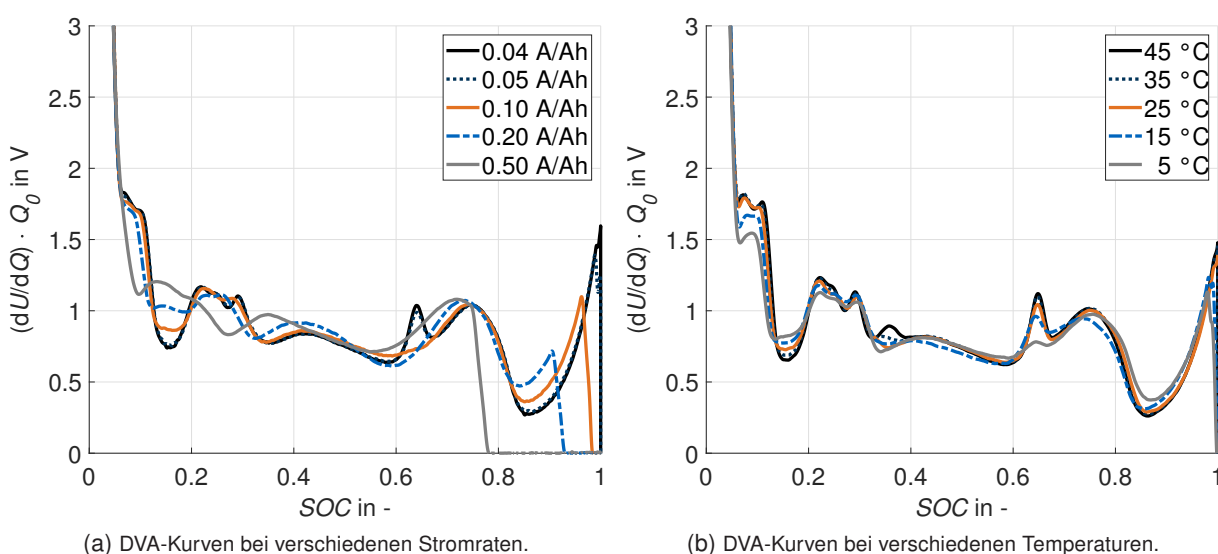


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der Ausprägung der DVA-Kurven von Stromrate und Temperatur für den Zelltyp US18650VC7.

In Anbetracht der gezeigten Abhängigkeiten wird für die Messroutine der DVA in dieser Arbeit festgelegt, dass die Auswertung in Laderichtung erfolgt und die CC-Ladung (und Entladung) der Zellkandidaten mit einer Ladestromrate von 0,05 A/Ah erfolgt. Die DVA wird bei einer Umgebungs- und Zelltemperatur von 25 °C durchgeführt.

Durch den Vergleich der anodischen Halbzellenkurven mit denen von reinen Graphitanoden in den Arbeiten von Keil [17] und Hust [191], die den Zelltyp NCR18650B adressieren, kann das Plateau im SOC-Bereich von 3 % bis 10 % in Abbildung 4.5 dem Siliziumanteil im anodischen Aktivmaterial zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird mit gleichen Annahmen in der Literatur [108, 116, 199] bestätigt. Als mögliche Ursache für ein siliziumspezifisches Plateau nennt Key et al. [118] Besonderheiten im Interkalationsmechanismus von Silizium aufgrund der ausgeprägten Volumenausdehnung. Diese führe dazu, dass sich Bindungen in der Silizium-Kristallstruktur, insbesondere während der ersten Lade-/Entladezyklen, neu anordnen. Für Graphitanoden mit Silizium-Dotierung habe das aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Materialkomponenten zur Folge, dass sich auch die Graphitstruktur während der ersten Lade-/Entladezyklen noch verändere [114, 116]. Eine verstärkte SEI-Bildung gehe damit einher [113]. In der Folge verändere sich das Anodenpotential und somit die charakteristische Form der DVA-Kurve während der ersten Zyklen. Um diese Besonderheit von SiC-Zellen experimentell nachzuweisen, wird ein fabrikneuer Kandidat des Zelltyps US18650VC7 mit zehn aufeinanderfolgenden DVA-Messungen belastet (Abbildung 4.7). Die DVA-Kurven verdeutlichen, dass sich das siliziumspezifische Plateau während der DVA-bedingten Lade-/Entladezyklen in

seiner charakteristischen Form ausbildet und stabilisiert, wonach stattfindende Änderungen in der Anodenstruktur anzunehmen sind. Diese materialbedingte Entwicklung stützt die Relevanz einer Aktivierungszyklisierung von SiC-Zellen vor Beginn einer Versuchsreihe mit Auswertung der alterungsbedingten Veränderungen in den DVA-Kurven.

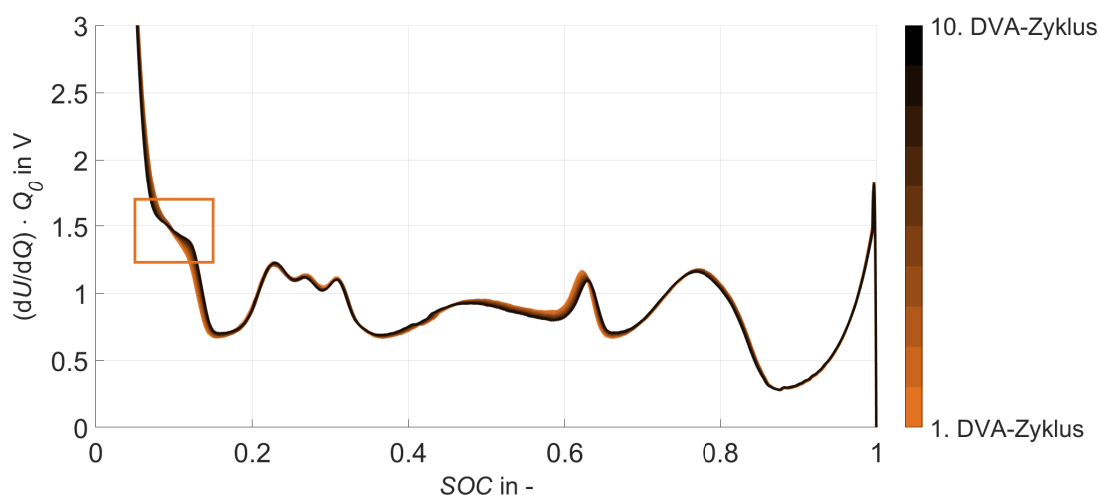


Abbildung 4.7: Entwicklung der DVA-Kurven während zehn aufeinanderfolgenden Messungen an einem fabrikneuen Zellkandidaten des Zelltyps US18650VC7 ohne vorherige Aktivierungszyklisierung. Markiert ist die Ausbildung des siliziumspezifischen Plateaus.

Definition von charakteristischen Kapazitäten

In Anlehnung an das Vorgehen von Keil [17] und Zilberman et al. [108, 111] werden auf Basis der DVA-Kurven elektrodenspezifische, charakteristische Kapazitäten definiert. Mit diesen Kapazitätswerten kann der Alterungseffekt ΔC differenziert werden, indem die Kapazitätsveränderung der Vollzelle auf die Veränderung von anoden- oder kathodenspezifischen Kapazitäten zurückgeführt wird. Im Weiteren können die Alterungsmoden Verlust an aktivem Anodenmaterial LAM_A , Verlust an aktivem Kathodenmaterial LAM_C und Verlust an zyklisierbaren Lithium-Ionen LLI anhand der charakteristischen Kapazitäten quantifiziert werden [43, 44, 98, 99].

Die festgelegten charakteristischen Kapazitäten für den Zelltyp US18650VC7 zeigt Abbildung 4.8. Die charakteristischen Kapazitäten der Anode ($C_{C,1}$, $C_{C,2}$, $C_{C,3}$, C_{SiC}) beschreiben die Lademengen zwischen anodenspezifischen Markern der DVA-Kurve in der Einheit Ah. So beziehen sich alle charakteristischen Anodenkapazitäten zum einen auf das Entladeende, zum anderen auf einen entsprechenden anodenspezifischen Marker in der DVA-Kurve der Vollzelle. Für das anodenspezifische Plateau SiC-I wird keine charakteristische Kapazität eingeführt, weil die horizontale Position eines Plateaus als algebraischer Sattelpunkt anhand der ersten Ableitung nicht eindeutig auswertbar ist. Veränderungen an diesem Plateau werden daher in den Ergebnissen dieser Arbeit qualitativ diskutiert. Die charakteristischen Kapazitäten der Kathode ($C_{NCA,1}$, $C_{NCA,2}$) beziehen sich auf das Ladeende sowie auf die charakteristischen Marker der Kathode in der DVA-Kurve. Als Kombination verbindet die charakteristische Kapazität C_B den zentralen Anodenmarker SiC-III und das Ladeende als Marker der Kathode. Damit spezifiziert der Parameter C_B ein Verhältnis für die Anoden- und Kathodenkapazität und folglich ein Maß für das Elektrodenbalancing [17, S. 37].

Am Zelltyp NCR18650B wird im Rahmen dieser Arbeit kein Halbzellenbau mit einer entsprechenden Vermessung durchgeführt, weil entsprechende Messergebnisse durch die Arbeit

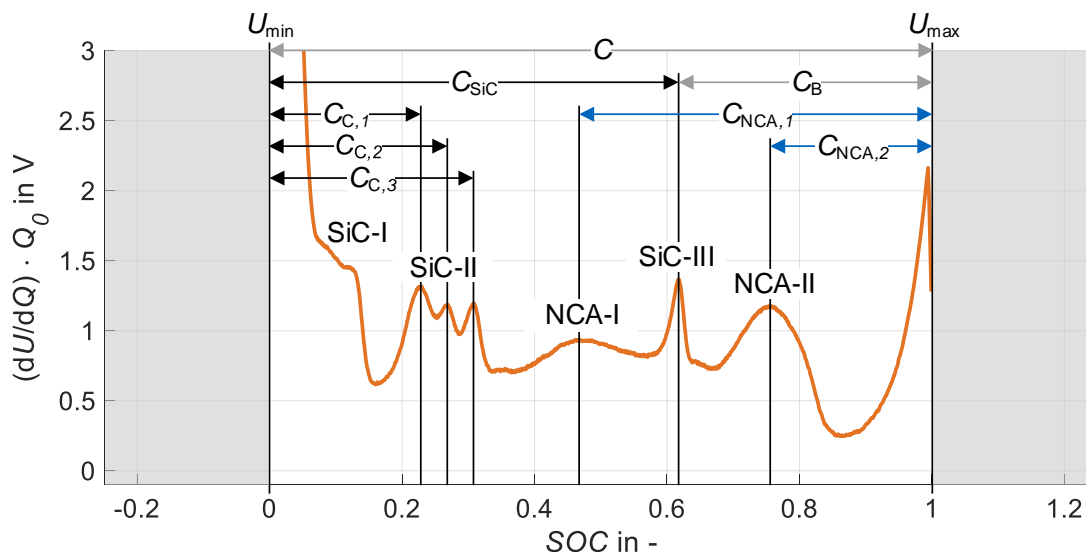


Abbildung 4.8: Spezifikation der charakteristischen Kapazitäten in der DVA-Kurve der Vollzelle für den Zelltyp US18650VC7 als Grundlage für die Evaluation der Alterung in den Versuchsreihen zur beschleunigten Alterung. Entnommen aus Gewalt et al. [75].

von Hust [191] vorliegen. Die Spezifikation der charakteristischen Kapazitäten für den Zelltyp NCR18650B zeigt Abbildung 4.9. Die zugrundeliegende DVA-Messung erfolgt mit der bereits beschriebenen Messroutine, folglich mit einer Stromrate von 0,05 A/Ah und bei einer Temperatur von 25 °C. Die Auswertung der charakteristischen Kapazitäten erfolgt analog in Laderichtung. Alle anodenspezifischen Kapazitätswerte ($C_{C,1}$, $C_{C,2}$, C_C) beziehen sich auf das Entladeende sowie auf die verschiedenen anodenspezifischen Marker in der DVA-Kurve. Für den kathodenspezifischen Wert C_{NCA} gilt gleiches mit Bezug auf das Ladeende. Analog zur Festlegung in Abbildung 4.8 wird C_B auch für den Zelltyp NCR18650B als kombinierte charakteristische Kapazität mit Charakteristika beider Elektroden festgelegt.

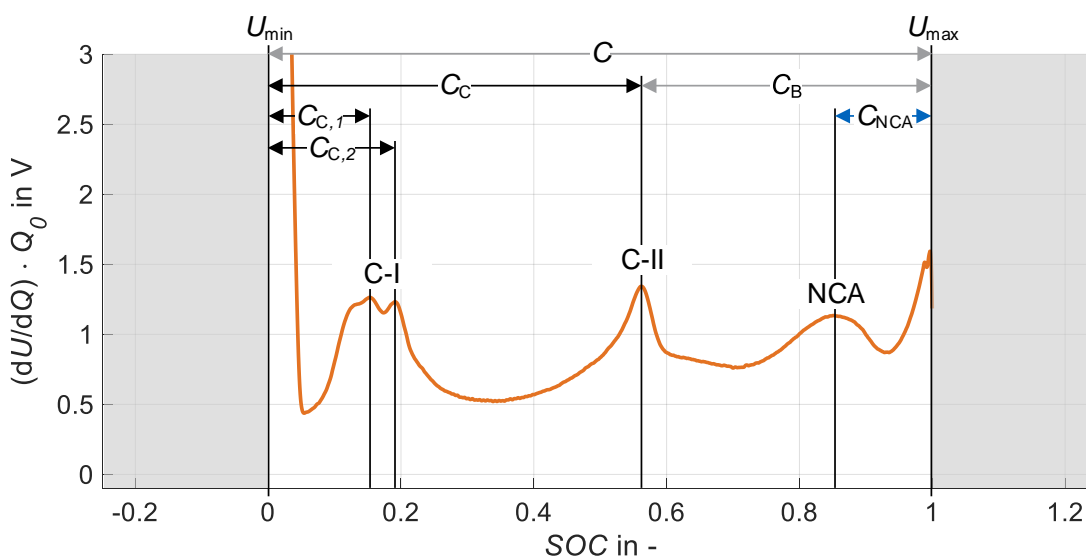


Abbildung 4.9: Spezifikation der charakteristischen Kapazitäten in der DVA-Kurve der Vollzelle für den Zelltyp NCR18650B als Grundlage für die Evaluation der Alterung in der Versuchsreihe zur Übertragbarkeit. Zuordnung der elektrodenspezifischen Marker nach Hust [191].

Initiale Streuungscharakterisierung

Die Auswertung der charakteristischen Kapazitäten beruht, wie bei den Parametern ΔC und ΔR , auf einer Quantifizierung der alterungsbedingten Veränderung in Relation zum initialen, ungealterten Zustand. Um die Fähigkeit dieses Vorgehens zu eruieren, wird im Folgenden die Streuung der charakteristischen Kapazitätswerte zum Initialzustand bewertet. Mit diesem Wissen kann bei der Evaluierung in den Versuchsreihen abgeschätzt werden, ob zu beobachtende Veränderungen der charakteristischen Kapazitätswerte auf die Alterung oder auf eine inhärente Streuung zurückzuführen sind.

Diese Streuungscharakterisierung wird am Zelltyp US18650VC7 ausgewertet. Neben der zu erwartenden Streuung wird darin der Einfluss des Versuchsstartzeitpunkts und dementsprechend der zeitlichen Dauer zwischen Zellbeschaffung und Versuchsstart untersucht. Der Zeitpunkt des Versuchsstarts ist näherungsweise dem Zeitpunkt der initialen DVA-Messung gleichzusetzen. Es ist anzumerken, dass zwischen Versuchsstart und initialer DVA-Messung eine Aktivierungszyklisierung, wie beschrieben in Abschnitt 4.4.1, durchgeführt wird. Unter diesen Voraussetzungen wird eine Streuungscharakterisierung zu den Messergebnissen der initialen DVA-Messung anhand der folgenden drei Datengruppen durchgeführt:

- Gruppe A beinhaltet Messdaten von Zellkandidaten mit dem Versuchsstartzeitpunkt 04/2018, somit liegen 16 Monate zwischen Beschaffung und Versuchsstart.
- Gruppe B beinhaltet Messdaten von Zellkandidaten mit dem Versuchsstartzeitpunkt 05/2019, somit liegen 29 Monate zwischen Beschaffung und Versuchsstart.
- Gruppe C beinhaltet Messdaten von Zellkandidaten mit dem Versuchsstartzeitpunkt 02/2020, somit liegen 38 Monate zwischen Beschaffung und Versuchsstart.

Bei der Auswertung werden nur Messdaten berücksichtigt, die mit der gleichen Messtechnik (Basytec CTS) aufgenommen wurden. Durch die Ausschließung anderer Messdaten ergibt sich in Summe eine Anzahl von $n = 17$ Datensätzen für die Gruppen A, B und C.

Abbildung 4.10a zeigt die entsprechenden, initialen DVA-Kurven in den drei Gruppen A, B und C, aufgetragen über die Ladungsmenge Q , und verdeutlicht graphisch die Streuung der Kurven in diesen drei Gruppen. Als Ausnahme zur überwiegenden Deckungsgleichheit der Kurven zeigen sich voneinander abweichende Verläufe am Anodenmarker SiC-III. Dieser Marker bestimmt nach

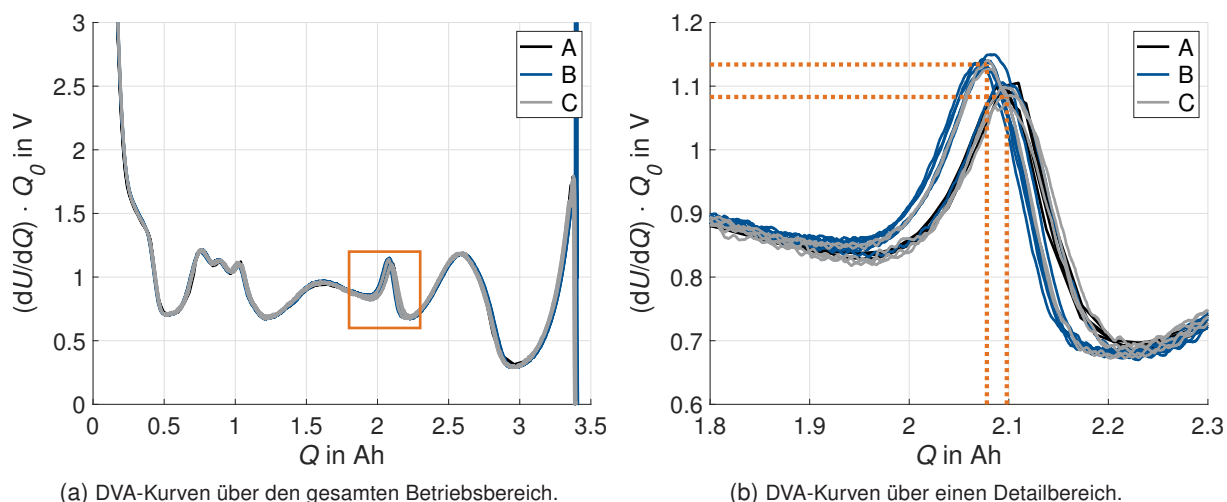


Abbildung 4.10: Initiale DVA-Kurven in den Gruppen A, B und C am Zelltyp US18650VC7.

Abbildung 4.8 die Werte der charakteristischen Kapazitäten C_{SiC} und C_B . In Abbildung 4.10a ist der Bereich der abweichenden Kurvenverläufe durch ein Rechteck gekennzeichnet und in Abbildung 4.10b vergrößert dargestellt. In Abbildung 4.10b ist so zu erkennen, dass in Bezug auf den Marker SiC-III innerhalb der Gesamtdatenmenge (Gruppen A, B und C) zwischen zwei Gruppen mit einer linksgerichteten (2,08 Ah) respektive einer rechtsgerichteten (2,10 Ah) Markerposition differenziert werden kann. Alle Messdaten von Gruppe A weisen einen rechtsseitig ausgerichteten Marker SiC-III auf. In den Daten der Gruppen B und C ist der Marker rechts- oder linksseitig ausgerichtet. Entsprechend der links- beziehungsweise rechtsseitigen Ausrichtung der Markerposition treten auch unterschiedliche, mittlere Markerhöhen mit höheren (1,13 V) beziehungsweise niedrigeren Werten (1,08 V) auf.

Die charakteristischen Kapazitäten zu diesen DVA-Kurven zeigt Abbildung 4.11. Zu jeder charakteristischen Kapazität ist der Mittelwert M sowie die absolute Standardabweichung s für die Gesamtdatenmenge (Gruppen A, B und C) angegeben. Die entsprechenden gruppenbezogenen Kennwerte sind im Anhang in Abschnitt B.2 aufgeführt. Diesbezüglich muss auf den geringen Datenumfang je Gruppe ($n_A = 4$, $n_B = 8$, $n_C = 5$) hingewiesen werden, wodurch die gruppenbezogenen Kennwerte durch die Einzelwerte deutlich beeinflusst werden [176].

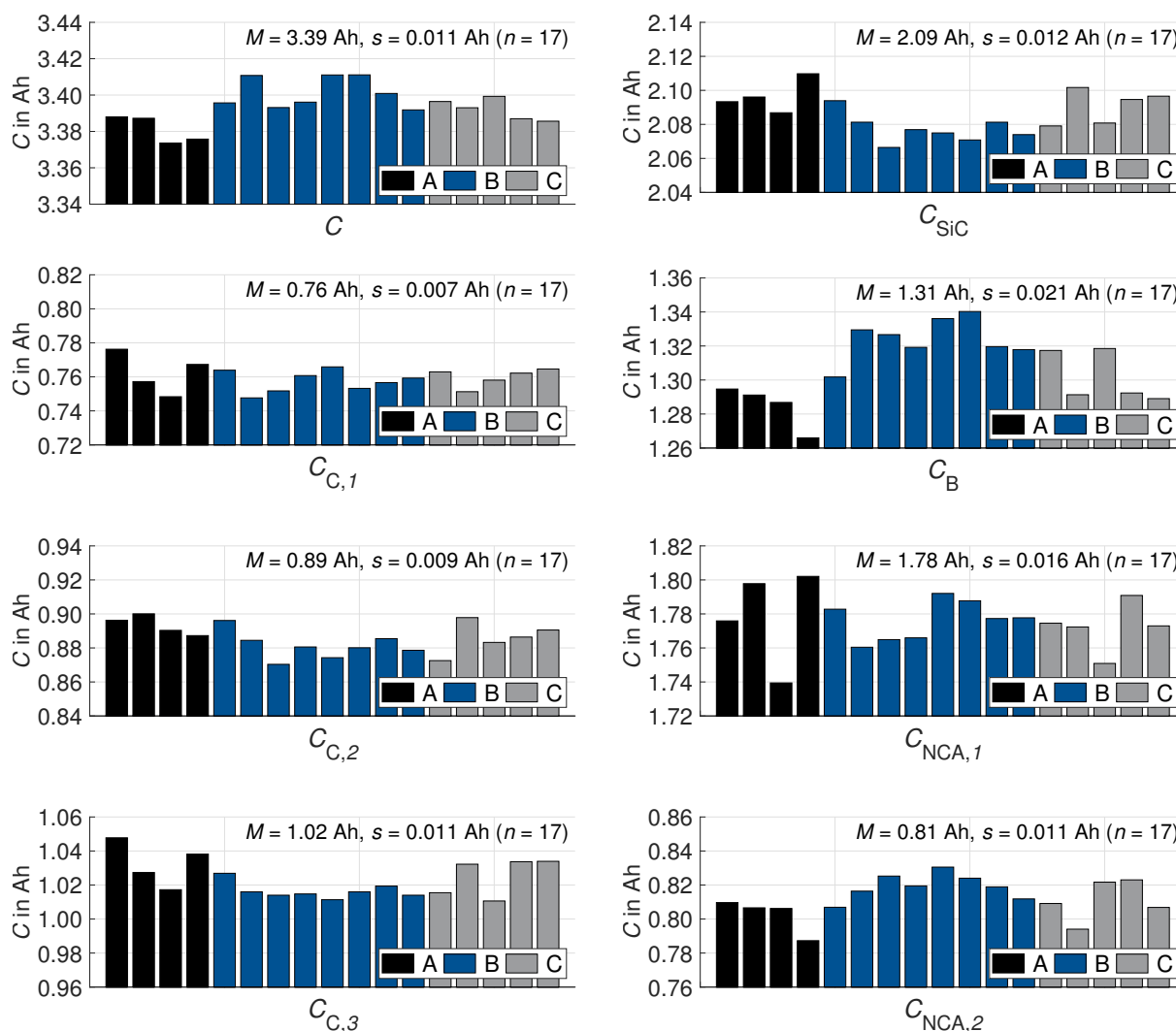


Abbildung 4.11: Streuungscharakterisierung der charakteristischen Kapazitäten in den Gruppen A, B und C zum Zelltyp US18650VC7 anhand der Mittelwerte M und der absoluten Standardabweichungen s für die Gesamtdatenmenge mit der Anzahl $n = 17$.

Innerhalb der Gesamtdatenmenge (Gruppen A, B und C) zeigt die charakteristische Kapazität C_B die größte Streuung ($s = 0,021 \text{ Ah}$). Diese Streuung wird durch voneinander abweichenden Mittelwerten ($M_A = 1,28 \text{ Ah}$, $M_B = 1,32 \text{ Ah}$, $M_C = 1,30 \text{ Ah}$) für die drei Gruppen A, B und C verursacht. Für den Wert der charakteristischen Kapazität C_B lässt sich daher eine Abhängigkeit von der Lagerdauer bis zum Versuchsstart annehmen. Für die weiteren charakteristischen Kapazitäten neben C_B zeigen sich geringere Streuungen ($s < 0,016 \text{ Ah}$) innerhalb der Gesamtdatenmenge durch ähnliche, gruppenbezogene Mittelwerte. Für alle charakteristischen Kapazitäten liegen die Streuungen der Initialwerte in einer Größenordnung, die auch für den Zellparameter Kapazität aus der Literatur bekannt ist [200, 201]. Für die gruppenbezogenen Mittelwerte ist kein monotoner Trend (abnehmend oder zunehmend) in Abhängigkeit von der unterschiedlichen Lagerdauer bis zum Versuchsstart zu erkennen. Folglich kann auf Basis dieser Datenlage ein Einfluss der Lagerdauer auf die Initialwerte der charakteristischen Kapazitäten nicht identifiziert werden und wird daher im Weiteren vernachlässigt.

Diese Streuungscharakterisierung erlaubt das Fazit, dass die charakteristischen Kapazitäten, wie die Zellkapazität und der -widerstand, streuungsbehaftete Parameter sind. In einer darauf basierenden Evaluierung sollten daher die zellkandidatspezifischen, initialen Werte als Referenz für die Beurteilung von alterungsbedingten Veränderungen verwendet werden. In einigen Versuchsreihen dieser Arbeit ist das aufgrund der nachträglichen Einführung der DVA als Messmethode nicht möglich. In diesem Fall werden die Mittelwerte aus Abbildung 4.11 als initiale, charakteristische Kapazitätswerte verwendet und entsprechend gekennzeichnet.

4.4.5 Stripping-Potential-Analyse

In der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Ladebedingungen wird die regelmäßige Check-Up-Messung der Zellkandidaten um eine Stripping-Potential-Analyse (SPA) erweitert. Die SPA ermöglicht zerstörungsfrei den indirekten Nachweis von reversiblen Lithium-Plating als spezifischen Alterungsmechanismus von Ladevorgängen. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, findet bei reversiblen Lithium-Plating eine Ablagerung von metallischem Lithium an der Anodenoberfläche statt. Während der SPA – die in dieser Arbeit als Entladung mit geringer Stromrate und somit ohne notwendige Wartezeiten zur Zellrelaxation [202] umgesetzt wird – wird die Deinterkalation und gleichzeitig die Rückreaktion der Metallabscheidung forciert. Die Reoxidation des metallischen Lithiums – auch als Stripping in Opposition zum Begriff Plating bezeichnet – erfolgt bei einem höheren Zellpotential als die Deinterkalation. Daher findet sie stets zu Beginn der Entladephase statt und ist in der Spannungskurve durch die Ausbildung eines Plateaus erkennbar. Eine schematische Darstellung der

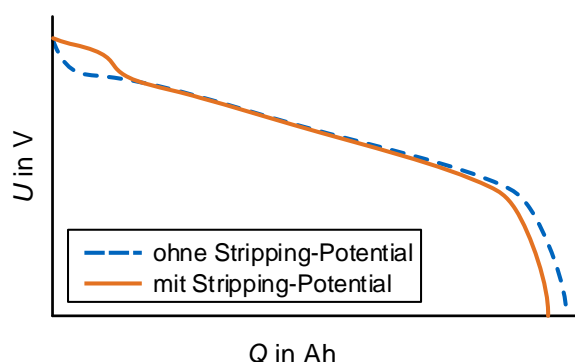


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung des Stripping-Potentials während der Entladung.

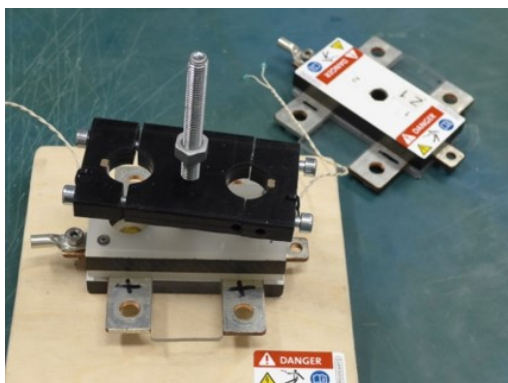
Spannungskurven während einer Entladephase mit und ohne ausgebildetem Stripping-Potential zeigt Abbildung 4.12. Durch die Ausbildung dieses Plateaus kann Lithium-Plating indirekt nachgewiesen werden [81, 203]. Im Umkehrschluss kann aus der Nicht-Ausbildung des Plateaus nicht eindeutig das Nicht-Auftreten von Lithium-Plating bewiesen werden, weil geringe Mengen an metallischem Lithium ohne die Ausbildung eines erkennbaren Stripping-Potentials reoxidieren können [204].

Die Entladung zur SPA muss direkt, das heißt ohne Pausenzeit, an die Ladephase angeschlossen werden, um die unbeobachtete Diffusion des metallischen Lithiums in das Anodenmaterial und folglich die Nicht-Nachweisbarkeit von Lithium-Plating zu verhindern [96]. Folglich wird diese Messroutine nicht immer bei der Referenztemperatur von 25 °C durchgeführt, sondern bei der aktuellen Zelltemperatur gemäß dem Versuchsablauf. Die Entladung zur SPA muss mit einer geringen, konstanten Stromrate durchgeführt werden. Bei zu hohen Stromraten kann das ausgebildete Stripping-Potential von Überspannungseffekten überlagert und folglich in der Spannungskurve nicht mehr erkannt werden [96, 204]. Für die Messroutine zur SPA wird in dieser Arbeit eine Stromrate von $-0,04 \text{ A/Ah}$ verwendet.

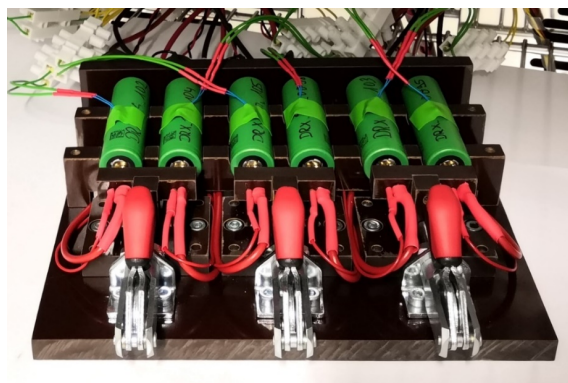
4.5 Verwendete Messtechnik

Aufgrund einer Aufteilung der Versuchsreihen auf die Batterielabore am FTM sowie beim Industriepartner dieser Arbeit wird vereinzelt unterschiedliche Messtechnik für die Durchführung der Versuchsreihen genutzt. Die verwendete Messtechnik wird daher in den jeweiligen Abschnitten zu den Versuchsbeschreibungen angegeben.

Die beschriebenen Messroutinen zur Kapazitäts- und Widerstandsbestimmung sowie zu den versuchsspezifischen Belastungszyklisierungen werden mit den Batterietestgeräten BaSyTec XCTS25 und Fuelcon Evaluator-B durchgeführt. Die SPA wird ebenfalls mit dem Gerät BaSyTec XCTS25 durchgeführt. Für die Messroutine zur DVA wird das Batterietestgerät BaSyTec CTS sowie Fuelcon Evaluator-B verwendet. Um eine kontrollierte Temperierung der Lithium-Ionen-Zellen während der Messungen zu garantieren, werden die Thermoschränke Memmert IP110 und Vötsch VT4011 verwendet. Für die Einhaltung der Lagertemperaturen in der kalendarischen Versuchsreihe werden die Temperaturöfen Binder FD sowie Brutschränke HN-2 verwendet. Die Zellkandidaten werden während der Versuchsdurchführung in Zellhaltern eingespannt, um reproduzierbare Testbedingungen zu ermöglichen. Die verwendeten Zellhalter zeigt Abbildung 4.13.



(a) Verwendete Zellhalter beim Industriepartner.



(b) Verwendete Zellhalter am FTM.

Abbildung 4.13: Verwendete Zellhalter in den Versuchsreihen dieser Arbeit.

5 Durchführung und Evaluierung der Versuchsreihen

In diesem Kapitel wird die Durchführung der verschiedenen Versuchsreihen im Detail beschrieben und die dabei erzielten Ergebnisse werden evaluiert. Zur Evaluierung wird die Alterung auf Effektebene anhand der Alterungseffekte ΔC und ΔR sowie auf Mechanismenebene anhand der Ergebnisse aus DVA und SPA diskutiert.

5.1 Beschleunigte kalendarische Alterung

Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, ist es das Ziel dieser Versuchsreihe, das Beschleunigungspotential des Stressfaktors T bezüglich der kalendarischen Alterung zu untersuchen und die Grenzen dieses Potentials in Hinblick auf zusätzlich eintretende Alterungsmoden zu evaluieren. Die Versuchsreihe dazu wird am Zelltyp US18650VC7 durchgeführt.

5.1.1 Versuchsbeschreibung

Für das genannte Versuchsziel wird die kalendarische Alterung bei verschiedenen Umgebungstemperaturen bewertet. Die Versuchsreihe ist bezüglich der untersuchten Temperaturwerte in zwei Teilversuche gegliedert. Im ersten Teilversuch wird der Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C untersucht. Der Temperaturwert 25 °C wird als bezüglich der Alterung moderates [93, 205] und im Betriebsmodus Parken realistisches (Abschnitt 3.3.2) Temperaturszenario gewählt. Der Wert 60 °C wird nach Datenblatt [193] als maximal zulässiger, dauerhafter Temperaturwert untersucht. Zusätzlich wird 40 °C als mittlere Faktorstufe im ersten Teilversuch verwendet. Im zweiten Teilversuch werden die darüberliegenden Temperaturwerte 70 °C und 80 °C untersucht, die nach Datenblatt [193] kurzzeitig zugelassen sind. Der Stressfaktor SOC wird in beiden Teilversuchen als zweite Dimension der Testmatrix gewählt. Für diesen Stressfaktor wird der größtmögliche Wertebereich bezüglich des Betriebsbereichs des Zelltyps mit drei (für $T = 25$ °C) beziehungsweise fünf (für $T > 25$ °C) Faktorstufen untersucht. Ein SOC von 0 % wird nicht berücksichtigt, um eine Unterschreitung von U_{\min} , im Falle einer alterungsbedingten Selbstentladung der Zelle während der Lagerung, zu vermeiden.

Abbildung 5.1a zeigt die so resultierende Testmatrix dieser Versuchsreihe. Jeder Testpunkt wird mit zwei Zellkandidaten zur Absicherung der Messergebnisse getestet. Abbildung 5.1b zeigt den Versuchsablauf in beiden Teilversuchen mit Verwendung der in Abschnitt 4.4 beschriebenen Messmethoden. Die DVA wird als Messmethode erst nach Beginn dieser Versuchsreihe eingeführt, weswegen keine initiale DVA-Messung (Check-Up 0) erfolgt. Daher werden die Werte der Streuungscharakterisierung (Abbildung 4.11) als initiale DVA-Messwerte bei der nachfolgenden Diskussion der Ergebnisse verwendet. Die Lagerung der Zellkandidaten wird in einer durch

Temperaturöfen kontrollierten thermischen Umgebung ohne Anbindung an Batterietestgeräte durchgeführt. Dementsprechend erfolgt keine Applikation von Erhaltungsströmen während der Lagerung.

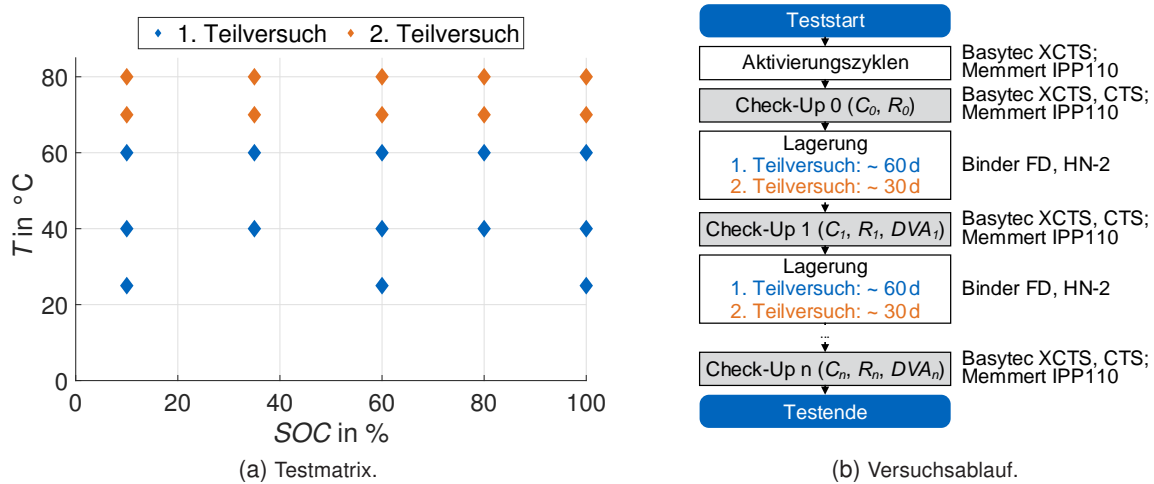


Abbildung 5.1: Testmatrix und Versuchsablauf in der Versuchsreihe zur beschleunigten kalendarischen Alterung am Zelltyp US18650VC7.

Der Störeinfluss von Check-Up-Messungen bei Versuchsreihen zur kalendarischen Alterung, mit der damit einhergehenden zyklischen Belastung der Zellkandidaten, ist zum Stand der Wissenschaft bekannt [47]. Dieser Einfluss ist bei dem verwendeten Zelltyp mit Silizium-dotierter Anode insbesondere zu berücksichtigen, weil die SEI-Bildung, als maßgeblicher Alterungsmechanismus der kalendarischen Alterung [38, 69], durch die hohe volumetrische Ausdehnung des Siliziumanteils bei der Interkalation (Abschnitt 2.3) verstärkt beeinflusst wird. Um diesen Störeinfluss zu mindern, werden die Check-Up-Messungen in zeitlichen Abständen von 60 d (1. Teilversuch) beziehungsweise 30 d (2. Teilversuch) durchgeführt. Die Halbierung des Zeitintervalls im zweiten Teilversuch begründet sich durch ein frühzeitiges, im folgenden Abschnitt beschriebenes Zellversagen.

5.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Als Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigt Abbildung 5.2 die Alterungseffekte ΔC und ΔR , aufgetragen über die Lagerdauer t . Zur Evaluierung der Temperaturabhängigkeit sind die Messdaten zu den Testpunkten im ersten und zweiten Teilversuch für alle betrachteten Temperaturwerte und für den gemeinsamen SOC 60 % dargestellt. Abbildung 5.2 bestätigt demnach den nach der Arrhenius-Abhängigkeit (Gleichung 2.3) anzunehmenden Trend von höheren Alterungseffekten, und somit einer beschleunigten Alterung, mit zunehmender Temperatur T .

Im ersten Teilversuch werden Messdaten bis zu einer kumulierten Lagerdauer von knapp 400 d aufgenommen. Die Werte zur ersten Check-Up-Messung nach einer Lagerdauer von 60 d werden aufgrund der Verwendung einer abweichenden Messtechnik nicht einbezogen, weil die Vergleichbarkeit der Messergebnisse entsprechend nicht gesichert ist. Die Werte der Alterungseffekte ΔC und ΔR zeigen für die Umgebungstemperaturen von 25 °C bis 60 °C während der gesamten Versuchsdauer einen näherungsweise linearen Verlauf ohne Übergang in den Bereich nichtlinearer Alterung. Im zweiten Teilversuch endet die Messreihe für die Testpunkte bei 70 °C nach der dritten Check-Up-Messung, für die Testpunkte bei 80 °C nach der ersten Check-Up-Messung. Hintergrund dazu ist die Auslösung des zellinternen Sicherheitsbauteils Current

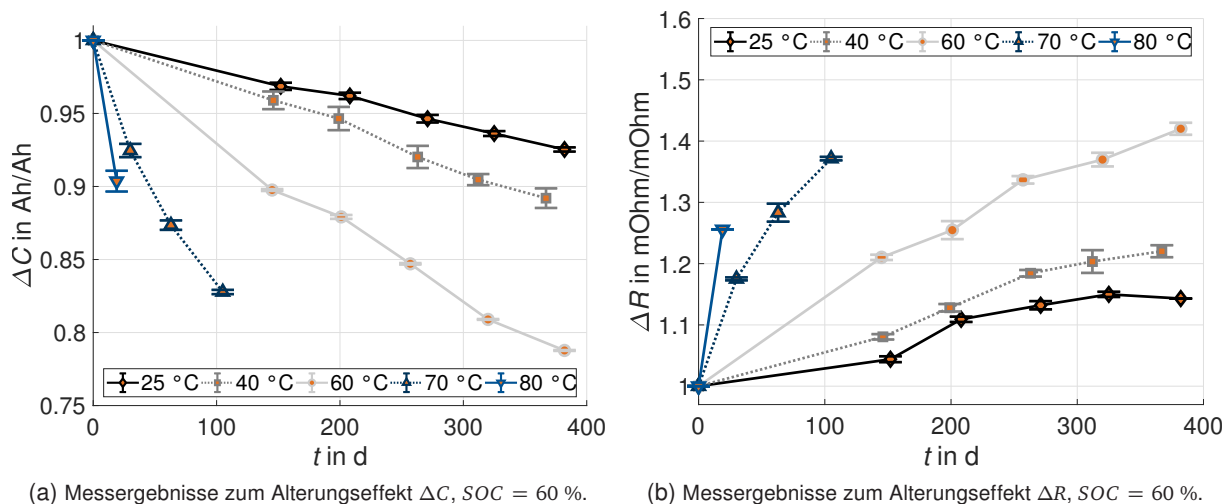


Abbildung 5.2: Alterungseffekte ΔC und ΔR in der Versuchsreihe zur beschleunigten kalendarischen Alterung am Zelltyp US18650VC7. Die Fehlerbalken zeigen die Streuung bei zwei getesteten Zellkandidaten je Testpunkt. Entnommen aus Gewalt et al. [75].

Interrupt Device (CID) im zweiten Teilversuch nach unterschiedlichen, kumulierten Lagerdauern. Dieses Bauteil öffnet bei einem Anstieg des zellinternen Drucks und trennt dadurch die beiden Elektroden elektrisch voneinander. Aufgrund dessen irreversiblen Charakters ist die Auslösung des CID als Zellversagen zu interpretieren [14, S. 389]. Als Ursache für einen Druckanstieg kann die Bildung von Gasen als Reaktionsprodukte im Zellinneren angenommen werden. Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid sind mögliche gasförmige Produkte, die durch die Zersetzung des Elektrolyten bei erhöhten Temperaturen, durch die Zersetzung der SEI oder durch die Reduktion von Wassermolekülen gebildet werden [206, 207]. Der Zeitpunkt zum Eintritt des Zellversagens zeigt eine Abhängigkeit von den Stressfaktoren T und SOC während der Lagerung: Je höher die Temperatur respektive der SOC ist, desto früher erfolgt das Versagen. Weitere Daten zum Versagensverhalten im zweiten Teilversuch sind in Gewalt et al. [75] einzusehen.

Im Weiteren ist die Konsistenz der Alterungsmoden bei zunehmender Umgebungstemperatur zu evaluieren. Mit Bezug auf die Arrhenius-Abhängigkeit können zu diesem Zweck erste Aussagen mittels eines Arrhenius-Graphen getroffen werden. Dazu werden, wie in Abbildung 5.3 gezeigt, die Messwerte der beiden Alterungseffekte ΔC und ΔR zur gleichen kumulierten Lagerdauer t logarithmisch über die Inverse aus Temperatur T und der Allgemeinen Gaskonstante R aufgetragen. Die Steigungen der resultierenden Graphenabschnitte sind gemäß Gleichung 2.3 proportional zur Aktivierungsenergie E_A des Alterungsprozesses. Unterschiedliche Steigungen, und folglich Aktivierungsenergien, lassen auf variierende chemische Hauptreaktionen respektive Alterungsmechanismen schließen [94]. Es kann daher angenommen werden, dass im Temperaturbereich 25 °C bis 40 °C andere Alterungsmechanismen den Alterungsprozess bestimmen als im Bereich 40 °C bis 60 °C. Daneben verdeutlicht Abbildung 5.3 eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_A von der Lagerdauer t , insbesondere für den Alterungseffekt ΔC : Die Geradensteigungen nehmen mit zunehmender Lagerdauer ebenfalls zu. In der Folge kann angenommen werden, dass sich die bestimmenden Alterungsmechanismen über die Versuchsdauer und in Abhängigkeit des Temperaturbereichs verändern.

Für weitere Erkenntnisse zu den stattfindenden Alterungsmechanismen und -moden werden die DVA-Ergebnisse im Folgenden diskutiert. In dieser Versuchsreihe wird die DVA während der Check-Up-Messungen aufgrund begrenzter Testkapazitäten nur an den Zellkandidaten durchgeführt, die neben unterschiedlichen Temperaturen bei einem SOC von 60 % gelagert

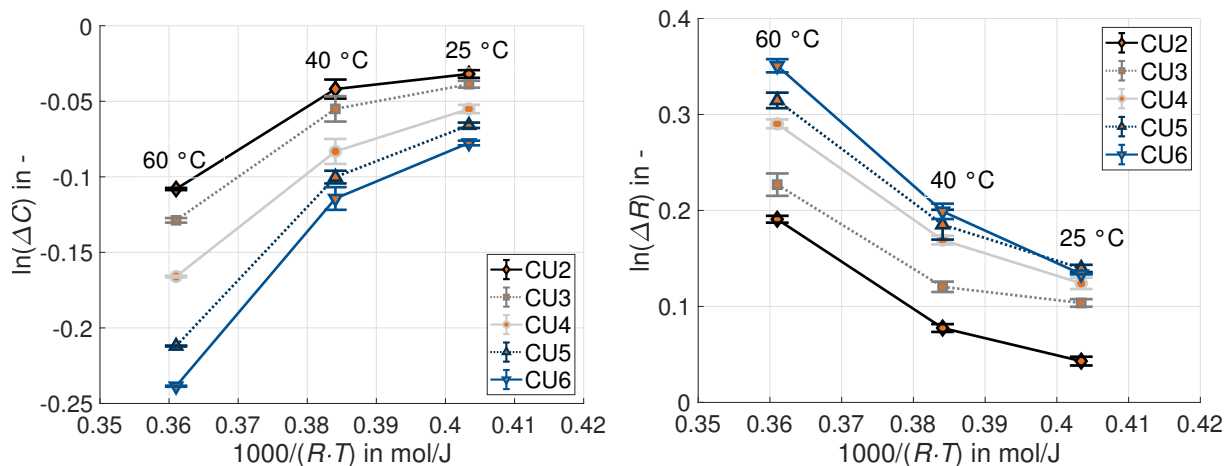
(a) Arrhenius-Graph zum Alterungseffekt ΔC , SOC = 60 %.(b) Arrhenius-Graph zum Alterungseffekt ΔR , SOC = 60 %.

Abbildung 5.3: Arrhenius-Abhängigkeiten zu den Alterungseffekten ΔC und ΔR zu verschiedenen Check-Up-Messungen (CU). Die Fehlerbalken zeigen die Streuung bei zwei getesteten Zellkandidaten je Testpunkt. Entnommen aus Gewalt et al. [75].

werden. Damit kann nachfolgend ausschließlich die Temperaturabhängigkeit der Ergebnisse analysiert werden. Für die SOC-Abhängigkeit der DVA-Ergebnisse wird auf die Arbeiten zur kalendarischen Alterung von Zilberman et al. [108, 111] verwiesen. Wie in der Versuchsbeschreibung genannt, wird die DVA als Messmethode erst nach Beginn dieser Versuchsreihe eingeführt. So wird die DVA im ersten Teilversuch (25 °C bis 60 °C) erstmalig zur dritten Check-Up-Messung ($t \approx 200$ d) durchgeführt. Im zweiten Teilversuch wird die DVA-Messung bereits zur ersten Check-Up-Messung ($t \approx 30$ d) eingesetzt, jedoch nicht im Testpunkt bei 80 °C. Motivation dazu war die bereits ersichtliche Mechanismeninkonsistenz durch das auftretende Zellversagen bei höheren SOC-Werten. Daher wurde die DVA-Messung für diesen Testpunkt ausgesetzt, um eine zusätzliche zyklische Belastung der Zellkandidaten zu vermeiden und die zeitliche Abhängigkeit des eintretenden Zellversagens bewerten zu können [75]. Die so erhaltenen DVA-Kurven und die daraus abgeleiteten charakteristischen Kapazitäten sind in Abbildung 5.4 abgebildet. Als Initialzustände der Kurven und charakteristischen Kapazitäten sind die Messwerte der Streuungscharakterisierung (Abbildung 4.11) mit abgebildet.

Anhand der sich verändernden DVA-Kurven, wie in Abbildung 5.4 links dargestellt, können qualitative Aussagen zum Alterungsprozess in den Zellkandidaten getroffen werden. Das Plateau SiC-I zeigt in diesem Zusammenhang eine geringe temperatur- und alterungsbedingte Veränderung in horizontaler Position und vertikaler Höhe für die unterschiedlichen Werte des Stressfaktors T sowie mit zunehmender kumulativer Lagerdauer t . An den Markern SiC-II, SiC-III, NCA-I und NCA-II sind im Vergleich dazu deutlichere temperaturabhängige und alterungsbedingte Veränderungen zu erkennen. Die Marker SiC-III und NCA-II verschieben sich in horizontale Richtung mit zunehmender Lagerdauer sowie mit zunehmender Temperatur und insbesondere bei den Umgebungstemperaturen 60 °C und 70 °C derart, dass sie sich fortschreitend überlappen. Auch die Marker SiC-II und NCA-I zeigen bei den Umgebungstemperaturen 60 °C und 70 °C und mit zunehmender Lagerdauer eine zunehmende Überlagerung. Zusammenfassend lassen diese Beobachtungen darauf schließen, dass sich die nutzbaren Betriebsbereiche der beiden Elektroden mit zunehmender Alterung zueinander derart verschieben, sodass die jeweilig verfügbaren Elektrodenkapazitäten im sich ergebenden Betriebsbereich der Vollzelle nicht mehr vollständig genutzt werden können.

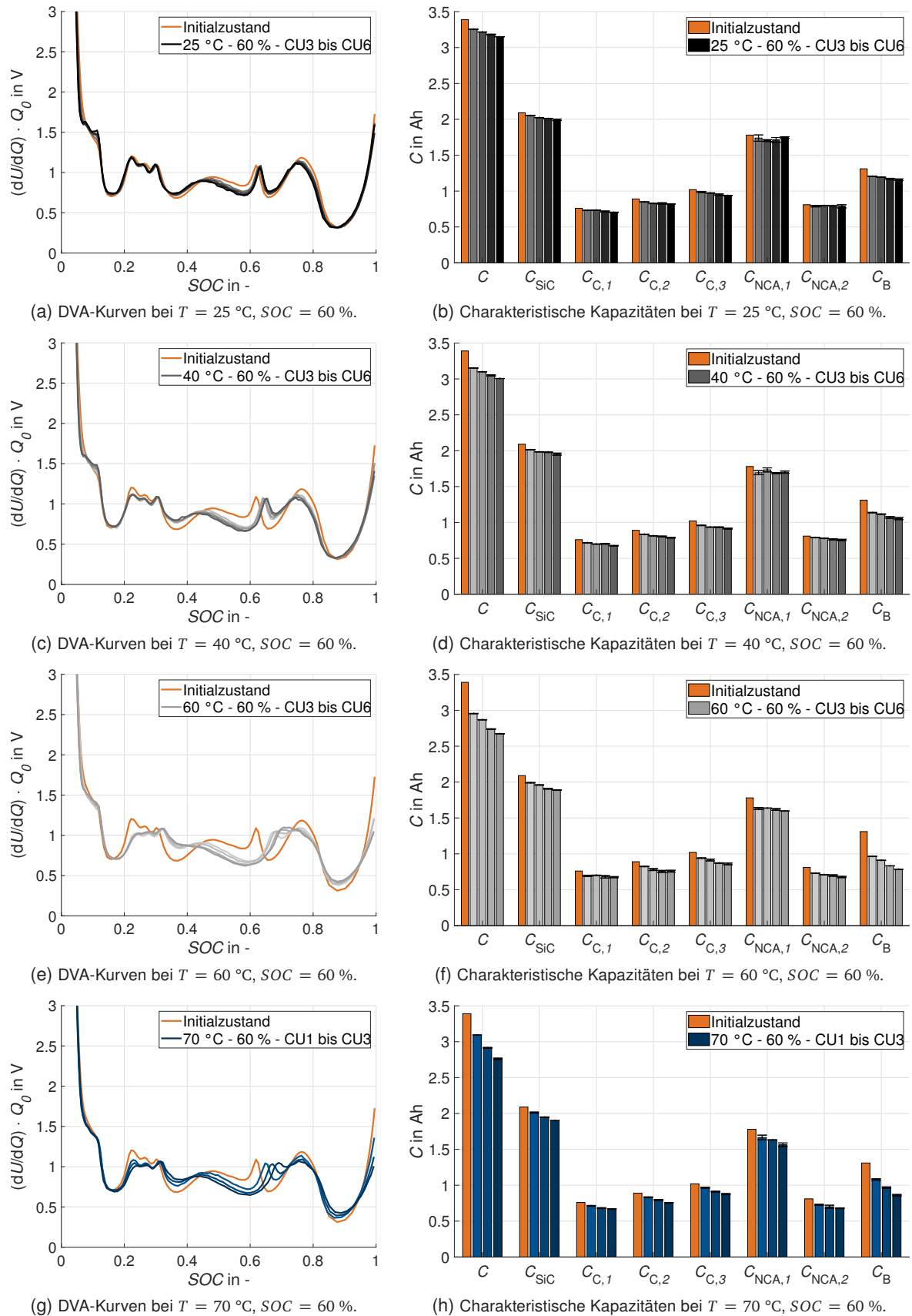


Abbildung 5.4: Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur beschleunigten kalendarischen Alterung am Zelltyp US18650VC7. Die Fehlerbalken zeigen die Streuung bei zwei getesteten Zellkandidaten je Testpunkt. Entnommen aus Gewalt et al. [75].

Diese Annahme kann anhand der charakteristischen Kapazitäten, wie in Abbildung 5.4 rechts dargestellt, weiter diskutiert werden. Es zeigt sich, dass die Abnahme der Gesamtkapazität C in allen Testpunkten aus einer Abnahme der charakteristischen Kapazitäten C_{SiC} und C_B resultiert ($C = C_{SiC} + C_B$). Der prozentuale Anteil von C_B steigt dabei mit zunehmender Temperatur. Der Trend des Parameters C_B beschreibt folglich eine verstärkte Verschiebung des Elektrodenbalancings mit zunehmender Alterung und Temperatur. Entsprechend der Literatur ist eine Verschiebung des Elektrodenbalancings mit dem Eintreten der Alterungsmodi Verlust an zyklisierbaren Lithium-Ionen LLI zu assoziieren [112, 208]. Die charakteristischen Kapazitäten verdeutlichen neben den Aspekten des Elektrodenbalancings eine kapazitive Degradation der beiden Einzelelektroden. In Ergänzung belegen auch die anodenspezifischen Kapazitäten $C_{C,1}$, $C_{C,2}$ und $C_{C,3}$ die Degradation der Anode als auftretende Alterungsmodi LAM_A . Diese ist für alle evaluierten Temperaturen zu erkennen, die absoluten Kapazitätsabnahmen nehmen mit zunehmender Temperatur zu. Als Ursache für eine Anodendegradation können verschiedene Alterungsmechanismen im Zusammenhang mit der SEI-Bildung vermutet werden.

Die Degradation der Kathode wird durch die Entwicklung der kathodischen Kapazitäten $C_{NCA,1}$ und $C_{NCA,2}$ deutlich. Diese zeigen geringe Veränderungen bei 25 °C und 40 °C über die betrachtete kumulative Lagerdauer. Bei 60 °C und 70 °C verstärkt sich dahingegen die Reduktion der kathodischen Kapazitäten und weist das zusätzliche Auftreten der Alterungsmodi LAM_C nach. In der Folge kann angenommen werden, dass bei Umgebungstemperaturen ab 60 °C zusätzliche Alterungsmechanismen stattfinden, welche die Alterungsmodi LAM_C initiieren. Als mögliche kalendarische Alterungsmechanismen, die zur Modi LAM_C führen, nennt Wohlfahrt-Mehrens [91] Phasenübergänge und Strukturveränderungen im Aktivmaterial, woraus volumetrische Veränderungen, mechanische Belastungen und inaktive Bereiche im Aktivmaterial resultieren. Außerdem kann an der Kathode die Bildung von Oberflächenschichten zur Passivierung des Aktivmaterials sowie zur Bindung vom zyklisierbaren Lithium-Ionen führen. Dazu trägt die thermische Instabilität der Nickelionen im delithiierten Zustand bei [79]. In Kombination mit dem auftretenden Zellversagen bei 70 °C und 80 °C kann angenommen werden, dass diese zusätzlichen Alterungsmechanismen außerdem mit dem frühzeitigen Zellversagen in Verbindung stehen.

5.1.3 Fazit zur Versuchsreihe

Abschließend werden die Erkenntnisse aus dieser Versuchsreihe zur beschleunigten kalendarischen Alterung und zum Beschleunigungspotential des Stressfaktors Temperatur T zusammengefasst. Für die Evaluierung des Potentials wird die kalendarische Alterung bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C als Referenzszenario der unbeschleunigten Alterung betrachtet. Unter Berücksichtigung der identifizierten realen Werte des Stressfaktors T in der Fahrzeuganwendung (Abschnitt 3.3) kann 25 °C auch als Referenzszenario für die Realnutzung betrachtet werden. In Relation zu diesem gewählten Referenzszenario werden die Temperaturwerte 40 °C, 60 °C, 70 °C und 80 °C in Hinblick auf die Beschleunigung der Alterung auf Effektebene sowie die Konsistenz von Alterungsmoden bewertet.

Zur Bewertung des Beschleunigungspotentials werden die in Abschnitt 4.2 eingeführten Kennzahlen $AF_{\Delta C}$ und $AF_{\Delta R}$ verwendet. Die Kennzahlen $AF_{\Delta C}$ und $AF_{\Delta R}$ werden auf Basis der Alterungseffekte zum Zeitpunkt der dritten Check-Up-Messung bei einer kumulativen Lagerdauer von 200 d (Tabelle B.3) nach den Gleichungen 4.1 und 4.2 berechnet. Zur Berechnung werden die Testpunkte mit einem Lager-SOC von 60 % verwendet. Die so abgeleiteten Kennzahlen sowie Erkenntnisse zur Konsistenz der Alterungsmoden bei den verschiedenen Werten des Stressfaktors Temperatur T fasst Tabelle 5.1 zusammen.

Tabelle 5.1: Zusammenfassende Evaluation der Versuchsreihe zur beschleunigten kalendarischen Alterung am Zelltyp US18650VC7.

Temperatur	$AF_{\Delta C}$	$AF_{\Delta R}$	Konsistenzbewertung der Alterungsmoden
25 °C	Referenz		LLI, LAM _A
40 °C	1,40	1,17	LLI, LAM _A — Konsistent zur Referenz
60 °C	3,18	2,34	LLI, LAM _A , LAM _C — Inkonsistent zur Referenz
70 °C	Zellversagen		LLI, LAM _A , LAM _C , Zellversagen — Inkonsistent zur Referenz
80 °C	Zellversagen		Zellversagen — Inkonsistent zur Referenz

Die Zusammenfassung in Tabelle 5.1 zeigt, dass die Erhöhung des Stressfaktors T eine praktische Möglichkeit zur Beschleunigung der kalendarischen Alterung mit Blick auf die Alterungseffekte ΔC und ΔR bietet. Die Konsistenz der Alterungsmoden zum gewählten Referenzszenario ist bei einer Erhöhung der Temperatur allerdings nur begrenzt gegeben. Eine Umgebungstemperatur von 40 °C zeigt sich dahingehend als Kompromiss, um die Alterung auf Effektebene zu beschleunigen und gleichzeitig die Alterungsmoden im Vergleich zum unbeschleunigten, realistischen Referenzfall bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C beizubehalten.

Die so gewonnenen Erkenntnisse lassen im Weiteren Schlussfolgerungen zur Alterungsrelevanz der realen Belastungen in der Fahrzeuganwendung zu: Speziell im Betriebsmodus Parken sind länger andauernde Phasen mit erhöhten Temperaturen zu vermeiden, um eine beschleunigte Alterung (> 25 °C) bis hin zum frühzeitigen Zellversagen (> 70 °C) zu vermeiden. Da der zeitliche Anteil dieses Betriebsmodus bei über 95 % (private Nutzung) der gesamten Nutzungszeit liegen kann und folglich nicht zu vernachlässigen ist [179], darf auch der Einfluss der zugehörigen Alterung auf die gesamte Lebensdauer der Fahrzeugbatterie nicht vernachlässigt werden. Eine Regelung der Zelltemperaturen in diesem Betriebsmodus ist daher, je nach den klimatischen Bedingungen des intendierten Zielmarktes, durch eine entsprechende Kühlung empfehlenswert. Bezüglich des identifizierten Wertebereichs zum Stressfaktor T in Abschnitt 3.3.2 ($-3,5$ °C bis $35,5$ °C) ist solch eine Kühlung für den Zielmarkt Deutschland als nicht notwendig zu erachten, jedoch für Zielmärkte in Heißländern mit höherer Umgebungstemperatur und Sonneneinstrahlung.

Zum Vorgehen in dieser Versuchsreihe ist kritisch anzumerken, dass die Beschleunigung der Alterung auf Effekt- und Modenebene aufgrund der nachträglichen Einführung der DVA als Messmethode erst zur dritten Check-Up-Messung ($t = 200$ d) evaluiert werden kann. Somit ermöglicht das Vorgehen in dieser Versuchsreihe noch keine bedeutende Verkürzung des Testaufwands im Vergleich zum aktuellen Stand der Wissenschaft (Abschnitt 3.5). Die Evaluierung von kalendarischen Beschleunigungspotentialen innerhalb eines noch kürzeren Zeitraums – unter Verwendung der Messmethoden Kapazitäts- und Widerstandsbestimmung sowie DVA von Versuchsbeginn an – wird in Anbetracht der Ergebnisse zum Testpunkt bei 70 °C dennoch als möglich erachtet und ist in einer zukünftigen Arbeit zu verfolgen.

5.2 Beschleunigte zyklische Alterung bei variierenden Ladebedingungen

Wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, soll in dieser Versuchsreihe die Alterungsrelevanz der Stressfaktoren für die zyklische Alterung bei variierenden Ladebedingungen untersucht werden. Die entsprechende Untersuchung wird am Zelltyp US18650VC7 durchgeführt.

5.2.1 Versuchsbeschreibung

Entsprechend des Versuchsziels liegt in dieser Versuchsreihe ein Fokus auf dem Stressfaktor Stromrate I in Laderichtung, wie auch auf der Umgebungstemperatur T während des Ladevorgangs. Diese Wahl begründet sich in der kontrovers diskutierten Alterungsrelevanz der beiden Stressfaktoren (Tabelle 3.1) sowie durch die Begünstigung des Alterungsmechanismus Lithium-Plating infolge der Wechselwirkung von I und T [83]. Eine separate Untersuchung des Stressfaktors I in Laderichtung, im Vergleich zur Untersuchung aller zyklischen Stressfaktoren in einer gemeinsamen Testmatrix mit Lade- und Entladebedingungen, ist im Kontext dieses Alterungsmechanismus sinnvoll. Der Hintergrund dazu ist die abrupte Alterung und Degradation von Lithium-Ionen-Zellen infolge des Eintretens von Lithium-Plating im Vergleich zu anderen Alterungsmechanismen [80, 81, 83]. Diese Diskrepanz würde eine gemeinsame Relevanzbewertung bezüglich der Stressfaktoren verzerren.

In dieser Versuchsreihe wird die in Abbildung 5.5a gezeigte Testmatrix mit zwei Zellkandidaten je Testpunkt getestet. Für den Stressfaktor T werden zwei Faktorstufen gewählt. Der Faktorwert 10 °C stellt die durchschnittliche Umgebungstemperatur für Deutschland (2017) dar und wird daher als realistische Bedingung für Ladevorgänge von Elektrofahrzeugen in der Anwendung betrachtet [188]. Zusätzlich wirkt der Faktorwert 0 °C besonders alternd [202]. Für den Stressfaktor I werden vier Faktorstufen untersucht, um Belastungsszenarien entsprechend verschiedener realer Lademodi (Tabelle 3.3) zu untersuchen.

Abbildung 5.5b zeigt den Versuchsablauf in den einzelnen Testpunkten. In den Check-Up-Messungen wird – zusätzlich zur Kapazitäts- und Widerstandsbestimmung sowie zur DVA – eine SPA durchgeführt, um reversibles Lithium-Plating nachweisen zu können. Die SPA wird

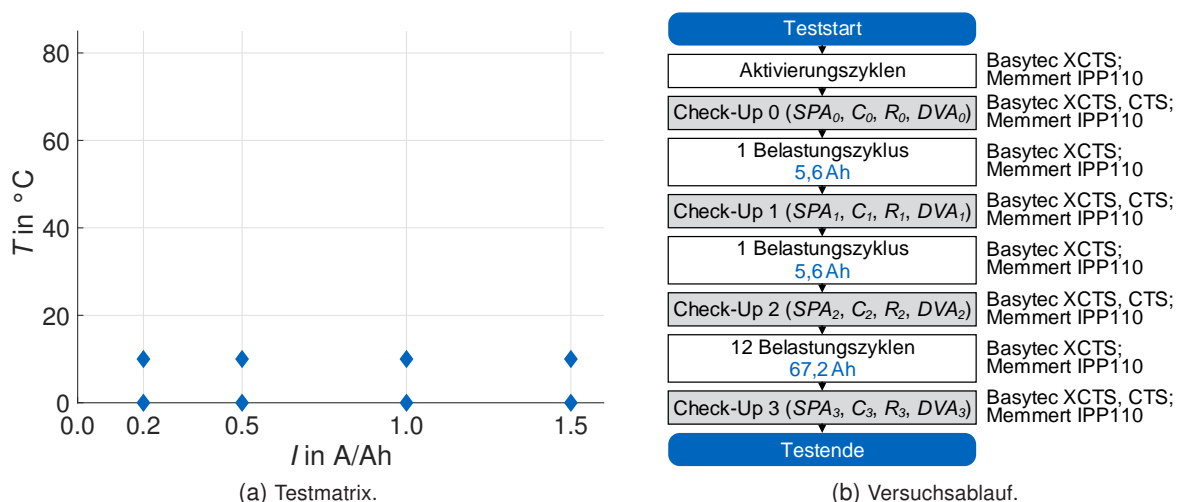


Abbildung 5.5: Testmatrix und Versuchsablauf in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Ladebedingungen am Zelltyp US18650VC7.

entsprechend der in Abschnitt 4.4.5 angeführten Notwendigkeit in direktem Anschluss an die Ladephase der Belastungszyklen durchgeführt und findet folglich für die verschiedenen Testpunkte bei abweichenden Umgebungs- und Zelltemperaturen statt. Kapazitäts- und Widerstandsbestimmung sowie DVA erfolgen im Anschluss bei der gemeinsamen Referenztemperatur (25 °C). Die Periodizität der Check-Up-Messungen variiert über den Versuchsablauf und in allen Testpunkten gleich. So wird zu Beginn der Versuchsreihe die Check-Up-Messung bereits nach einem Belastungszyklus erneut durchgeführt, um das kurzfristig auftretende reversible Lithium-Plating nachweisen zu können. Im Anschluss wird das Messintervall vergrößert, um den längerfristigen Alterungsprozess unter einer tolerierbaren Gesamtversuchsdauer festzustellen. In Summe werden so drei Check-Up-Messungen durchgeführt. Eine Ausnahme bilden die Testpunkte mit einem Faktorwert von 0,2 A/Ah für die Ladestromrate I , in denen die Versuchsreihe bereits mit der zweiten Check-Up-Messung aufgrund einer begrenzten Testzeit beendet wird.

In dieser Versuchsreihe liegt das Interesse in der Wirkung der Ladephasen während den Belastungszyklen. Diese Phasen starten bei einem SOC von 0 %. Ab diesem Ladezustand wird der Zellkandidat mit einer konstanten Stromrate gemäß Testmatrix (0,2 A/Ah bis 1,5 A/Ah) bis zu einem SOC von 80 % ladungsbasiert geladen. Der SOC 80 % bezieht sich auf die nominelle Kapazität des Zelltyps, wodurch die Ladephase alterungsbeständig einem Ladungsdurchsatz von 2,8 Ah entspricht. Wird die obere Spannungsgrenze U_{\max} während der Ladephase vor diesem Ladungsdurchsatz erreicht, erfolgt eine Restladung als CV-Phase. Der so resultierende Wert für den Stressfaktor ΔDOD ist ein Kompromiss zwischen einem hohen Ladehub bei konstanter Stromrate, während der das Anodenpotential ihr Minimum erreicht, und einer kürzestmöglichen CV-Ladung für alle Testpunkte, während der das Anodenpotential erneut ansteigt [209]. Die anschließende Entladephase erfolgt für alle Testpunkte gleich im CCCV-Verfahren ($I_{CC} = -1,0$ A/Ah, $U_{CV} = 2,5$ V, $I_{CV,cut} = -0,03$ A/Ah) [202]. Ein Belastungszyklus aus Lade- und Entladephase entspricht so einem Ladungsdurchsatz von 5,6 Ah.

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Als Ergebnisse der SPA zeigt Abbildung 5.6 die Zellspannungen in den verschiedenen Testpunkten zum relevanten Beginn der Stripping-Entladung. Als ungealterter Initialzustand ist die Spannungskurve eines der verwendeten Zellkandidaten zum initialen Check-Up abgebildet. Wie in Abschnitt 4.4.5 erläutert, deutet die Ausbildung eines Spannungsplateaus auf die Auflösung

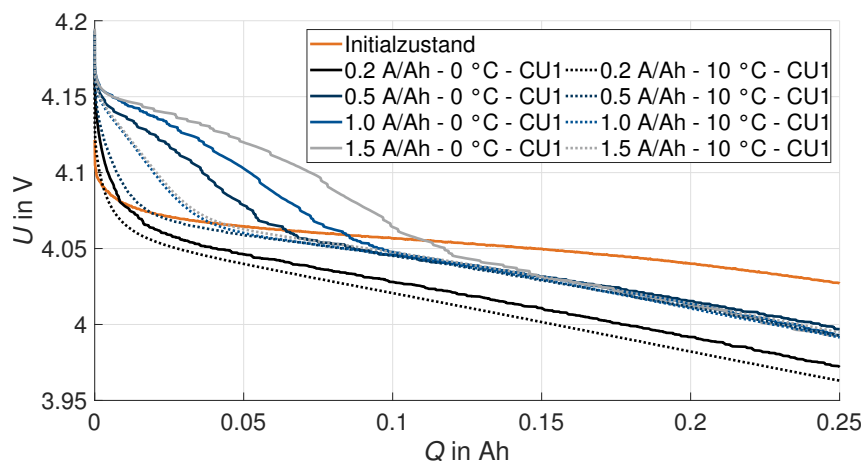


Abbildung 5.6: Messergebnisse der SPA zur ersten Check-Up-Messung (CU1) in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Ladebedingungen am Zelltyp US18650VC7. Mit Anpassungen übernommen aus Bednorz und Gewalt [202].

von abgelagertem, metallischen Lithium und somit indirekt auf reversibles Lithium-Plating hin. Bei einem Wert von 0 °C für den Stressfaktor T ist ein solches Plateau in den Testpunkten mit Stromraten I von 0,5 A/Ah bis 1,5 A/Ah zu erkennen, jedoch nicht bei 0,2 A/Ah. Daraus kann gefolgert werden, dass eine Ladung bei 0 °C und Stromraten von 0,5 A/Ah bis 1,5 A/Ah zu reversiblen Lithium-Plating führt. Für den Testpunkt bei 0 °C und 0,2 A/Ah kann das Auftreten von Lithium-Plating durch die Nicht-Ausbildung des Plateaus nicht abschließend ausgeschlossen werden [204]. In gleicher Weise sind die Ergebnisse der SPA für die Testpunkte bei 10 °C sowie zu den weiteren Check-Up-Messungen zu bewerten. Die so gewonnenen Erkenntnisse fasst Tabelle 5.2 zusammen und zeigt, dass die Plateaus über die untersuchte Versuchsdauer wiederkehrend auftreten. Eine Ausnahme dazu bildet der Testpunkt bei 0,5 A/Ah und 0 °C, in dem das Plateau zum dritten Check-Up nicht mehr auftritt. Eine mögliche Ursache ist die zunehmende Dauer der CV-Phase während der Ladung infolge der zunehmenden Überspannungen, während der sich abgelagertes metallisches Lithium erneut auflösen kann [202].

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der SPA-Ergebnisse bezüglich der Plateaubildung in den gemessenen Zellspannungen. Nicht durchgeführte Check-Up-Messungen sind mit „—“ gekennzeichnet.

Check-Up n	Temperatur T	Stromrate I			
		0,2 A/Ah	0,5 A/Ah	1,0 A/Ah	1,5 A/Ah
1	0 °C	kein Plateau	Plateau	Plateau	Plateau
2		kein Plateau	Plateau	Plateau	Plateau
3		—	kein Plateau	Plateau	Plateau
1	10 °C	kein Plateau	kein Plateau	Plateau	Plateau
2		kein Plateau	kein Plateau	Plateau	Plateau
3		—	kein Plateau	Plateau	Plateau

Bei der Bewertung der Temperaturabhängigkeit in zyklischen Versuchsreihen muss allgemein berücksichtigt werden, dass sich die Zelltemperatur während der Strombelastung gegenüber der Umgebungstemperatur T erhöht. In dieser Versuchsreihe zeigt die Entwicklung der Zelltemperaturen $T(t)$ über die Dauer t der Ladephasen den dafür zu erwartenden Trend: Je höher die Stromrate ist, desto stärker ist die Erhöhung der Zelltemperatur (Abbildung 5.7). Folglich

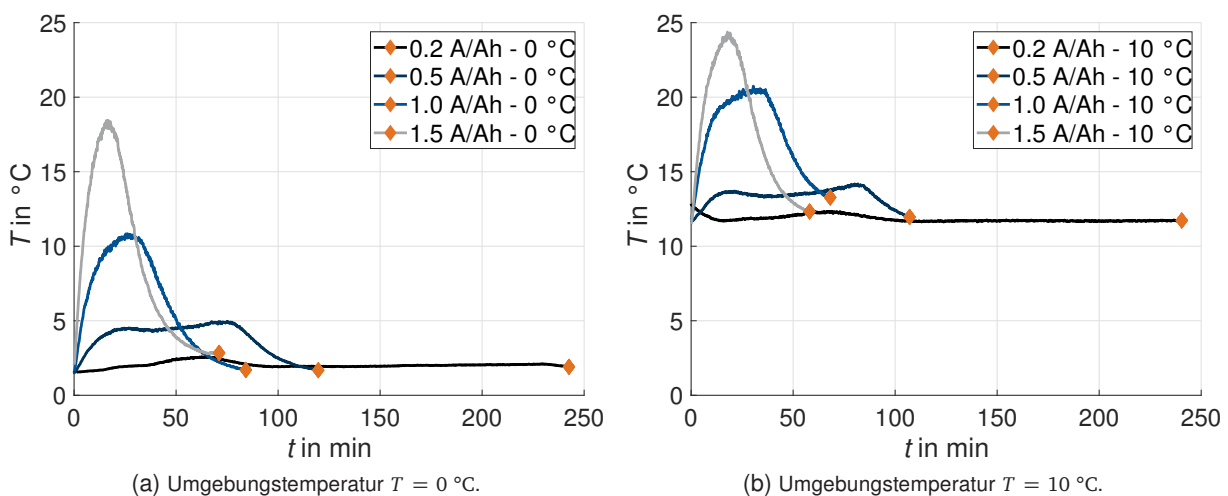


Abbildung 5.7: Entwicklungen der Zelltemperatur $T(t)$ infolge der zyklischen Belastung bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen. Die jeweiligen Enden der Ladephasen sind mit Rauten markiert. Zugrundeliegende Messungen am Zellkandidaten US18650VC7 während der ersten Zyklisierung. Übernommen aus Bednorz und Gewalt [202].

kann das Auftreten des temperaturabhängigen Lithium-Platings beeinflusst werden und zu unerwarteten Trends bezüglich der Stromrate führen [209]. Eine entsprechende Wechselwirkung ist in den Ergebnissen in Tabelle 5.2 nicht erkennbar. Die Ergebnisse folgen dem aus der Literatur bekannten Trend der Plateaubildung mit zunehmender Stromrate I und abnehmender Umgebungstemperatur T [83, 149, 210].

Zur Untersuchung der irreversiblen Alterungserscheinungen werden im Folgenden die Alterungseffekte ΔC und ΔR diskutiert (Abbildung 5.8). Bezüglich ΔC zeigen sich im Mittel höhere Alterungseffekte, je höher die Stromrate I und je niedriger die Temperatur T ist. Die Messergebnisse zum Alterungseffekt ΔR zeigen über die zyklische Versuchsdauer die anzunehmende Abhängigkeit vom Stressfaktor I mit höheren Alterungseffekten für höhere Faktorwerte [83, 85]. In Hinblick auf den Stressfaktor T zeigt sich dahingegen ein unerwarteter Trend mit höheren Alterungseffekten, je höher der Faktorwert ist. Dieser Trend widerspricht der literaturbekannten Abhängigkeit mit Bezug auf den Alterungsmechanismus Lithium-Plating [83] und ist konträr zum beobachtbaren Trend für den Alterungseffekt ΔC . Es kann daher angenommen werden, dass bezüglich der beiden untersuchten Faktorwerte für T unterschiedliche Alterungsmechanismen ausschlaggebend für die Alterungseffekte ΔC und ΔR sind [202]. Einen außergewöhnlichen Verlauf zeigen die Alterungseffekte ΔC und ΔR im Testpunkt mit einer Stromrate von 1,5 A/Ah und einer Temperatur von 10 °C zur zweiten Check-Up-Messung. Als Ursache für diese Ausreißer ist eine mess- beziehungsweise messtechnikbedingte Abweichung anzunehmen, weswegen diese im Weiteren nicht diskutiert werden.

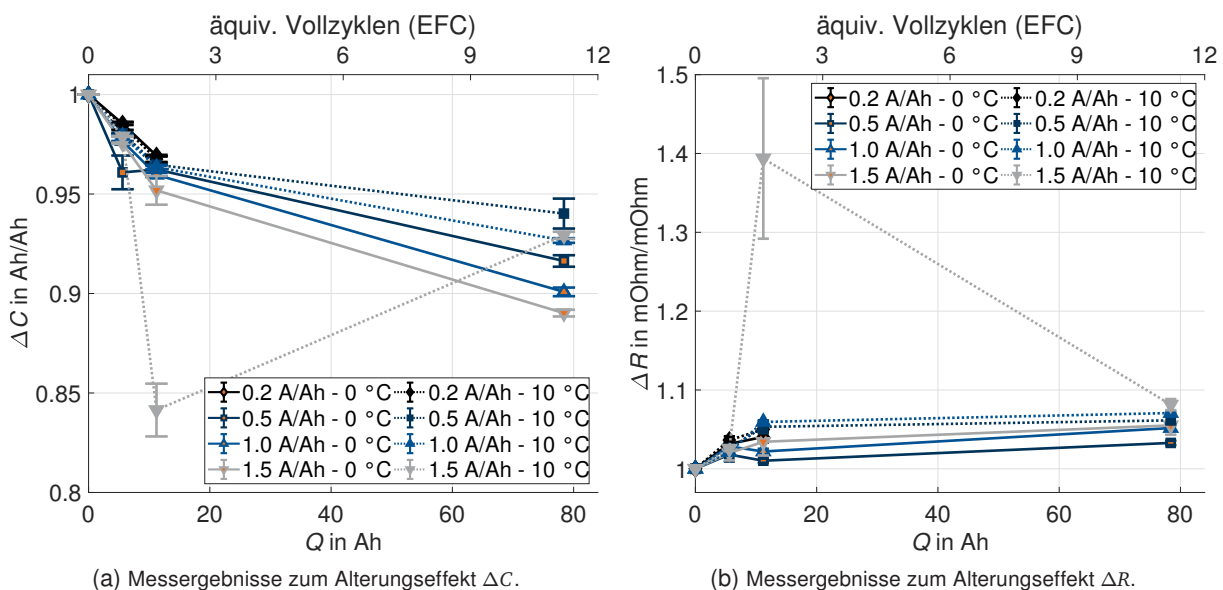


Abbildung 5.8: Alterungseffekte ΔC und ΔR in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Ladebedingungen am Zelltyp US18650VC7. Die Fehlerbalken zeigen die Streuung bei zwei getesteten Zellkandidaten je Testpunkt. Mit Anpassungen übernommen aus Bednorz und Gewalt [202].

Für Erkenntnisse auf Modenebene werden im Folgenden die DVA-Ergebnisse in Abbildung 5.9 betrachtet. Zum Zeitpunkt der ersten Check-Up-Messung unterscheiden sich die Ergebnisse marginal und im Rahmen einer zu erwartenden Streuung (Abbildung 4.11) vom Initialzustand. Daher sind in Abbildung 5.9 die Ergebnisse der zweiten und dritten Check-Up-Messung abgebildet. Die alterungsbedingte Entwicklung der DVA-Kurven, auf der linken Seite in Abbildung 5.9, weisen keine markanten Unterschiede bezüglich der Stressfaktoren T und I auf. Mit zunehmender Alterung zeigen die Kathodenmarker NCA-I und NCA-II horizontale Verschiebungen in Bezug auf die SOC-Achse. Die absolute Darstellung der charakteristischen Kapazitäten in

den Abbildungen 5.9b und 5.9d verdeutlicht, dass diese Veränderung nur in Relation zum SOC stattfindet. Die absoluten Werte der markerspezifischen Kapazitäten $C_{NCA,1}$ und $C_{NCA,2}$ bleiben dahingegen über den Alterungsfortschritt hinweg im Mittel unverändert. Eine maßgebliche Degradation des Kathodenmaterials LAM_C ist daher nicht anzunehmen. Daneben ist in den DVA-Kurven eine alterungsbedingte, vertikale Verschiebung des Plateaus SiC-I zu erkennen, die eine Veränderung in der anodischen Silizium-Kristallstruktur vermuten lässt [114, 116]. Relativ zur SOC-Achse zeigen die Anodenmarker SiC-II und SiC-III in den DVA-Kurven nur geringfügige Entwicklungen. Die anodenspezifischen Kapazitäten C_{SiC} , $C_{C,1}$, $C_{C,2}$ und $C_{C,3}$ verdeutlichen jedoch, dass die Anodenkapazität mit fortschreitender Alterung absolut betrachtet abnimmt. Für diese Kapazitätsabnahmen ist eine Abhängigkeit von der gewählten Stromrate I des jeweiligen Testpunkts erkennbar: Mit zunehmender Stromrate nehmen die charakteristischen Kapazitäten verstärkt ab. Die Degradation des Anodenmaterials LAM_A ist daher als dominante Alterungsmode durch die durchgeführte Belastungszyklisierung anzunehmen. Die charakteristische Kapazität C_B nimmt in den Testpunkten mit Stromraten von 0,5 A/Ah bis 1,5 A/Ah, für beide untersuchte Temperaturwerte, mit zunehmender zyklischer Versuchsdauer ab. Das Auftreten der Alterungsmode Verlust an zyklierbaren Lithium-Ionen LLI ist folglich anzunehmen. Da die charakteristischen Kapazitäten der Kathode gleichzeitig keine Abnahme zeigen, ist das Auftreten der Alterungsmode LLI primär an der Anode anzunehmen [44] und deutet somit auf auftretendes Lithium-Plating als Ursache hin [98].

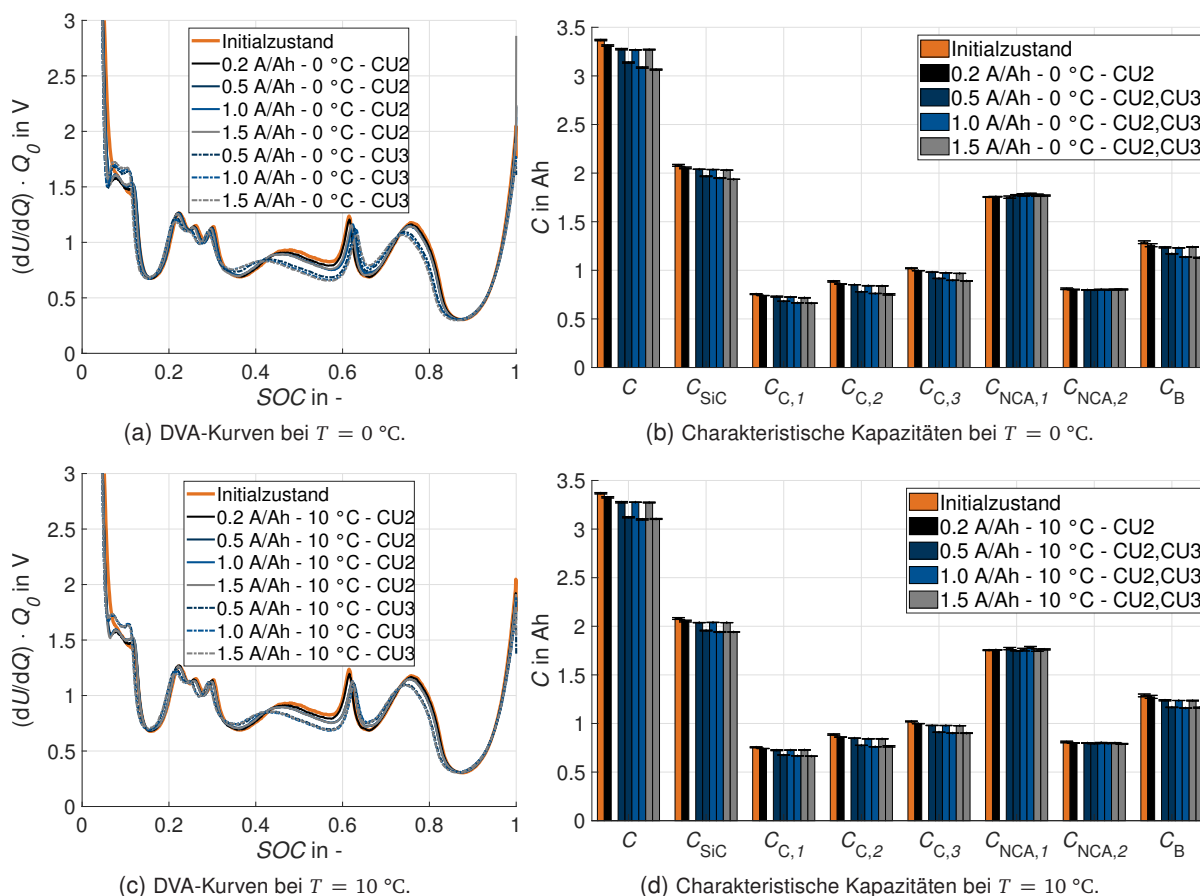


Abbildung 5.9: Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Ladebedingungen am Zelltyp US18650VC7 zur zweiten und dritten Check-Up-Messung (CU2, CU3). Mit Anpassungen übernommen aus Bednorz und Gewalt [202].

Wie jeweils dargelegt, zeigen die Alterungseffekte ΔC und ΔR sowie die Veränderung der charakteristischen anodenspezifischen Kapazitäten eine Abhängigkeit vom Stressfaktor I . Eine Abhängigkeit vom Stressfaktor T ist dahingegen nicht eindeutig zu erkennen. Mit Rückblick auf die Ergebnisse der SPA und den darauf basierenden Annahmen zum Auftreten von reversiblen Lithium-Plating wird kein Zusammenhang mit den Trends in den Alterungseffekten ΔC und ΔR sowie der DVA deutlich. Es muss in diesem Zusammenhang zwischen reversiblen Effekten – analysierbar durch die SPA – und irreversiblen Effekten – analysierbar durch die Messung von Zellkapazität und -widerstand sowie DVA – unterschieden werden.

5.2.3 Fazit zur Versuchsreihe

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe verdeutlichen die Relevanz der Stressfaktoren Umgebungstemperatur T und Stromrate I für die zyklische Alterung bei variierenden Ladebedingungen und somit für den Betriebsmodus Laden in der realen Fahrzeuganwendung. Zur zusammenfassenden Bewertung der Beschleunigungspotentiale von T und I wird das Ladeszenario mit der Ladestromrate 0,2 A/Ah und der Temperatur 10 °C als Referenz verwendet. Dieses Referenzszenario kann als realistisches Ladeszenario in der realen Fahrzeuganwendung angenommen werden, weil geringe Ladestromraten – im Gegensatz zu Schnellladeverfahren – aktuell einen Standard in der Fahrzeuganwendung darstellen [183, 211] und der Temperaturwert 10 °C einen realen Jahresdurchschnitt für den Zielmarkt Deutschland abbildet [188].

In Relation zu diesem Referenzszenario fasst Tabelle 5.3 die Beschleunigung der Alterung in den untersuchten Testpunkten unter Variation von I und T zusammen. Die gezeigten Kennzahlen $AF_{\Delta C}$ und $AF_{\Delta R}$ sind zum Zeitpunkt der ersten Check-Up-Messung ($Q = 5,6$ Ah) berechnet. Somit beschreiben die Werte der Kennzahlen $AF_{\Delta C}$ und $AF_{\Delta R}$ in Tabelle 5.3 die Beschleunigung der zyklischen Alterung, die bereits nach einem einzelnen Ladezyklus durch eine Veränderung der Ladebedingungen zu erwarten ist.

Tabelle 5.3: Zusammenfassende Evaluation der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Ladebedingungen am Zelltyp US18650VC7.

Stromrate	Temperatur	$AF_{\Delta C}$	$AF_{\Delta R}$	Konsistenzbewertung der Alterungsmoden
0,2 A/Ah	10 °C	Referenz		LAM _A
0,5 A/Ah	10 °C	1,43	0,69	LAM _A , LLI — Inkonsistent zur Referenz
1,0 A/Ah	10 °C	1,52	0,59	LAM _A , LLI — Inkonsistent zur Referenz
1,5 A/Ah	10 °C	1,54	0,70	LAM _A , LLI — Inkonsistent zur Referenz
0,2 A/Ah	0 °C	1,07	0,87	LAM _A — Konsistent zur Referenz
0,5 A/Ah	0 °C	2,86	0,50	LAM _A , LLI — Inkonsistent zur Referenz
1,0 A/Ah	0 °C	1,71	0,78	LAM _A , LLI — Inkonsistent zur Referenz
1,5 A/Ah	0 °C	1,79	0,55	LAM _A , LLI — Inkonsistent zur Referenz

Die Werte der Kennzahl $AF_{\Delta R}$ in allen Testpunkten (< 1) verdeutlichen die beobachtete, unerwartete Abhängigkeit des Alterungseffekts ΔR von den Werten der Stressfaktoren T und I : Der auftretende Alterungseffekt ΔR ist im gewählten Referenzszenario (0,2 A/Ah, 10 °C) und zum Zeitpunkt der ersten Check-Up-Messung am stärksten ausgeprägt, in den Testpunkten mit höheren Ladestromraten und niedrigerer Umgebungstemperatur dahingegen geringer (Abbildung 5.8). Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu literaturbekannten Zusammenhängen für den potentiellen Alterungsmechanismus Lithium-Plating [83]. Es ist daher anzunehmen, dass für die untersuchten Faktorwerte sowie in Anbetracht der kurzen zyklischen Versuchsdauer der Alterungsmechanismus Lithium-Plating den Alterungseffekt ΔR nicht dominiert.

Die Konsistenz der Alterungsmoden in Tabelle 5.3 wird anhand der DVA-Ergebnisse (Abbildung 5.9) bewertet. Dazu werden die gewonnenen Erkenntnisse über die gesamte untersuchte zyklische Versuchsdauer (bis $Q \approx 80$ Ah) einbezogen. Das Auftreten der Alterungsmoden Anodendegradation LAM_A in allen untersuchten Ladeszenarien verdeutlicht, dass insbesondere die Zellanode durch Ladebedingungen beansprucht wird und folglich degradiert. Eine qualitative Bewertung der DVA-Kurven lässt in diesem Zusammenhang annehmen, dass insbesondere der anodische Siliziumanteil eine Degradation durch fordernde Ladebedingungen erfährt. Es zeigt sich außerdem, dass bei erhöhten Ladestromraten ($> 0,2$ A/Ah) ein Verlust an zyklierbaren Lithium-Ionen LLI als zusätzliche Alterungsmoden auftritt und folglich als Ursache für die Verstärkung des Alterungseffekts ΔC anzunehmen ist.

Die so evaluierte Relevanz des Stressfaktors I zeigt auf, dass eine Erhöhung der Ladestromrate mit zusätzlich eintretenden Alterungsmoden zur Beschleunigung der Alterungscharakterisierung für den Betriebsmodus Laden nicht zielführend ist. Die Beurteilung der Alterungscharakteristik wird durch die Veränderung der beteiligten Alterungsmoden auf diese Weise verfälscht. Die Verringerung des Stressfaktors T bei unveränderter Ladestromrate (Testpunkt mit $0,2$ A/Ah und 0 °C) zeigt vorteilhaft eine Konsistenz der Alterungsmoden, jedoch ein nachteiliges widersprüchliches Beschleunigungspotential auf Effektebene ($AF_{\Delta C} > 1$, $AF_{\Delta R} < 1$). In Anbetracht dieser Ergebnisse ist die experimentelle Erprobung der tatsächlich beabsichtigten Ladeszenarien als zweckmäßig zu erachten, um die Alterung in der realen Fahrzeuganwendung vorab und valide zu charakterisieren. Für den Einsatz von Lithium-Ionen-Zellen in der Fahrzeuganwendung zeigen diese Ergebnisse im Weiteren die Bedeutung der gesetzten Parameter für (Schnell-)Ladeverfahren. Vor diesem Hintergrund ist das Pro (kurze Ladedauern) und Contra (verkürzte Reichweite und Batterie Lebensdauer) von Schnellladeverfahren in der Fahrzeuganwendung abzuwägen.

5.3 Beschleunigte zyklische Alterung bei variierenden Entladebedingungen

Die Zielsetzung dieser Versuchsreihe ist, wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, die Evaluierung von Beschleunigungspotentialen für die zyklische Alterung bei variierenden Entladebedingungen. Dazu werden zum einen Beschleunigungspotentiale durch die vier Stressfaktoren (Umgebungs-)Temperatur T , Stromrate I in Entladerichtung, mittlerer SOC $\varnothing SOC$ und Lade-/Entladetiefe ΔDOD betrachtet, zum anderen der Effizienzgewinn durch eine teilfaktorielle Versuchsplanung. Die Untersuchung dazu wird am Zelltyp US18650VC7 durchgeführt.

5.3.1 Versuchsbeschreibung

Ein teilfaktorielles Versuchsdesign zeigt sich generell als vorteilhaft, um den Testaufwand bei einer zunehmenden Anzahl zu untersuchender Einflussfaktoren und Faktorstufen zu reduzieren [160]. Für Versuche an Lithium-Ionen-Zellen eignet sich insbesondere ein teilfaktorielles, D-optimales Versuchsdesign, weil das umzusetzende, aus der Theorie vorgegebene Versuchsdesign iterativ angepasst werden kann und praktisch nicht umsetzbare Stressfaktorkombinationen ausgeschlossen werden können [46, 212].

Eine entsprechende D-optimale Testmatrix mit insgesamt 30 Testpunkten wird mithilfe der statistischen Software Visual-XSel 15.0 erstellt und ist in Tabelle A.6 einzusehen. Die zu testenden Faktorstufen der Stressfaktoren in dieser Testmatrix zeigt Abbildung 5.10a. Für die Stressfaktoren Temperatur T und Stromrate I wird der aufgespannte Versuchsraum mit jeweils drei Faktorstufen untersucht. Für T wird mit derselben Motivation wie in der Versuchsreihe zur beschleunigten kalendarischen Alterung der Temperaturbereich über 25 °C betrachtet. Basierend auf den Erkenntnissen zur Konsistenz der Alterungsmoden in der kalendarischen Versuchsreihe wird 45 °C als maximaler Faktorwert für T verwendet. Diese Temperaturwerte werden der Lithium-Ionen-Zelle als Umgebungstemperatur während der Zyklisierung durch die Platzierung in einem Thermoschrank aufgeprägt. Eine zusätzliche Erwärmung der Zellkandidaten infolge der Belastungszyklisierung ist zu erwarten und entspricht dabei der Entwicklung der Zelltemperaturen im Betriebsmodus Fahren (Abschnitt 3.3.2). Für den Stressfaktor I wird der Wertebereich von $-0,5$ A/Ah bis $-2,0$ A/Ah in Entladerichtung untersucht. Für die Stressfaktoren

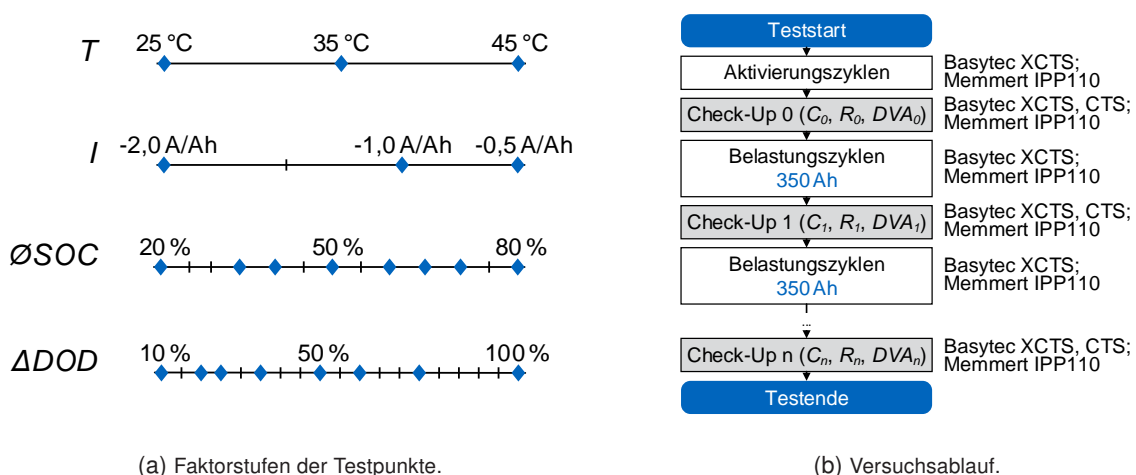


Abbildung 5.10: Faktorstufen der Testpunkte und Versuchsablauf in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7.

ren $\emptyset SOC$ und ΔDOD wird der Versuchsraum mit jeweils acht Faktorstufen untersucht. Bezüglich dieser beiden Stressfaktoren wird die Testmatrix so erstellt, dass Faktorkombinationen ausgeschlossen werden, die zu einer Zyklisierung außerhalb des spezifizierten Betriebsbereichs führten. Jeder der resultierenden Testpunkte wird mit einem Zellkandidaten getestet. Durch die enge Besetzung des Versuchsraums mit den Testpunkten sowie die designbedingte Redundanz einzelner Testpunkte kann die Streuung der Messdaten quantifiziert werden, ohne mehrere Zellkandidaten für einen Testpunkt vorsehen zu müssen.

Abbildung 5.10b zeigt daneben den Versuchsablauf in dieser Versuchsreihe. Die Belastungszyklisierung der Zellkandidaten erfolgt mit konstanten Stromraten in Lade- und Entladerichtung, wobei die gemäß Testmatrix spezifizierten Werte in Entladerichtung verwendet werden. In Laderichtung wird für alle Testpunkte eine gleiche und geringe Ladestromrate von 0,3 A/Ah verwendet. Dadurch soll der entsprechende Alterungseinfluss in allen Testpunkten gleich und dementsprechend ohne Wirkung für die Varianzanalyse auf Basis der gewonnenen Messdaten sein. Zwischen zwei konsekutiven Check-Up-Messungen werden die Zellkandidaten mit einem kumulativen Ladungsdurchsatz von 350 Ah zyklisiert. Die notwendige Zahl an Zykluswiederholungen zur Erreichung dieses Ladungsdurchsatzes variiert in Abhängigkeit des Stressfaktors ΔDOD , als Maß für den Ladungsdurchsatz je Zykluswiederholung, für die verschiedenen Testpunkte.

5.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Zur Diskussion der Alterungsrelevanz der berücksichtigten Stressfaktoren wird eine Sensitivitätsanalyse anhand der Alterungseffekte ΔC und ΔR durchgeführt. Eine Sensitivitätsanalyse stellt ein methodisches Vorgehen zur Bewertung von Beschleunigungspotentialen dar, weil damit die (Faktor-)Effekte auf den Alterungsprozess systematisch ausgewertet werden können. Für die Sensitivitätsanalyse wird zunächst die Nullhypothese („Die einzelnen Stressfaktoren haben jeweils keinen Einfluss auf die Alterungseffekte ΔC und ΔR “) wie auch die Alternativhypothese („Die einzelnen Stressfaktoren haben jeweils einen Einfluss auf die Alterungseffekte ΔC und ΔR “) aufgestellt. Die Nullhypothese kann anschließend mithilfe der statistischen Kennzahl p , als Maß für die Signifikanz statistischer Datenauswertungen [161], getestet und mit $p < 0,05$ widerlegt werden [46]. Der Fall $p > 0,05$ zeigt dahingegen an, dass die Beeinflussung der Faktoreffekte durch Pseudo-Effekte nicht ausgeschlossen werden kann [161].

Abbildung 5.11 zeigt die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse auf Basis der gemessenen Alterungseffekte ΔC und ΔR zur ersten und zweiten Check-Up-Messung: die Faktoreffekte E_T , E_I , $E_{\emptyset SOC}$ und $E_{\Delta DOD}$ zu den vier untersuchten Stressfaktoren auf der linken y-Achse sowie die p -Werte zu den jeweiligen Faktoreffekten auf der rechten y-Achse. Ein Faktoreffekt beschreibt den absoluten Unterschied im auftretenden Alterungseffekt, wenn der entsprechende Stressfaktor auf der minimalen respektive der maximalen Faktorstufe gesetzt ist. Zum Beispiel bedeutet ein Faktoreffekt $E_{\Delta DOD}$ des Stressfaktors ΔDOD von 0,13 auf den Alterungseffekt ΔC (Abbildung 5.11c), dass ΔC bei einer Zyklisierung mit $\Delta DOD = 100\%$ (maximale Faktorstufe) im Mittel um 0,13 stärker ausgeprägt ist als bei einer Zyklisierung mit $\Delta DOD = 10\%$ (minimale Faktorstufe). Der Faktoreffekt $E_{\Delta DOD}$ quantifiziert folglich die stressfaktorbedingte Spreizung der Alterungsverläufe, wie in Abbildung 5.12a dargestellt. Damit begründen sich auch betragsmäßig größere Faktoreffekte, je später die Sensitivitätsanalyse im Alterungsverlauf durchgeführt wird und dementsprechend je größer die Wertspreizung der auftretenden Alterungseffekte ΔC und ΔR ist. Die p -Werte in den Abbildungen 5.11a und 5.11b zeigen, dass anhand der Daten zur ersten Check-Up-Messung ($Q = 350$ Ah) die Nullhypothese nicht für alle Faktoreffekte widerlegt werden kann ($p > 0,05$ für E_I bezüglich ΔC). Folglich kann zu diesem zyklischen Zeitpunkt die

Alterungsrelevanz und das Beschleunigungspotential aller Stressfaktoren nicht fundiert beurteilt werden. Zum Zeitpunkt der zweiten Check-Up-Messung ($Q = 700 \text{ Ah}$) kann dahingegen die Nullhypothese für alle Stressfaktoren und in Bezug auf beide Alterungseffekte widerlegt werden ($p < 0,05$), wie gezeigt in den Abbildungen 5.11c und 5.11d. Damit können alle Faktoreffekte E als wahr gewertet und zur Beurteilung der Alterungsrelevanz verwendet werden. Die Abbildungen 5.11c und 5.11d zeigen im Weiteren, dass die Faktoreffekte unterschiedliche Beträge, als Höhen der Effektbalken, gegenüber den beiden Alterungseffekten ΔC und ΔR aufweisen. Es gilt jedoch die gleiche Effektrangfolge für beide Alterungseffekte ($E_I < E_T < E_{\emptyset SOC} < E_{\Delta DOD}$). Daneben gelten für alle untersuchten Stressfaktoren von Null verschiedene Effekte. Somit kann keiner der Stressfaktoren als nicht-alterungsrelevant klassifiziert werden. Die größten Faktoreffekte auf beide Alterungseffekte weisen die Stressfaktoren $\emptyset SOC$ ($E_{\emptyset SOC, \Delta C} = 0,04$, $E_{\emptyset SOC, \Delta R} = 0,25$) und ΔDOD ($E_{\Delta DOD, \Delta C} = 0,13$, $E_{\Delta DOD, \Delta R} = 0,28$) auf. Diese Stressfaktoren stellen somit die größten Beschleunigungspotentiale für die zyklische Alterung unter Entladebedingungen dar.

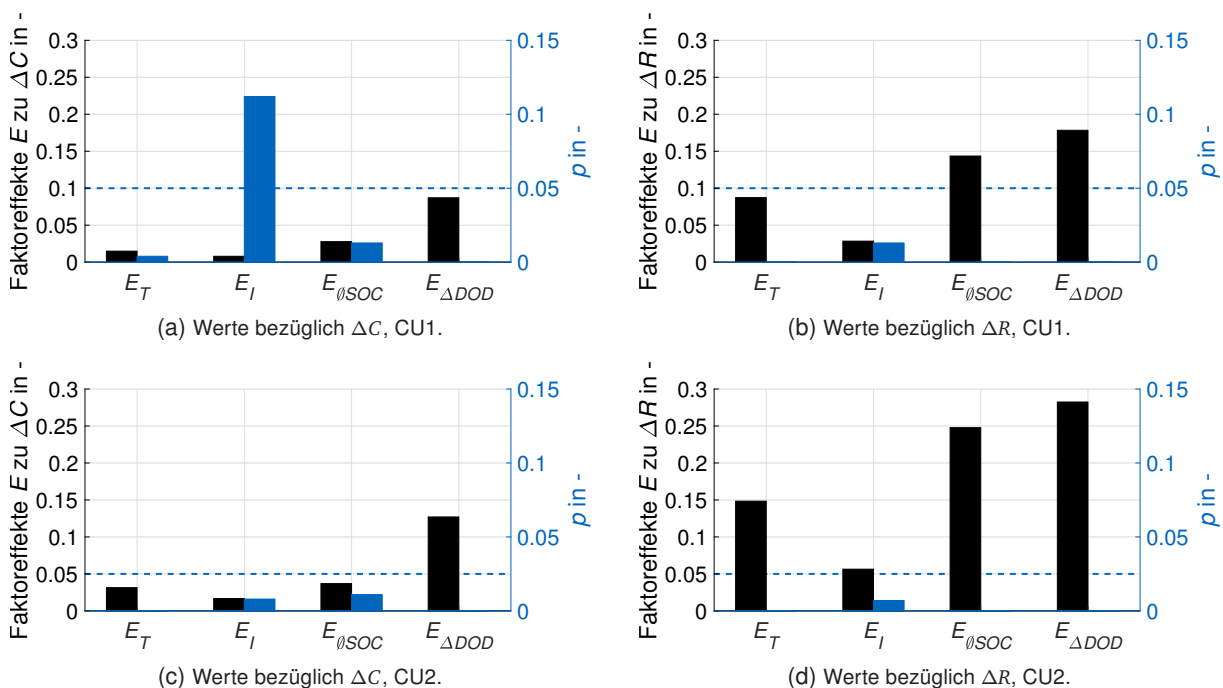


Abbildung 5.11: Sensitivitätsanalyse in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7 mit Faktoreffekten E und p -Werten bezüglich der Alterungseffekte ΔC und ΔR zur ersten und zweiten Check-Up-Messung (CU1, CU2). Entnommen aus Gewalt et al. [46].

Wie erläutert, wird diese Sensitivitätsanalyse auf Basis der gemessenen Alterungseffekte ΔC und ΔR durchgeführt. Folglich kann die analysierte Alterungsrelevanz für den Stressfaktor ΔDOD anhand der entsprechenden Alterungsverläufe verdeutlicht werden. So zeigt Abbildung 5.12 die Alterungseffekte ΔC und ΔR aufgetragen über den kumulativen Ladungsdurchsatz Q mit einer Farbskala, die unterschiedliche Faktorwerte für den Stressfaktor ΔDOD verdeutlicht und hohe Alterungseffekte für hohe ΔDOD -Werte zeigt. Abbildung 5.12 verdeutlicht außerdem die Spreizung der Alterungsverläufe mit zunehmender Alterung. Die abweichenden Alterungsverläufe werden durch die Alterungsrelevanz aller vier untersuchten Stressfaktoren verursacht. Es folgen unterschiedliche Alterungsraten in den verschiedenen Testpunkten entsprechend der jeweiligen Parameter der Zyklisierung. In den Ergebnissen zum Alterungseffekt ΔR ist anzumerken, dass zum Zeitpunkt der ersten Check-Up-Messung (350 Ah) für einen Testpunkt zunächst eine Abnahme des Zellwiderstands gemessen wird, bevor eine alterungstypische Zunahme erfolgt. Der Zellkandidat wurde in diesem Testpunkt bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$, mit einer Entladerate von $-2,0 \text{ A/Ah}$, einem

mittleren SOC von 80 % und einer Lade-/Entladetiefe von 10 % zyklisiert. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten sind noch stattfindende Formierungsvorgänge in diesem Zellkandidaten, wie beschrieben in der Arbeit von Warnecke [101].

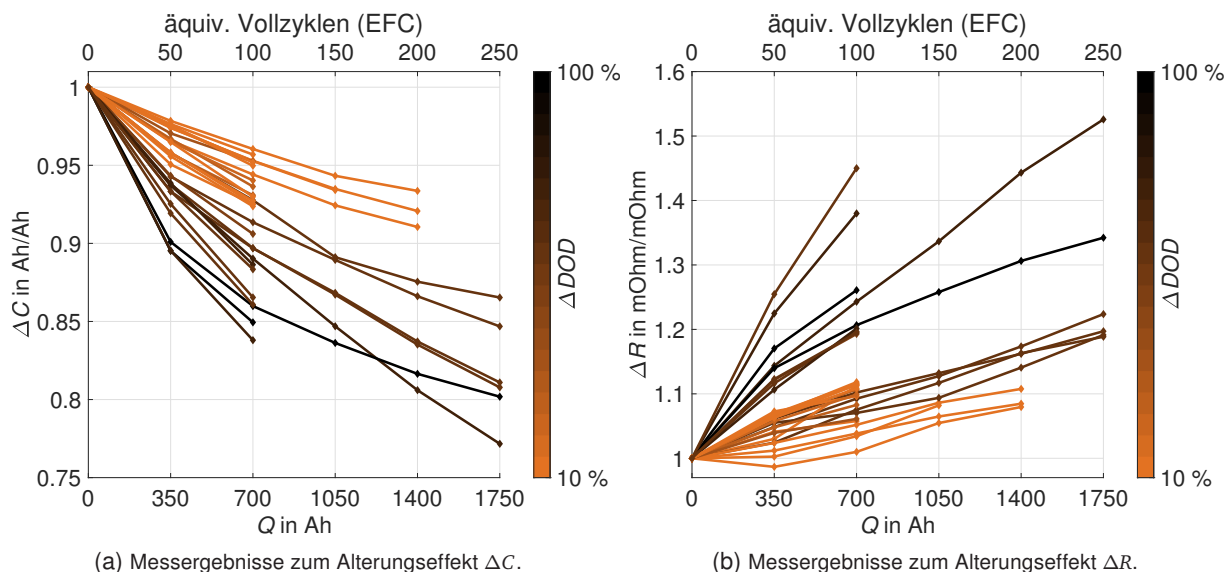


Abbildung 5.12: Alterungseffekte ΔC und ΔR in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7.

Um das Beschleunigungspotential der untersuchten Stressfaktoren in Hinblick auf die Alterungsmoden zu evaluieren, werden im Folgenden die Ergebnisse der DVA diskutiert. Ein Augenmerk wird auf die Stressfaktoren $\varnothing SOC$ und ΔDOD gelegt, weil diese im Rahmen der Sensitivitätsanalyse mit der höchsten Alterungsrelevanz ($E_{\varnothing SOC}$ und $E_{\Delta DOD}$ bezüglich ΔC und ΔR) bewertet wurden und dementsprechend das größte Beschleunigungspotential aufweisen. Der Einfluss von $\varnothing SOC$ und ΔDOD ist unter Berücksichtigung der Wechselwirkung dieser beiden Stressfaktoren zu untersuchen, weil die entsprechenden Faktorwerte in Kombination den angesprochenen Betriebsbereich bestimmen. So wird durch den Wert beider Stressfaktoren festgelegt, ob der Zellkandidat an den Rändern oder inmitten des zulässigen Betriebsbereichs zyklisiert wird. Eine Zyklisierung an den Rändern des zulässigen Betriebsbereichs, somit bis zur Entladegrenze U_{\min} respektive zur Ladegrenze U_{\max} , ist am strapaziösesten für die Lithium-Ionen-Zelle. Als Ursache dazu ist der in Abschnitt 2.1 erläuterte maximale oder minimale Lithiierungsgrad der beiden Elektroden sowie die damit verbundenen Instabilitäten der Kristallstrukturen beziehungsweise des Elektrolyten zu nennen [82]. Auf Basis dieser Überlegung werden die 30 Testpunkte dieser Versuchsreihe in vier Gruppen eingeteilt:

- Testpunkte mit einer Zyklisierung im mittleren Betriebsbereich (Bereich I).
- Testpunkte mit einer Zyklisierung im unteren Betriebsbereich (Bereich II).
- Testpunkte mit einer Zyklisierung im oberen Betriebsbereich (Bereich III).
- Testpunkte mit einer Zyklisierung im gesamten Betriebsbereich (Bereich IV).

Abbildung 5.13 verdeutlicht die Einteilung dieser vier Bereiche über die SOC-Achse. Die Bereichsgrenzen bei den SOC 35 % und 70 % werden in Bezug auf die initiale DVA-Kurve so gewählt, dass die resultierenden Randbereiche ausschließlich charakteristische Marker der Anode (Entladegrenze, SiC-I, SiC-II) oder der Kathode (Ladegrenze, NCA-II) beinhalten. Im resultierenden mittleren Betriebsbereich treten Marker beider Elektroden auf. Die anschließende Diskussion der DVA-Ergebnisse erfolgt bezüglich dieser Einteilung gruppenübergreifend.

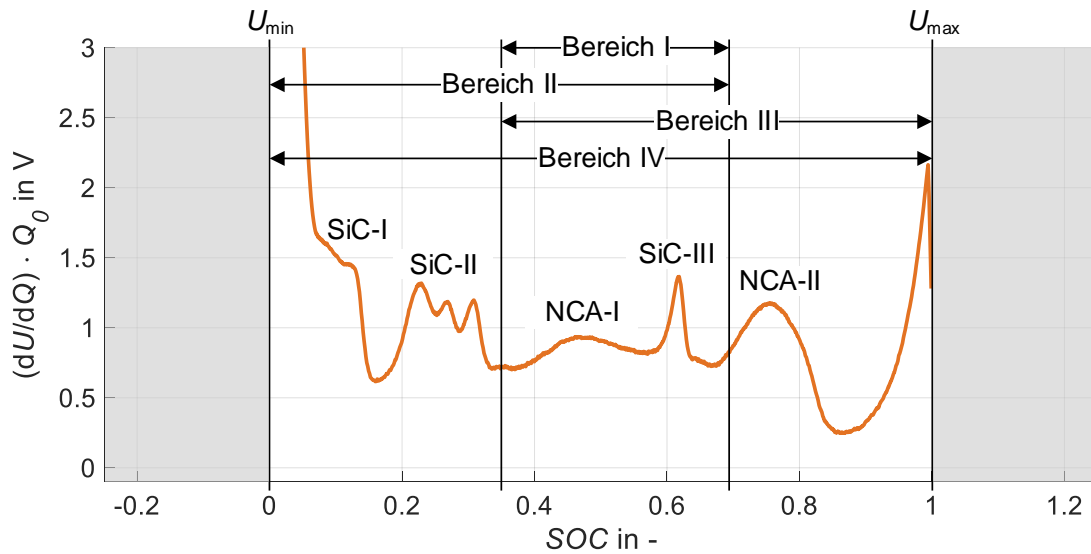


Abbildung 5.13: Einteilung des Betriebsbereichs der Lithium-Ionen-Zelle zur Auswertung der DVA in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7.

Die DVA-Ergebnisse zum Zeitpunkt der zweiten Check-Up-Messung (700 Ah) zeigt Abbildung 5.14. Die DVA-Kurven sind jeweils auf der linken Seite in Abbildung 5.14 dargestellt. Für die Veränderungen am Plateau SiC-I zeigen sich Unterschiede in Bezug auf die Bereiche der Zyklisierung. In den Bereichen I und III werden keine alterungsbedingten Veränderungen an diesem anodenspezifischen Marker deutlich, wohingegen sich das Plateau SiC-I in den Bereichen II und IV zu höheren Werten für dU/dQ verschiebt. Diese Verschiebung lässt eine alterungsbedingte Veränderung der anodischen Kristallstruktur bedingt durch eine fortschreitende Veränderung der Silizium-Kristallstruktur vermuten [114, 116]. Der anodische Marker SiC-II weist in den Bereichen I, II und III nur geringe Veränderungen auf, im Bereich IV tritt dahingegen eine Verschiebung in horizontale Richtung auf. Die Richtung dieser Verschiebung, hin zu niedrigeren oder höheren SOC, zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von den Werten der Stressfaktoren T oder I . Der Marker SiC-III verschiebt sich in allen vier Gruppen, und somit unabhängig vom Betriebsbereich der Zyklisierung, nach rechts. Gleichzeitig verschieben sich ebenfalls in allen vier Bereichen die beiden Kathodenmarker NCA-I und NCA-II nach links hin zu niedrigeren SOC.

Die Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit von den vier Bereichen der Zyklisierung. So nehmen die anodischen Kapazitäten C_{SiC} , $C_{C,1}$, $C_{C,2}$ und $C_{C,3}$ in den Bereichen I und III geringer als in den Bereichen II und IV ab (Tabelle B.5). Die Veränderung dieser anodischen Kapazitäten lässt auf eine Degradation des anodischen Aktivmaterials LAM_A schließen, die bei einer Zyklisierung in den Bereichen II und IV beschleunigt wird. Es kann in der Folge angenommen werden, dass die Zyklisierung im unteren Grenzbereich des Betriebsbereichs – mit dem entsprechenden geringen Lithierungsgrad der Anode – insbesondere die anodische Degradation beschleunigt. Die Entwicklung der charakteristischen Kapazitäten $C_{NCA,1}$ und $C_{NCA,2}$ weisen ebenfalls auf eine beschleunigte Degradation der Kathode LAM_C in Abhängigkeit des Bereichs der Zyklisierung hin: $C_{NCA,1}$ und $C_{NCA,2}$ zeigen in den Bereichen I und II eine geringere Abnahme als bei einer Zyklisierung in den Bereichen III und IV (Tabelle B.5). Es kann folglich eine verstärkte Degradation des kathodischen Aktivmaterials LAM_C angenommen werden, wenn die Lithium-Ionen-Zelle im oberen Grenzbereich – mit dem entsprechenden geringen Lithierungsgrad der Kathode – zyklisch belastet wird. Für beide Elektroden, Anode sowie Kathode, wird die Degradation folglich beschleunigt, wenn die

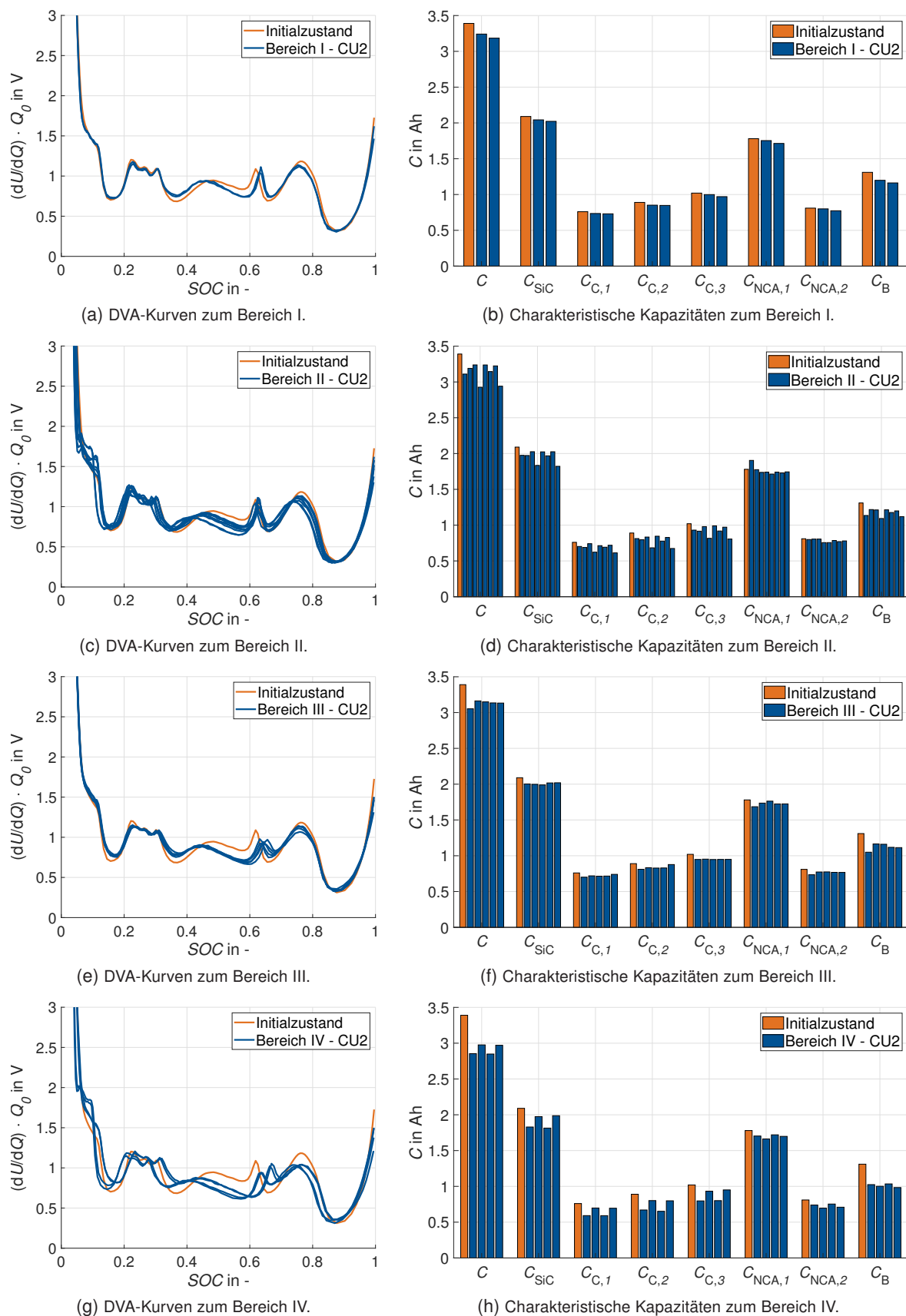


Abbildung 5.14: Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7 zur zweiten Check-Up-Messung (CU2, $Q = 700$ Ah).

Zyklisierung in einem Bereich stattfindet, der die jeweiligen Elektrodenmarker beinhaltet. Diese Schlussfolgerung ist sinnvoll, weil eine charakteristische Spitze in der DVA eine Umformung im Kristallgitter der jeweiligen Elektrode markiert [27]. Es kann daher gefolgert werden, dass diese Gitterumformungen damit einhergehen, dass Bereiche des Aktivmaterials für die Interkalation nicht mehr zur Verfügung stehen, wodurch die Kapazität des Aktivmaterials abnimmt. Die charakteristische Kapazität C_B zeigt in allen vier Bereichen eine alterungsbedingte Verringerung im Vergleich zum initialen, ungealterten Wert (Tabelle B.5). Daraus und infolge der gleichzeitigen, bereichsabhängigen Verringerung der anodischen oder kathodischen Kapazitäten kann das Auftreten der Alterungsmodi Verlust an zyklierbaren Lithium-Ionen LLI primär an der Anode (Bereich II) oder an der Kathode (Bereich III) verortet werden. In den Bereichen I und IV ist die Alterungsmodi LLI diesbezüglich keiner Elektrode spezifisch zuordenbar.

5.3.3 Fazit zur Versuchsreihe

In dieser Versuchsreihe wird die Alterungsrelevanz der Stressfaktoren Umgebungstemperatur T , Stromrate I , mittlerer SOC der Zyklisierung $\varnothing SOC$ und Lade-/Entladetiefe ΔDOD zur zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen bewertet. Zur Reduzierung des resultierenden Versuchsaufwands bei vier Variationsparametern [160] wird ein teilfaktorielles, D-optimales Versuchsdesign mit 30 Testpunkten verwendet (Tabelle A.6). Die Auswertung der Sensitivitätsanalyse zu diesem Versuchsdesign weist die größte Relevanz respektive das größte Beschleunigungspotential für die Stressfaktoren ΔDOD und $\varnothing SOC$ bezüglich einer Verstärkung der Alterungseffekte ΔC und ΔR nach. Auch für die Stressfaktoren T und I wird eine von Null verschiedene Alterungsrelevanz quantifiziert. Somit kann keiner der untersuchten Stressfaktoren als nicht-alterungsrelevant klassifiziert werden. Die Sensitivitätsanalyse, als systematisches Vorgehen zur quantitativen Bewertung der Alterungsrelevanz, stellt einen Mehrwert gegenüber der qualitativen Bewertung in der Literatur (Tabelle 3.1) dar.

Zur Evaluierung des Beschleunigungspotentials von $\varnothing SOC$ und ΔDOD sowie der diesbezüglichen Modenkonsistenz wird der nominelle Betriebsbereich der Lithium-Ionen-Zelle in vier mögliche Bereiche zur Zyklisierung unterteilt (Abbildung 5.15). Die im Versuch durchgeführten Testpunkte werden anhand dieser Bereiche und entsprechend der jeweiligen Werte für $\varnothing SOC$ und ΔDOD in vier Datengruppen unterteilt. Das Beschleunigungspotential und die Modenkonsistenz wird darauf basierend gruppenbezogen bewertet.

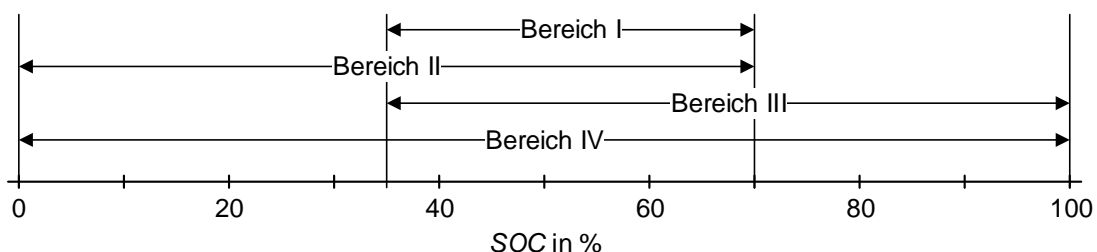


Abbildung 5.15: Bereiche I bis IV in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7.

Als Referenzszenario für die Evaluierung des Beschleunigungspotentials von $\varnothing SOC$ und ΔDOD wird die Alterung infolge einer Zyklisierung im Bereich I gewählt. Diese Wahl begründet sich dadurch, dass Bereich I – mit der beidseitigen Eingrenzung des nominellen Betriebsbereichs zugunsten der Einhaltung sicherheitsrelevanter Spannungsgrenzen – dem Betriebsbereich in der realen Fahrzeuganwendung ähnlich ist (Abschnitt 3.3.2). Alternativ dazu bilden die Bereiche II, III und IV mögliche Bereiche zur Zyklisierung ab, welche die Randbereiche des nominellen Betriebs-

bereichs einschließen. Folglich sind die Faktorwerte der Stressfaktoren $\varnothing SOC$ und ΔDOD in den Bereichen II, III und IV im Vergleich zum gewählten Referenzszenario verändert und stellen mit Bezug auf deren evaluierte Alterungsrelevanz (Abbildung 5.12) Szenarien zur möglichen Beschleunigung der zyklischen Alterung dar.

Die Bewertung dieses Beschleunigungspotentials fasst Tabelle 5.4 zusammen. Die Werte der Kennzahlen $AF_{\Delta C}$ und $AF_{\Delta R}$ sind zum Zeitpunkt der zweiten Check-Up-Messung ($Q = 700 \text{ Ah}$) sowie auf Basis der gemittelten Alterungseffekte ΔC und ΔR in den Bereichen I, II, III und IV berechnet. Die Werte der Kennzahlen $AF_{\Delta C}$ und $AF_{\Delta R}$ verdeutlichen, dass die Veränderung der Stressfaktoren $\varnothing SOC$ und ΔDOD – im Vergleich zum Referenzszenario – die Alterung bezüglich der Alterungseffekte ΔC und ΔR beschleunigt, jedoch auch zur Veränderung der beteiligten Alterungsmoden führt. Je nachdem, ob der untere Grenzbereich (Bereich II) oder der obere Grenzbereich (Bereich III) hinzukommend angesprochen wird, findet eine zusätzliche Degradation der Anode LAM_A oder der Kathode LAM_C statt. Die Erhöhung des Stressfaktors ΔDOD bei gleichbleibendem Wert für $\varnothing SOC$ (Bereich IV) im Vergleich zum Referenzszenario führt zur zusätzlichen und gleichzeitigen Degradation von Anode und Kathode und somit zur gleichmäßigen Degradation beider Zellelektroden. Dies ist vergleichbar zum Verhältnis der Degradationen im realistischen Referenzszenario und wird in der Zusammenfassung in Tabelle 5.4 als Quasi-Konsistenz der Alterungsmoden bezeichnet.

Tabelle 5.4: Zusammenfassende Evaluation der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7.

Betriebsbereich	$AF_{\Delta C}$	$AF_{\Delta R}$	Konsistenzbewertung der Alterungsmoden
Bereich I	Referenz		LLI
Bereich II	1,65	1,55	LLI, LAM_A — Inkonsistent zur Referenz
Bereich III	1,47	1,52	LLI, LAM_C — Inkonsistent zur Referenz
Bereich IV	2,60	4,05	LLI, LAM_A , LAM_C — Quasi-konsistent zur Referenz

Das gewählte Vorgehen in dieser Versuchsreihe zeigt einen geeigneten Ansatz für eine effiziente, beschleunigte Alterungscharakterisierung: Durch die Verwendung eines teilfaktoriellen Versuchsdesigns mit 30 Testpunkten ergibt sich im Vergleich zu einem vollfaktoriellen Versuchsplan, wofür bei der gleichen Anzahl an untersuchten Faktorstufen eine Gesamtzahl von $3 \cdot 3 \cdot 8 \cdot 8 = 576$ Testpunkten notwendig wäre, eine Einsparung um 95 % bezüglich der Testpunkte respektive des Testaufwands. Eine statistisch signifikante Auswertung ($p < 0,05$) der Sensitivitätsanalyse bezüglich aller Stressfaktoren ist auf Basis dieses Versuchsdesigns nach einer zyklischen Versuchsdauer von 700 Ah, entsprechend 100 EFC, möglich. Die Verkürzung der notwendigen zyklischen Versuchsdauer für eine Sensitivitätsanalyse im Vergleich zum aktuellen Stand der Wissenschaft (Tabelle 3.5) ist damit um einen maximalen Faktor von 40 erreicht.

Für den Einsatz von Lithium-Ionen-Zellen in der Fahrzeuganwendung verdeutlichen die Ergebnisse dieser Versuchsreihe im Weiteren die Relevanz der Eingrenzung des nominellen Betriebsbereichs [16, S. 165], um eine beschleunigte Alterung der Lithium-Ionen-Zellen zu verhindern und deren Nutzungsdauer im Fahrzeug somit zu maximieren. Ein asymmetrisch gewählter Nutzungsbereich wird zu einer ungleichmäßigen Degradation der beiden Zellelektroden führen. Gleichzeitig verdeutlichen die auftretenden Alterungsmoden in Abhängigkeit des beanspruchten Nutzungsbereichs, dass bei einer (beschleunigten) Alterungscharakterisierung der beabsichtigte Betriebsbereich und insbesondere die zu erwartenden, genutzten Grenzbereiche des nominellen Betriebsbereichs abzuprüfen sind.

5.4 Beschleunigte zyklische Alterung unter Lastdynamiken

Nachdem in den bisherigen Versuchsreihen statische Belastungsszenarien verwendet wurden, wird im Folgenden die zyklische Alterung unter dynamischen Szenarien am Zelltyp US18650VC7 evaluiert. Wie in Abschnitt 3.1.3 zusammengefasst, ist die Relevanz von Lastdynamiken nicht abschließend untersucht und motiviert somit diese Versuchsreihe. Zusätzlich ist eine valide Beschleunigung der Alterung unter dynamischen Belastungsszenarien zu untersuchen.

5.4.1 Generierung eines dynamischen Referenzzyklus

Als besonderes Beschleunigungspotential für dynamische Belastungsszenarien gilt es, einen dafür geeigneten dynamischen Referenzzyklus zu definieren. Die Eignung eines solchen Referenzzyklus für die beschleunigte Alterungscharakterisierung adressiert zwei Aspekte:

1. Die alterungsrelevanten, dynamischen Belastungen der realen Fahrzeuganwendung sind abgebildet.
2. Belastungen ohne maßgebliche Alterungsrelevanz werden zur Einsparung von Testdauer und somit zur Beschleunigung der Alterung vernachlässigt.

Zur Abbildung der realen, dynamischen Belastungen ist die Verwendung von Standardzyklen der Automobilindustrie naheliegend. Verbreitet ist hierfür der WLTP, der seit 2017 als Referenzzyklus zur Emissionsbewertung von verbrennungsmotorischen Fahrzeugen verwendet wird [213, S. 19]. Dadurch motiviert wird der WLTP auch zur Alterungscharakterisierung [128, 214] im Kontext Elektromobilität verwendet. Um die Eignung des WLTP für die Alterungscharakterisierung zu untersuchen, werden in Gewalt et al. [97] die resultierenden (Stressfaktor-)Belastungen mittels einer Längsdynamiksimulation berechnet und durch eine Lastkollektivanalyse aufbereitet. Mit gleichem Vorgehen werden die Belastungen durch reale Fahrzyklen [215] analysiert. Ein Vergleich der Lastkollektive zeigt, dass sich die beanspruchten Stressfaktorbereiche durch den WLTP von denen realer Fahrzyklen unterscheiden. In Anbetracht der Zusammenhänge zwischen Belastungsbereichen und Alterungsmoden (Abbildung 2.5) muss gefolgert werden, dass der WLTP einen Alterungsprozess verursacht, der von der realen Anwendung abweicht. Der WLTP ist als Referenzzyklus für die Alterungscharakterisierung folglich nicht geeignet.

Zur Generierung eines stattdessen geeigneten Referenzzyklus werden die realen Fahrzyklen [215] als Datenbasis verwendet. Diese Fahrzyklen, als Geschwindigkeitsprofile über die Fahrzeit, entstammen den in Tabelle 5.5 gezeigten Flottenversuchen [215–217]. Somit stellen rund 12800 reale Fahrzyklen die Datenbasis zur Generierung des Referenzzyklus dar und bilden die dynamischen Belastungen der realen Fahrzeuganwendung inhärent ab. Die Flottenversuche erlauben bezüglich Probandenzahlen, Gesamtstrecke und -dauer die Zusammenstellung einer umfangreichen Datenbasis, mit der Aussagen über die durchschnittliche Belastung getroffen werden können. Da ein rein elektrischer Flottenversuch nicht zur Verfügung steht, werden unterschiedliche Fahrzeugtypen (elektrisch, hybridisch, verbrennungsmotorisch) wie Nutzungsarten (privat, gewerblich) toleriert. Diesbezüglich wird die Annahme getroffen, dass die Beeinflussung der Geschwindigkeitsprofile von diesen Aspekten vernachlässigbar ist. Der Autorin bekannte Mobilitätsanalysen [179, 180] stehen nicht im Widerspruch zu dieser Annahme. Die Auswertung der Datenbasis (Abbildungen B.2 und B.3) zeigt im Weiteren eine Dominanz von Fahrten mit kurzer Dauer: Ein Anteil von 76 % der Datenbasis hat eine Fahrdauer von bis zu 30 min (Pendlerfahrten), mit einem Anteil von 4 % finden Fahrten mit einer Dauer von mehr als 60 min

(Freizeitfahrten) statt. Dieses Verhältnis von kurzen zu langen Fahrtauern steht im Einklang mit Mobilitätsstudien [179, 180] zum Einsatz von Elektrofahrzeugen. Für den zu generierenden Referenzzyklus wird unter diesem Gesichtspunkt eine Zyklusdauer von 30 min verfolgt.

Tabelle 5.5: Verwendete Flottenversuche als Ausgangspunkt für die Generierung eines Referenzzyklus.

	eMuc	Sun2car	VEM Taxi
Nutzungsart	privat, gewerblich	privat	gewerblich
Probandenzahl	25	58	90
Versuchsdauer	10 Monate	12 Monate	36 Monate
Erfassungsgebiet	Großraum München	Großraum Garmisch	Großraum München
Fahrzeugtypen	elektrisch	hybridisch, verbrennungsmotorisch	verbrennungsmotorisch
Anzahl Datensätze	654	1635	10 507
Gesamtstrecke	11 924 km	19 369 km	121 364 km
Gesamtdauer	276 h	587 h	4381 h

Um den Referenzzyklus zur beschleunigten Alterungscharakterisierung als Zellstromprofil generieren zu können, müssen die verfügbaren realen Fahrzyklen in Stromprofile umgerechnet werden. Dazu wird das von Reiter et al. [218, 219] erarbeitete Längsdynamik- und Batteriemodell verwendet und für den Zelltyp US18650VC7 parametrisiert. In diesem Simulationsmodell wird die Antriebsleistung zu den Fahrzyklen unter Berücksichtigung von Wirkungsgraden [220] und Rekuperation berechnet. Die resultierenden Leistungsprofile auf Batteriesystemebene werden unter Annahme einer Parallel- und Serienkonfiguration in Leistungsprofile auf Zellebene umgerechnet. Im Batteriemodell werden diese Leistungsprofile in Zellstromprofile $I(t)$ umgerechnet, welche die dynamischen Belastungen der realen Fahrzeuganwendung somit auf Zellebene abbilden.

Durch die Integration von $I(t)$ über die Dauer eines Fahrzyklus t_{Zyklus} kann der Ladungsdurchsatz je Zyklus Q_{Zyklus} berechnet werden. Als Basisfaktor der zyklischen Alterung (Abschnitt 2.2.1) quantifiziert Q_{Zyklus} die Belastung der Lithium-Ionen-Zelle, die den zyklischen Alterungsprozess initiiert. Folglich kann die Alterungsrelevanz von Q_{Zyklus} für alle Zelltypen, mit potentiell unterschiedlichen Stressfaktor-Sensitivitäten, angenommen werden. Unter Berücksichtigung verschiedener Fahrzyklusdauern t_{Zyklus} kann daher angenommen werden, dass ein hoher Ladungsdurchsatz je Fahrtdauer $Q_{\text{Zyklus}} / t_{\text{Zyklus}}$ eine Beschleunigung der zyklischen Alterung darstellt. $Q_{\text{Zyklus}} / t_{\text{Zyklus}}$ eignet sich folglich als Maßzahl, um die Alterungsrelevanz von Fahrzyklen stressfaktorunabhängig zu bewerten. Auf dieser Basis werden Zyklen mit hohen Werten von $Q_{\text{Zyklus}} / t_{\text{Zyklus}}$ als Profilkandidaten für die nachfolgende Zyklusgenerierung verwendet [221]. Durch die Vernachlässigung von Fahrzyklen mit einem geringen Wert von $Q_{\text{Zyklus}} / t_{\text{Zyklus}}$ können Belastungen mit vergleichsweise geringer Alterungsrelevanz ausgeschlossen werden.

Zur Generierung des Referenzzyklus zur beschleunigten Alterung wird die Markov-Ketten-Monte-Carlo-Methode, wie beschrieben in Fries et al. [222], verwendet. Diese statistische Methode bildet die Charakteristika der Eingangsprofile, bezüglich Profilwerte und -abfolgen, in einem zeitlich gerafften Profil als Ausgangsgröße nach [223, S. 11]. Die dynamischen Belastungscharakteristika der Zellstromprofile $I(t)$, die als Eingangsprofile dienen, werden im gerafften Ausgangsprofil somit implizit wiedergegeben. Folglich bildet das Ausgangsprofil auch die potentiell alterungsrelevanten, dynamischen Belastungen der realen Fahrzeuganwendung ab und beinhaltet im Weiteren ein Beschleunigungspotential durch die Vorauswahl der Eingangsprofile anhand der Maßzahl $Q_{\text{Zyklus}} / t_{\text{Zyklus}}$. Den so generierten dynamischen Referenzzyklus (DRZ) zeigt Abbildung 5.16. Er bildet eine Lastdynamik von bis zu 1 Hz sowie sich abwechselnde Entlade- und Ladephasen durch Antrieb und Rekuperation ab.

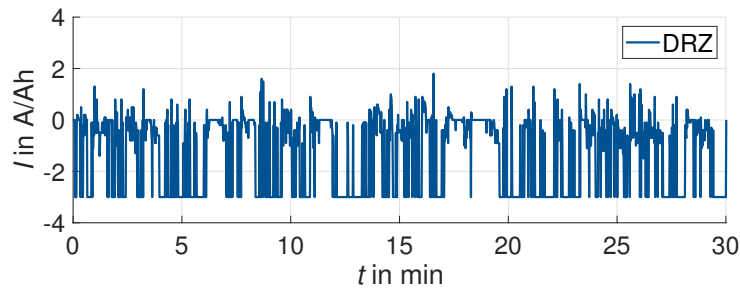


Abbildung 5.16: Generierter dynamischer Referenzzyklus (DRZ) zur beschleunigten Alterung.

Um den Einfluss von Lastdynamiken auf die Alterung untersuchen zu können, werden ausgehend vom Zyklus DRZ zwei weitere Referenzzyklen mit reduzierter Lastdynamik gebildet. Diese werden im Folgenden erläutert und sind in Abbildung 5.17 dargestellt.

Als erste Variante wird eine Approximation von DRZ als weiteres dynamisches Belastungsszenario gebildet. Bei der Approximation ist die Alterungsrelevanz der Zelltemperatur $T(t)$ für die omnipräsente kalendarische Alterung (Abschnitt 5.1) sowie der Stressfaktoren I , $\emptyset SOC$ und ΔDOD für die zyklische Alterung (Abschnitt 5.3) zu berücksichtigen. Der approximierter Referenzzyklus (ARZ) wird daher so gestaltet, dass die zyklusbedingten Werte von $T(t)$ und ΔDOD denen im Zyklus DRZ entsprechen. Um den Stromverlauf $I(t)$ zu einem geforderten Temperaturverlauf $T(t)$ rechnerisch abzuleiten, wird eine Bilanzgleichung zur Wärmegeneration am Widerstand der Zelle, zur Wärmekapazität sowie zur Wärmedissipation an die Umgebung aufgestellt. Diese Bilanz wird nach dem Stromwert für einen vorgegebenen Temperaturanstieg oder -abfall an der Lithium-Ionen-Zelle aufgelöst. Der Zyklus ARZ wird auf diese Weise sukzessive gebildet und experimentell überprüft, bis die gestellten Anforderungen ($T \approx const.$, $\Delta DOD \approx const.$) erfüllt sind. Eine Zyklusdauer von 30 min wird im Vergleich zum DRZ für den ARZ beibehalten.

Als zweite Variante wird ein statischer Referenzzyklus (SRZ) gebildet, der dem DRZ bezüglich der effektiven Belastungen entspricht. Die Lastdynamik wird minimiert, indem eine konstante Entladerate im Zyklus gesetzt wird. Als Wert wird dazu die mittlere Stromrate des DRZ in Entladerichtung verwendet, um so den wirkenden Stressfaktor I im Vergleich zum DRZ im Mittel beizubehalten [17, S. 132 ff.]. Um gleichzeitig eine Entladetiefe ΔDOD entsprechend zum DRZ zu realisieren ($\Delta DOD \approx const.$), wird die zeitliche Dauer der Entladephase im SRZ für eine gleiche Energiebilanz in beiden Zyklen angepasst. Es folgt eine kürzere Zyklusdauer des SRZ (21 min) im Vergleich zum DRZ (30 min). Die Anforderung eines unveränderten Temperaturverlaufs $T(t)$ im Vergleich zum DRZ kann durch die erfolgte Festlegung des Stromprofils für den SRZ nicht weiter beeinflusst werden und muss als Freiheitsgrad betrachtet werden.

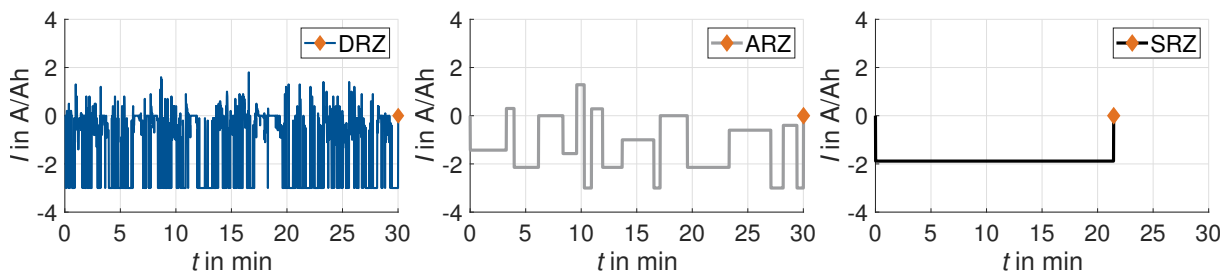


Abbildung 5.17: Approximierter Referenzzyklus (ARZ) und statischer Referenzzyklus (SRZ) als Varianten des dynamischen Referenzzyklus (DRZ). Die Enden der Referenzzyklen sind mit Rauten markiert, um gleiche und unterschiedliche Zyklusdauern zu verdeutlichen.

5.4.2 Versuchsbeschreibung

In dieser Versuchsreihe wird der Einfluss von Lastdynamiken durch die Zyklusvarianten DRZ, ARZ und SRZ untersucht. Eine Variation zusätzlicher Stressfaktoren ist nicht zielführend, weil mögliche Wechselwirkungen eine Einflussbewertung der Lastdynamiken beeinträchtigen können. Folglich werden die übrigen Testbedingungen konstant gehalten. Für den Stressfaktor Umgebungstemperatur T wird 25 °C verwendet. Der Wert des Stressfaktors $\emptyset SOC$ wird, neben der Entladetiefe ΔDOD , durch den SOC bei Zyklusbeginn festgelegt. Der SOC bei Zyklusbeginn wird bei allen verwendeten Zyklusvarianten auf einen Wert von 100% gesetzt. Die Zellkandidaten werden nach der Entladung durch einen Zyklusdurchlauf stets erneut auf einen SOC von 100% per CCCV-Verfahren ($I_{CC} = 1,0\text{ A/Ah}$, $U_{CV} = 4,2\text{ V}$, $I_{CV,cut} = 0,04\text{ A/Ah}$) geladen. Die resultierenden, zyklusspezifischen Werte der Stressfaktoren ΔDOD und $\emptyset SOC$ werden anhand der gewonnenen Messdaten im folgenden Abschnitt 5.4.3 diskutiert. Die Werte der Stressfaktoren I und ΔDOD sind inhärent durch die Referenzzyklen gegeben. Die absolute Strombelastung ergibt sich aus den Stromraten in der Einheit A/Ah , wie angegeben in Abbildung 5.17, und der nominellen Kapazität des Zelltyps von $3,5\text{ Ah}$.

Die Versuchsbedingungen in den drei Testpunkten infolge der drei untersuchten Zyklusvarianten fasst Abbildung 5.18a zusammen. Die Zyklen DRZ und ARZ werden mit jeweils zwei Zellkandidaten bis zur zweiten Check-Up-Messung (FuelCon; Vötsch VT4011) sowie mit jeweils einem Zellkandidaten über eine längere zyklische Versuchsdauer (Basytec XCTS, CTS; Memmert IPP110) getestet. Der Zyklus SRZ wird mit einem Zellkandidaten über eine längere Versuchsdauer getestet (Basytec XCTS, CTS; Memmert IPP110). Unterschiedliche Messtechnik ist bei der Ergebnisdiskussion gekennzeichnet.

Abbildung 5.18b zeigt den Versuchsablauf in den drei Testpunkten. Zwischen zwei konsekutiven Check-Up-Messungen werden die Zellkandidaten mit 30 Belastungszyklen bestehend aus Referenzzyklus und anschließender Ladephase belastet. Die kumulativen Ladungsdurchsätze während 30 Belastungszyklen unterscheiden sich bezüglich DRZ, ARZ, SRZ aufgrund abweichender Werte für den Stressfaktor ΔDOD (DRZ im Vergleich zu ARZ) oder aufgrund von auftretenden Lastdynamiken mit sich abwechselnden Entlade- und Ladephasen (DRZ im Vergleich zu SRZ). Die Check-Up-Messungen bestehen aus den Messroutinen zur Kapazitäts- und Widerstandsbestimmung sowie zur DVA.

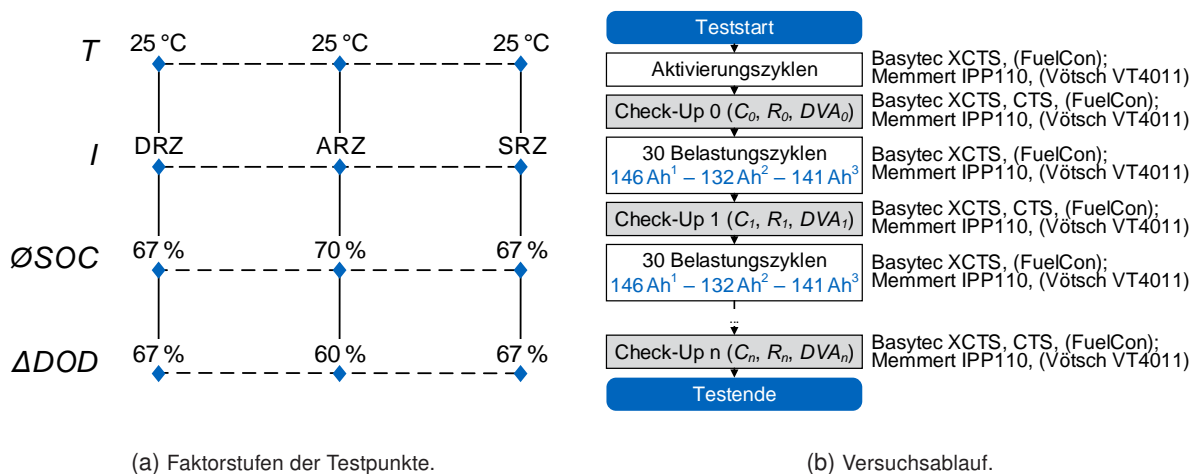


Abbildung 5.18: Faktorstufen der Testpunkte DRZ (1), ARZ (2), SRZ (2) und Versuchsablauf in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung unter Lastdynamiken am Zelltyp US18650VC7.

5.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst werden die Stressfaktoren ΔDOD und $\varnothing SOC$ sowie die Temperaturentwicklung $T(t)$ an den Zellkandidaten, die infolge der verschiedenen Referenzzyklen resultieren, diskutiert. Wie in Abschnitt 5.4.1 erläutert, wird insbesondere für den Zyklus ARZ eine Wertähnlichkeit der Stressfaktoren ΔDOD und $\varnothing SOC$ sowie $T(t)$ im Vergleich zum Zyklus DRZ gefordert. Für diesen Abgleich zeigt Abbildung 5.19 die Entwicklung der Temperatur $T(t)$ am Zellgehäuse sowie die der Zellspannung $U(t)$ an exemplarischen Zellkandidaten während der ersten Zyklisierung, demnach mit einem nahezu ungealterten Zustand, mit den Referenzzyklen DRZ, ARZ und SRZ. In Hinblick auf die Zelltemperatur $T(t)$ besteht die geforderte Vergleichbarkeit zwischen DRZ und ARZ bezüglich der charakteristischen Abwechslung von Phasen mit zunehmender und abnehmender Zelltemperatur während der Zyklusbelastung (Abbildung 5.19a). Es treten jedoch Abweichungen in den absoluten Temperaturwerten ($\Delta T_{\text{mean}} = 3,9 \text{ K}$, $\Delta T_{\text{max}} = 7,8 \text{ K}$) auf. Dabei liegen die Werte der Zelltemperatur $T(t)$ für den Zyklus ARZ niedriger als für DRZ ($T_{\text{ARZ}}(t) < T_{\text{DRZ}}(t)$). Der Zyklus SRZ führt zu einer monotonen Temperaturerhöhung während der Zyklusbelastung ohne zwischenzeitliche Verringerungen. In der Folge treten auch absolute Abweichungen der Zelltemperaturen zwischen den Szenarien DRZ und SRZ auf ($\Delta T_{\text{mean}} = 1,0 \text{ K}$, $\Delta T_{\text{max}} = 7,9 \text{ K}$). Bezüglich der Stressfaktoren ΔDOD und $\varnothing SOC$ zeigt die Zellspannung $U(t)$ zum Ende der abgebildeten Relaxationsphase eine Übereinstimmung zwischen den Zyklen DRZ und SRZ sowie eine Differenz von 86 mV bezüglich des Zyklus ARZ. Dieser Wert entspricht, mit Bezug auf die initiale Ruhespannungskennlinie, einer Differenz von 7 % für den Stressfaktor ΔDOD . Die Zyklen DRZ und SRZ resultieren in einer Entladetiefe ΔDOD von 67 % bezogen auf die nominelle Kapazität des Zelltyps US18650VC7, für den Zyklus ARZ ergibt sich eine Entladetiefe ΔDOD von 60 %.

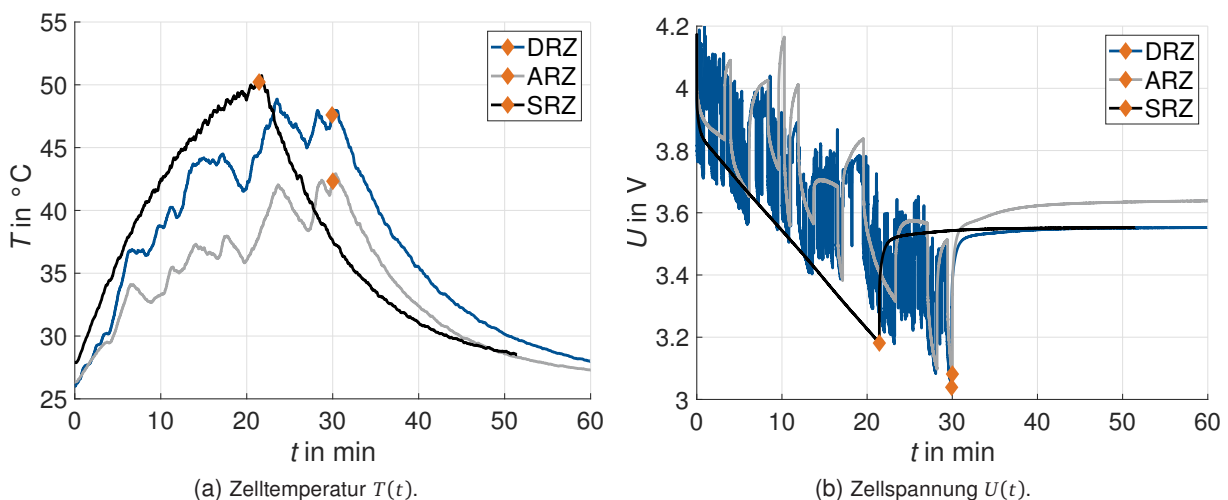


Abbildung 5.19: Entwicklungen von $T(t)$ und $U(t)$ infolge der Referenzzyklen DRZ, ARZ und SRZ sowie einer anschließenden 30-minütigen Relaxationsphase. Die jeweiligen Enden der Referenzzyklen sind mit Rauten markiert. Zugrundeliegende Messungen am Zellkandidaten US18650VC7 während der ersten Zyklisierung.

Zur Evaluation der Alterung zeigt Abbildung 5.20 die Alterungseffekte ΔC und ΔR über den kumulativen Ladungsdurchsatz Q infolge der Zyklisierung mit DRZ, ARZ und SRZ. Die Entwicklungen beider Alterungseffekte ΔC und ΔR verdeutlichen bis einschließlich zur zweiten Check-Up-Messung ($Q \approx 280 \text{ Ah}$) einen gleichen Trend für die drei Referenzzyklen DRZ, ARZ, SRZ. Mit weiterer Zyklisierung ($Q > 280 \text{ Ah}$) werden Unterschiede für die drei Referenzzyklen erkennbar. Die Alterungsverläufe unter den Referenzzyklen ARZ und SRZ zeigen dabei weiterhin einen nahezu identischen sowie linearen Verlauf mit gleichbleibenden Alterungsraten. Für DRZ

verdeutlichen die Messwerte eine progressive Zunahme der Alterungsraten für beide Alterungseffekte ΔC und ΔR zwischen konsekutiven Check-Up-Messungen. Insbesondere für die letzte durchgeführte Check-Up-Messung ($Q \approx 840$ Ah) kündigt der Alterungsverlauf den Übergang von linearer zu nichtlinearer Alterung an [12]. Durch den Vergleich dieser Ergebnisse bezüglich ARZ, SRZ und DRZ lassen die Alterungseffekte eine Beschleunigung des Alterungsprozesses auf Effektebene durch hohe Lastdynamiken (1 Hz) annehmen.

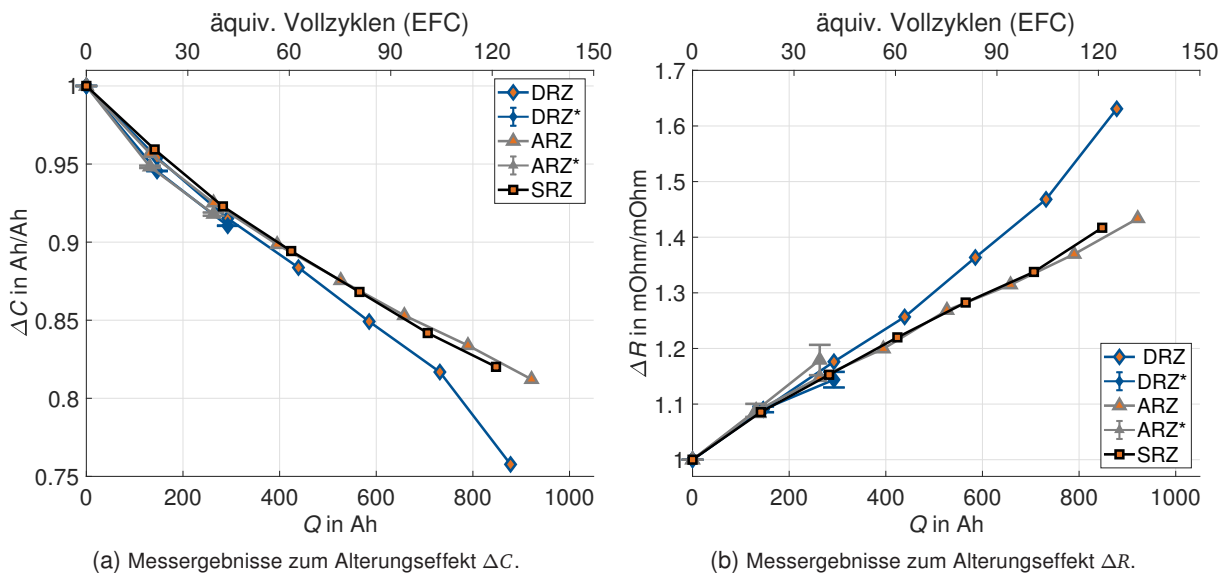


Abbildung 5.20: Alterungseffekte ΔC und ΔR in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung unter Lastdynamiken am Zelltyp US18650VC7. Mit * gekennzeichnete Werte wurden mit abweichender Messtechnik (FuelCon; Vötsch VT4011) aufgenommen. Die Fehlerbalken zeigen die Streuung bei zwei getesteten Zellkandidaten.

Abbildung 5.21 zeigt die DVA-Ergebnisse dieser Versuchsreihe. Die Veränderungen der DVA-Kurven auf der linken Seite zeigen, mit Ausnahme für den Anodenmarker SiC-II, eine Unabhängigkeit bezüglich der Referenzzyklen DRZ, ARZ und SRZ. So verschiebt sich der anodenspezifische Marker SiC-I für alle Referenzzyklen in vertikaler Richtung und deutet auf eine Veränderung der anodischen Silizium-Kristallstruktur hin [114, 116]. Im Weiteren verschieben sich für alle Referenzzyklen die Positionen der Marker SiC-III zu höheren SOC-Werten hin. Gleichzeitig verschieben sich die kathodenspezifischen Marker NCA-I und NCA-II zu niedrigeren SOC-Werten und führen zur Überlappung der anoden- und kathodenspezifischen Markern. Damit ist das Auftreten der Alterungsmoden LLI in allen Testpunkten anzunehmen. Die Veränderung des Anodenmarkers SiC-II zeigt sich als abhängig vom Referenzzyklus: Infolge der Zyklen ARZ und SRZ zeigen sich keine markanten Veränderungen relativ zur SOC-Achse, infolge des DRZ findet dahingegen eine Verschiebung hin zu niedrigeren SOC-Werten statt. Diese wird insbesondere in der DVA-Kurve zur letzten Check-Up-Messung bei $Q \approx 840$ Ah deutlich ($\Delta SOC_{SiC-II} = 0,022$ zwischen Initialzustand und CU6). Der zyklische Zeitpunkt ist dabei gleich dem beobachtbaren Übergang von linearer zu nichtlinearer Alterung anhand der Alterungseffekte. Daraus kann gefolgert werden, dass die nichtlineare Verstärkung der Alterungseffekte auf eine zunehmende Degradation der Anode LAM_A zurückzuführen ist.

Die charakteristischen Kapazitäten, auf der rechten Seite in Abbildung 5.21, zeigen eine Abnahme von anodenspezifischen (C_{SiC} , $C_{C,1}$, $C_{C,2}$, $C_{C,3}$) sowie kathodenspezifischen Kapazitäten ($C_{NCA,1}$, $C_{NCA,2}$). Diese Werte quantifizieren die Alterungsmoden Degradation von Anode LAM_A und Kathode LAM_C infolge der Zyklisierung mit allen Referenzzyklen DRZ, ARZ und SRZ. Den Ergebnissen aus Abschnitt 5.3 folgend, resultiert das Auftreten beider Alterungsmoden

in dieser Versuchsreihe aus der Zyklisierung in beiden Grenzbereichen nahe der Lade- und Entladegrenze. Darüber hinaus verdeutlichen die charakteristischen Kapazitäten eine verstärkte Degradation der Anode bei einer Zyklisierung mit dem Referenzzyklus DRZ im Vergleich zu den Zyklen ARZ und SRZ. Diese Verstärkung nimmt über die zyklische Versuchsdauer zu (Tabelle B.6). Die Abnahme der charakteristischen Kapazität C_B weist auf das Eintreten der Alterungsmodi Verlust an zyklierbaren Lithium-Ionen LLI hin. Die prozentuale Veränderung dieser charakteristischen Kapazität über die gesamte zyklische Versuchsdauer ($Q \approx 900$ Ah) zeigt ähnliche Werte bezüglich der drei untersuchten Referenzzyklen ($\Delta C_{B,DRZ} = 28,4$ %, $\Delta C_{B,ARZ} = 24,3$ %, $\Delta C_{B,SRZ} = 26,1$ %). Eine Abhängigkeit vom applizierten Zyklus und somit von der Lastdynamik wird für diese Alterungsmodi folglich nicht angenommen.

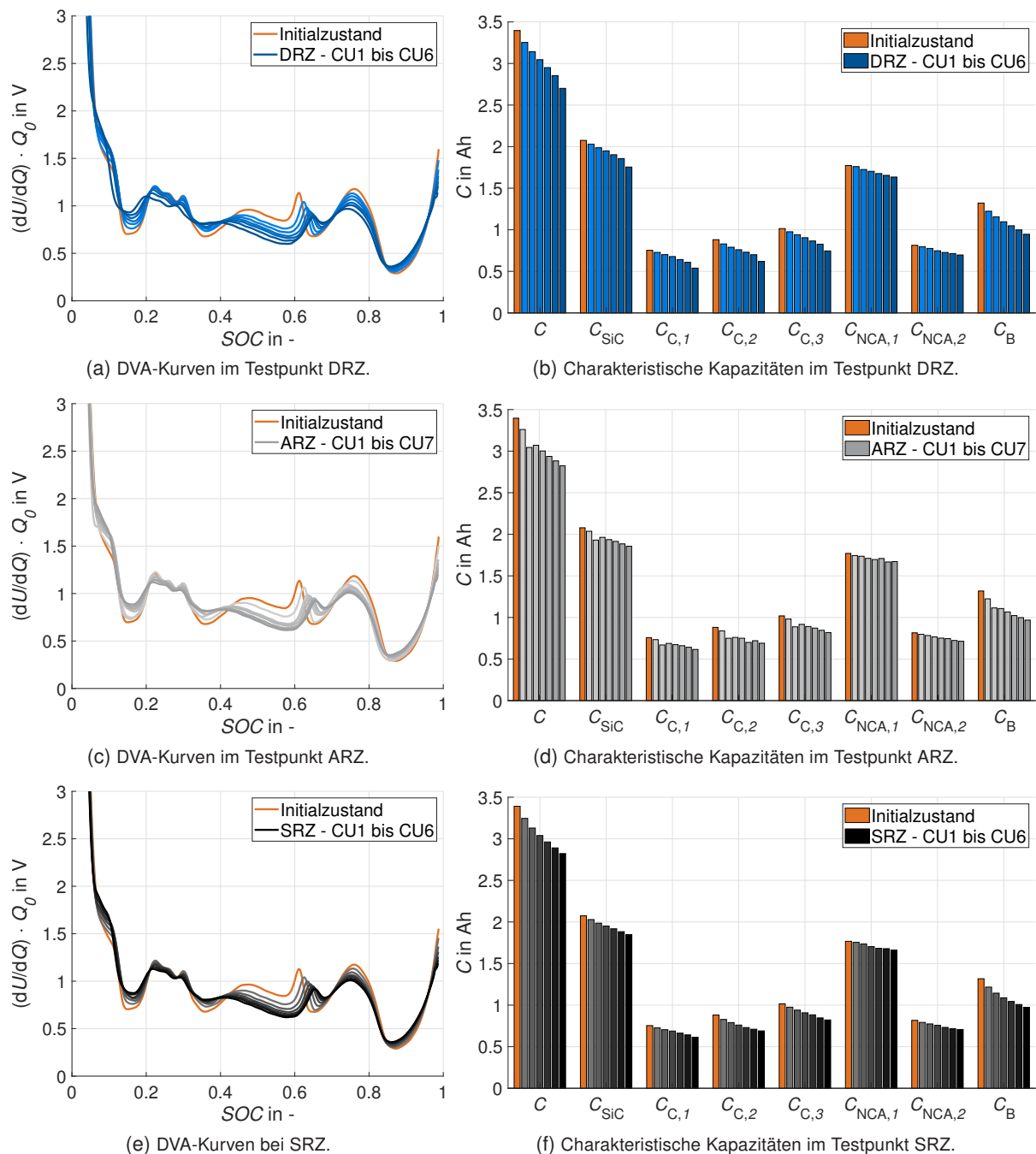


Abbildung 5.21: Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung unter Lastdynamiken am Zelltyp US18650VC7.

5.4.4 Fazit zur Versuchsreihe

Für diese Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung unter Lastdynamiken wird ein dynamischer Referenzzyklus (DRZ) mit einer Lastdynamik von 1 Hz generiert. Durch dessen Generierung mithilfe der Markov-Ketten-Monte-Carlo-Methode sowie unter Verwendung von realen Fahrzyklen als diesbezügliche Datenbasis bildet der DRZ die realen Lastcharakteristika der Fahrzeuganwendung ab. Dem Zyklus DRZ wird ein Potential zur Beschleunigung der zyklischen Alterung zugeschrieben, weil zu dessen Generierung die realen Fahrzyklen bezüglich eines hohen Ladungsdurchsatzes je Fahrdauer vorselektiert werden. Mit dem DRZ als Ausgangspunkt werden zwei weitere Referenzzyklen gebildet, um auch die Wirkung unterschiedlicher Lastdynamiken auf die zyklische Alterung untersuchen zu können: Ein approximierter (ARZ) sowie ein statischer Referenzzyklus (SRZ) mit jeweils geringerer Lastdynamik als der Zyklus DRZ. Neben den Unterschieden in der Lastdynamik resultieren die drei Zyklen DRZ, ARZ und SRZ in effektiv wertähnlichen Stressfaktoren T , I , ΔDOD und $\emptyset SOC$.

Mit dem beschriebenen Vorgehen zur Generierung des DRZ wird die Beschleunigung der zyklischen Alterung gegenüber der realen Fahrzeuganwendung beabsichtigt. Dieses Beschleunigungspotential des DRZ kann in dieser Versuchsreihe jedoch nicht evaluiert werden, da keine Messdaten zur Alterung des Zelltyps US18650VC7 in der realen Fahrzeuganwendung vorliegen. Als Abhilfe wird in der Versuchsreihe zur Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung (Abschnitt 5.6) ein Vergleich zwischen der zyklischen Alterung durch den DRZ und der realen Alterung anhand eines anderen, jedoch vergleichbaren Zelltyps diskutiert.

In Tabelle 5.6 wird daher in diesem Abschnitt stattdessen die beschleunigende Wirkung von Lastdynamiken zusammenfassend evaluiert. Die Kennzahlen $AF_{\Delta C}$ und $AF_{\Delta R}$ sind zum Zeitpunkt der letzten Check-Up-Messung ($Q \approx 840$ Ah) berechnet. Die Werte der Kennzahlen (< 1) verdeutlichen, dass die Zyklisierung mit ARZ und SRZ geringere Alterungseffekte als die Zyklisierung mit DRZ zur Folge hat. Die Bewertung der Alterungsmoden zeigt daneben, dass die Zyklisierung mit allen Zyklusvarianten zu den Alterungsmoden LLI, LAM_A und LAM_C führt. Die Anodendegradation LAM_A wird infolge des Zyklus DRZ mit zunehmender Zyklisierungsdauer verstärkt. Es ist folglich anzunehmen, dass eine hohe Lastdynamik die Degradation der Anode verstärkt und somit die zyklische Alterung auf Effektebene beschleunigt.

Tabelle 5.6: Zusammenfassende Evaluation der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung unter Lastdynamiken am Zelltyp US18650VC7.

Testpunkt	$AF_{\Delta C}$	$AF_{\Delta R}$	Konsistenzbewertung der Alterungsmoden
DRZ	Referenz		LLI, LAM_A (zunehmend über die Dauer der Zyklisierung), LAM_C
ARZ	0,78	0,69	LLI, LAM_A , LAM_C
SRZ	0,74	0,66	LLI, LAM_A , LAM_C

Das Auftreten von Lastdynamiken ist eine wesentliche Charakteristik realer Belastungen im Betriebsmodus Fahren (Abschnitt 3.3.2). Angesichts der diskutierten Wirkung auf die Alterungseffekte sowie -moden ist deren Berücksichtigung bei einer Alterungscharakterisierung zur Zellauswahl zu empfehlen. Der in dieser Versuchsreihe generierte und verwendete Zyklus DRZ empfiehlt sich dazu entsprechend der inhärenten Abbildung realer (Stressfaktor-)Belastungen und Lastdynamiken. Die Alterungscharakterisierung am Zelltyp US18650VC7 unter Abbildung des linearen sowie nichtlinearen Bereichs der Alterung ist unter Verwendung des DRZ innerhalb einer zyklischen Versuchsdauer von 876 Ah beziehungsweise 125 EFC durchführbar. Damit kann eine Reduzierung der Testdauer im Vergleich zum Stand der Wissenschaft (Tabelle 3.5) um einen maximalen Faktor von 32 erreicht werden.

5.5 Gesamtmethodik zur beschleunigten Alterung

In dieser Versuchsreihe wird eine Gesamtmethodik zur beschleunigten zyklischen Alterung unter Verwendung des Zelltyps US18650VC7 experimentell erprobt. Damit wird die Kombinationsfähigkeit der unter statischen und dynamischen Belastungsszenarien evaluierten Beschleunigungspotentiale untersucht.

5.5.1 Kombination von Beschleunigungspotentialen

Als Ausgangspunkt für die Kombination der Beschleunigungspotentiale wird ein dynamischer Referenzzyklus aus der vorangegangenen Versuchsreihe in Abschnitt 5.4 verwendet. Trotz des identifizierten Beschleunigungspotentials von hohen Lastdynamiken, wie durch den Zyklus DRZ realisiert, wird in dieser Versuchsreihe der approximierter Referenzzyklus ARZ als Ausgangspunkt verwendet. Der Zyklus ARZ erlaubt, im Vergleich zum DRZ, eine nachvollziehbarere Manipulation der dem Zyklus inhärenten Stressfaktoren. Die Manipulation des Zyklus ARZ beabsichtigt dabei die zusätzliche Applikation der unter statischen Belastungsszenarien gefundenen Beschleunigungspotentiale (Abschnitte 5.1 bis 5.3). Konkret sollen die infolge des ARZ wirkenden Stressfaktoren T , I , $\emptyset SOC$ und ΔDOD derart verändert werden, sodass die Kombination von Beschleunigungspotentialen auf Effekt- und Modenebene im Vergleich zum Fall ohne Kombination evaluiert werden kann. Die Referenz, als Fall ohne Manipulation, stellt die Zyklisierung mit dem Zyklus ARZ dar. Je Testpunkt wird soweit möglich nur ein einzelner Stressfaktor als Testbedingung verändert.

Aus dieser Überlegung resultieren für die Versuchsreihe die folgenden vier Testpunkte durch die getrennte Manipulation der Stressfaktoren T , I , $\emptyset SOC$ und ΔDOD , die auf den Zellkandidaten infolge der Zyklisierung mit dem ARZ wirken:

- **Testpunkt ARZ_{var,T}:** In diesem Testpunkt wird die Umgebungstemperatur T während der Zyklisierung im Vergleich zur Referenz erhöht, um das in Abschnitt 5.3 evaluierte Beschleunigungspotential einer Temperaturerhöhung nutzbar zu machen. Gleichzeitig müssen die Grenzen der Modenkonsistenz, wie in Abschnitt 5.1 diskutiert, berücksichtigt werden. Daher wird T um 10 K auf 35 °C erhöht, sodass die Zelltemperatur den kritischen Wert von 60 °C trotz zyklisierungsbedingter, alterungsabhängiger Eigenerwärmung nicht nähert. Die Stressfaktoren I , $\emptyset SOC$ und ΔDOD bleiben in diesem Testpunkt unverändert, weil der Referenzzyklus ARZ weiterhin und konsistent zum Referenzfall verwendet wird.
- **Testpunkt ARZ_{var,I}:** Zur Nutzung des Beschleunigungspotentials des Stressfaktors I in Entladerichtung (Abschnitt 5.3) werden die Entladephasen des ARZ manipuliert. In Zyklusphasen des ARZ, in denen eine geringere Entladestromrate als $-2,0$ A/Ah vorliegt (zum Beispiel $-1,0$ A/Ah), wird die Entladestromrate auf den Wert $-2,0$ A/Ah gesetzt. Die Entladestromraten werden folglich betragsmäßig erhöht. Die Dauer der manipulierten Entladephase wird entsprechend verkürzt, um die Entlademenge in dieser Phase – als Integral der Stromrate über die Phasendauer – konstant zu halten. Die entstehende Zyklusvariante ARZ_{var,I} hat in der Folge eine reduzierte Gesamtdauer von 24 min. Die Stressfaktoren ΔDOD und $\emptyset SOC$ bleiben im Vergleich zum Referenzzyklus ARZ durch die Anpassung der Zyklusdauer unverändert. Die Umgebungstemperatur T während der Zyklisierung bleibt ebenfalls unverändert bei 25 °C.

- Testpunkt ARZ_{var,SOC}:** In diesem Testpunkt wird der Stressfaktor $\varnothing SOC$ verändert. Im Referenzfall liegt dessen Wert durch die Wahl des SOC bei Zyklusbeginn (100 %) und in Abhängigkeit des zyklusspezifischen Stressfaktors ΔDOD (60 %) bereits höchstmöglich bei 70 %. Der Stressfaktor $\varnothing SOC$ kann infolgedessen nicht weiter erhöht werden, um den evaluierten positiven Faktoreffekt $E_{\varnothing SOC}$ (Abbildung 5.11) für eine weitere Beschleunigung der Alterung zu nutzen. In diesem Testpunkt soll daher die Kombinationsfähigkeit des Beschleunigungspotentials indirekt durch eine Verringerung des Stressfaktors $\varnothing SOC$ untersucht werden. Bei vorliegender Kombinationsfähigkeit ist dadurch eine Verringerung der auftretenden Alterungseffekte zu erwarten. Der SOC bei Zyklusbeginn wird dafür auf den Wert 80 % gesetzt, wodurch ein $\varnothing SOC$ von 50 % resultiert. Diese Festlegung berücksichtigt, dass durch die Entladung infolge des Zyklus ARZ die Entladeschlussspannung U_{min} weiterhin nicht unterschritten wird. Die Stressfaktoren T , I und ΔDOD bleiben durch die Weiterverwendung des Referenzzyklus ARZ in diesem Testpunkt unverändert.
- Testpunkt ARZ_{var,DOD}:** Das Beschleunigungspotential des Stressfaktors ΔDOD soll in diesem Testpunkt durch eine Erhöhung der zyklusspezifischen Entladetiefe verstärkt werden. Weitere Lastcharakteristika des Referenzzyklus ARZ, wie die zeitlichen Anteile von Pausen-, Entlade- und Ladephasen oder Stromspitzenwerte, sollen indes beibehalten werden. Daher wird der ARZ zur Erhöhung von ΔDOD gleichmäßig über die zeitliche Achse gestreckt. Mit einem Streckfaktor von 1,33 ergibt sich für die so erzeugte Zyklusvariante ARZ_{var,DOD} eine Entladetiefe von 80 % bei einer Profildauer von 40 min. Die Wahl des Streckfaktors berücksichtigt, dass die Entladeschlussspannung U_{min} durch die neue zyklusspezifische Entladetiefe bei einem SOC von 100 % bei Zyklusbeginn nicht unterschritten wird. Durch die Veränderung von ΔDOD ist eine gleichzeitige Veränderung des Stressfaktors $\varnothing SOC$ unvermeidlich. Dessen Wert liegt in diesem Testpunkt daher bei 60 % unter Berücksichtigung des gewählten SOC bei Zyklusbeginn (100 %). Für den Stressfaktor T erfolgt keine Veränderung im Vergleich zum Referenzfall. Für den Stressfaktor I ergibt sich keine Veränderung in Hinblick auf die Werte der Stromraten in Lade- und Entladerichtung. Bedingt durch die Streckung des gesamten Zyklus verlängern sich jedoch die Dauern der einzelnen Lade- und Entladephasen.

Die Zyklusvarianten in den Testpunkten ARZ_{var,I} und ARZ_{var,DOD} zeigt Abbildung 5.22. In den Testpunkten ARZ_{var,T} und ARZ_{var,SOC} wird der Zyklus ARZ unverändert, jedoch unter der beschriebenen Anpassung der Stressaktoren T und $\varnothing SOC$ verwendet.

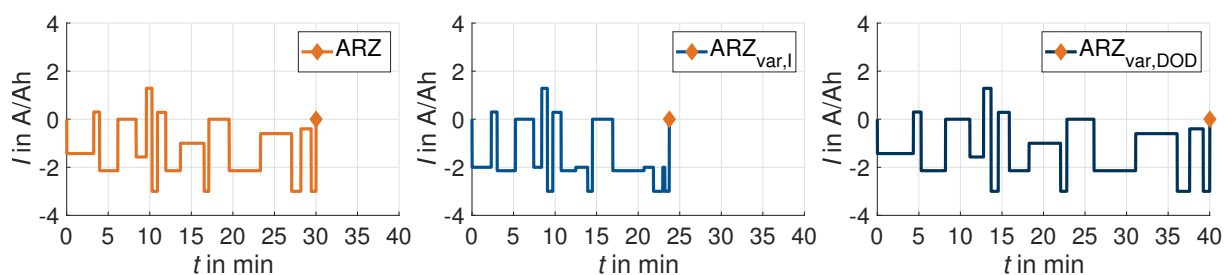


Abbildung 5.22: Zyklen ARZ_{var,I} (Erhöhung des Stressfaktors I in Entladerichtung, dementsprechende Verkürzung der Zyklusdauer) und ARZ_{var,DOD} (Erhöhung des Stressfaktors ΔDOD , dementsprechende Verlängerung der Zyklusdauer) als Varianten des approximierten Referenzzyklus ARZ. Die jeweiligen Enden der Zyklen sind mit Rauten markiert.

5.5.2 Versuchsbeschreibung

Die beschriebenen, unterschiedlichen Faktorstufen in den vier Testpunkten $ARZ_{var,T}$, $ARZ_{var,I}$, $ARZ_{var,SOC}$ und $ARZ_{var,DOD}$ fasst Abbildung 5.23a zusammen. Jeder Testpunkt wird mit einem Zellkandidaten untersucht.

Der Versuchsablauf in dieser Versuchsreihe, wie in Abbildung 5.23b dargestellt, stimmt mit dem im vorangegangenen Abschnitt 5.4.2 überein: Eine Abfolge von Aktivierungszyklisierung, Check-Up-Messungen sowie 30 Belastungszyklen zwischen zwei konsekutiven Check-Up-Messungen. Die Übereinstimmung der Versuchsabläufe ist notwendig, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu garantieren und so die Alterung infolge des Zyklus ARZ als Referenz für die Evaluation in dieser Versuchsreihe verwenden zu können. Der Ladungsdurchsatz Q während den 30 Belastungszyklen variiert zwischen den Testpunkten entsprechend der verwendeten Zyklusvariante: 132 Ah in den Testpunkten $ARZ_{var,T}$, $ARZ_{var,I}$ und $ARZ_{var,SOC}$ sowie 175 Ah im Testpunkt $ARZ_{var,DOD}$. Das Laden der Zellkandidaten nach einer Zykluswiederholung wird erneut durch ein CCCV-Verfahren ($I_{CC} = 1,0 \text{ A/Ah}$, $U_{CV} = 4,2 \text{ V}$, $I_{CV,cut} = 0,04 \text{ A/Ah}$) realisiert. Zwischen der zyklusbedingten Entladung und der anschließenden Ladung der Zellkandidaten wird eine 30-minütige Pause ohne Strombelastung zur thermischen Relaxation vorgesehen.

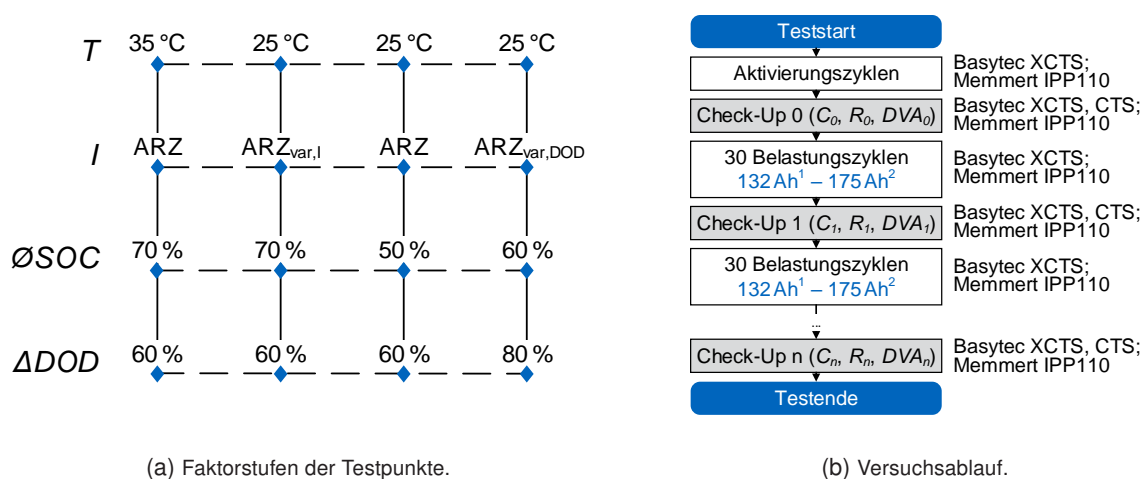


Abbildung 5.23: Faktorstufen der Testpunkte $ARZ_{var,T}$ (1), $ARZ_{var,I}$ (1), $ARZ_{var,SOC}$ (1), $ARZ_{var,DOD}$ (2) und Versuchsablauf in der Versuchsreihe zur Gesamtmethodik am Zelltyp US18650VC7.

5.5.3 Ergebnisse und Diskussion

Infolge der unterschiedlichen zyklischen Belastung in den verschiedenen Testpunkten ergeben sich unterschiedliche Entwicklungen der Zelltemperatur $T(t)$ (Abbildung B.4). Tabelle 5.7 fasst diese Temperaturdifferenzen im Vergleich zum Referenzszenario ARZ zusammen. Die Zelltemperaturen in den Testpunkten dieser Versuchsreihe zeigen demnach höhere mittlere sowie maximale Temperaturen im Vergleich zum Referenzszenario.

Tabelle 5.7: Temperaturdifferenzen zwischen den Testpunkten $ARZ_{var,T}$, $ARZ_{var,I}$, $ARZ_{var,SOC}$ und $ARZ_{var,DOD}$ und dem Referenzszenario ARZ in der Versuchsreihe zur Gesamtmethodik.

	$ARZ_{var,T}$	$ARZ_{var,I}$	$ARZ_{var,SOC}$	$ARZ_{var,DOD}$
Mittlere Temperaturdifferenz $M_{\Delta T}$	8,6 K	2,6 K	0,9 K	3,5 K
Maximale Temperaturdifferenz $max_{\Delta T}$	9,8 K	11,3 K	3,5 K	17,0 K

Die Alterungseffekte ΔC und ΔR in den Testpunkten dieser Versuchsreihe sowie im Referenzszenario ARZ, aufgetragen über den kumulativen Ladungsdurchsatz Q , zeigt Abbildung 5.24. Im Testpunkt $ARZ_{var,T}$ weisen die Alterungseffekte ΔC und ΔR wertähnliche Ergebnisse zum Referenzszenario ARZ und somit einen vergleichbaren, näherungsweise linearen Verlauf der Alterung auf. Eine weitere, beabsichtigte Beschleunigung der Alterung durch die Erhöhung des Stressfaktors T in diesem Testpunkt wird folglich nicht erreicht. Die Manipulation der Stressfaktoren in den Testpunkten $ARZ_{var,I}$ und $ARZ_{var,DOD}$ erzielt die bezweckte Verstärkung der beiden Alterungseffekte mit zunehmender Versuchsdauer. Im Testpunkt $ARZ_{var,DOD}$ führt diese Verstärkung zum raschen Übergang in den nichtlinearen Bereich der Alterung mit zunehmenden Alterungsraten zwischen aufeinanderfolgenden Check-Up-Messungen. Bezüglich der Stressfaktoren I und ΔDOD ist demnach das unter statischen Szenarien evaluierte Beschleunigungspotential mit einem dynamischen Belastungsszenario auf Effektebene kombinierbar. Im Testpunkt $ARZ_{var,SOC}$ findet durch die Verringerung des Stressfaktors $\varnothing SOC$ eine Abschwächung der Alterungseffekte, insbesondere des Alterungseffekts ΔR , statt. Dieser Zusammenhang entspricht dem evaluierten Faktoreffekt für $\varnothing SOC$ und der Absicht in der Gestaltung dieses Testpunkts. Für alle Testpunkte werden die beschriebenen Unterschiede in den Alterungseffekten mit zunehmender zyklischer Versuchsdauer, insbesondere nach der zweiten Check-Up-Messung ($Q > 280$ Ah), deutlich.

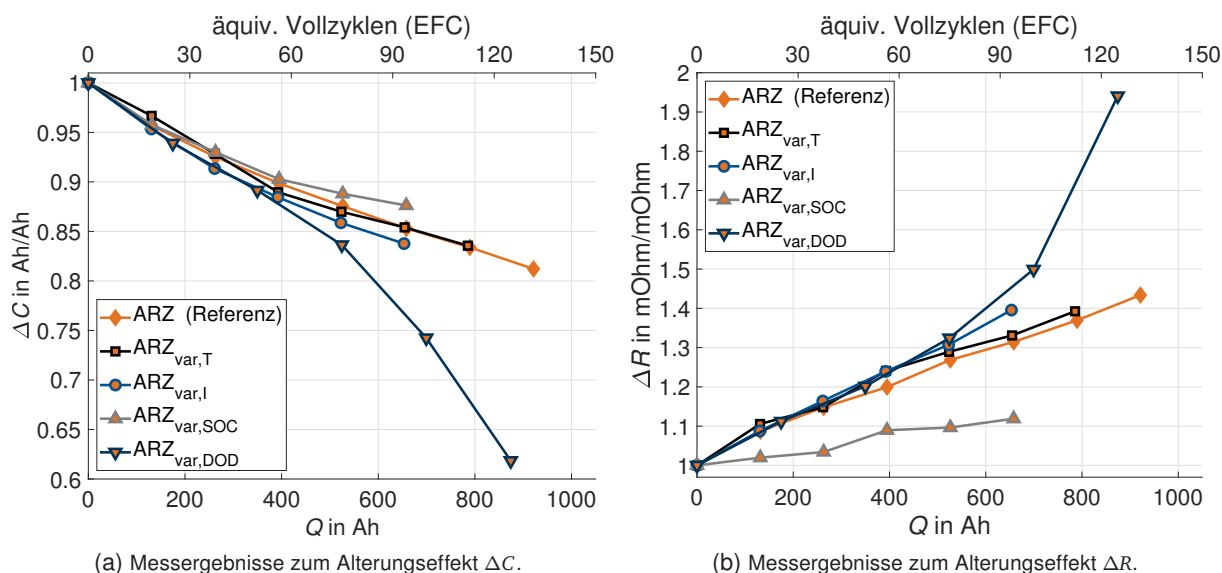


Abbildung 5.24: Alterungseffekte ΔC und ΔR in der Versuchsreihe zur Gesamtmethodik am Zelltyp US18650VC7.

Zusammenfassend lassen sich die statisch evaluierten Beschleunigungspotentiale der Stressfaktoren I , $\varnothing SOC$ und ΔDOD auch auf dynamische Szenarien anwenden. Das größte Beschleunigungspotential für die zyklische Alterung weist, wie auch unter statischen Szenarien (Abschnitt 5.3), der Stressfaktor ΔDOD auf. Durch eine Erhöhung des Stressfaktors ΔDOD von 60 % (Referenz) auf 80 % (Testpunkt $ARZ_{var,DOD}$) ergeben sich die hohe Beschleunigungsfaktoren ($AF_{\Delta C} = 2,03$, $AF_{\Delta R} = 2,17$) zum zyklischen Zeitpunkt der letzten durchgeführten Check-Up-Messung ($Q \approx 900$ Ah). In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass im Testpunkt $ARZ_{var,DOD}$ auch die höchste maximale Temperaturdifferenz $max_{\Delta T}$ im Vergleich zum Referenzszenario ARZ auftritt (Tabelle 5.7). Eine zusätzliche Verstärkung der Alterungseffekte durch die höhere Zelltemperatur $T(t)$ über die alleinige Wirkung des Stressfaktors ΔDOD hinaus ist folglich möglich.

Im Weiteren werden die Auswirkungen der Manipulationen in den vier Testpunkten anhand der DVA-Ergebnisse in Abbildung 5.25 diskutiert. Darin zeigen die DVA-Kurven in den Testpunk-

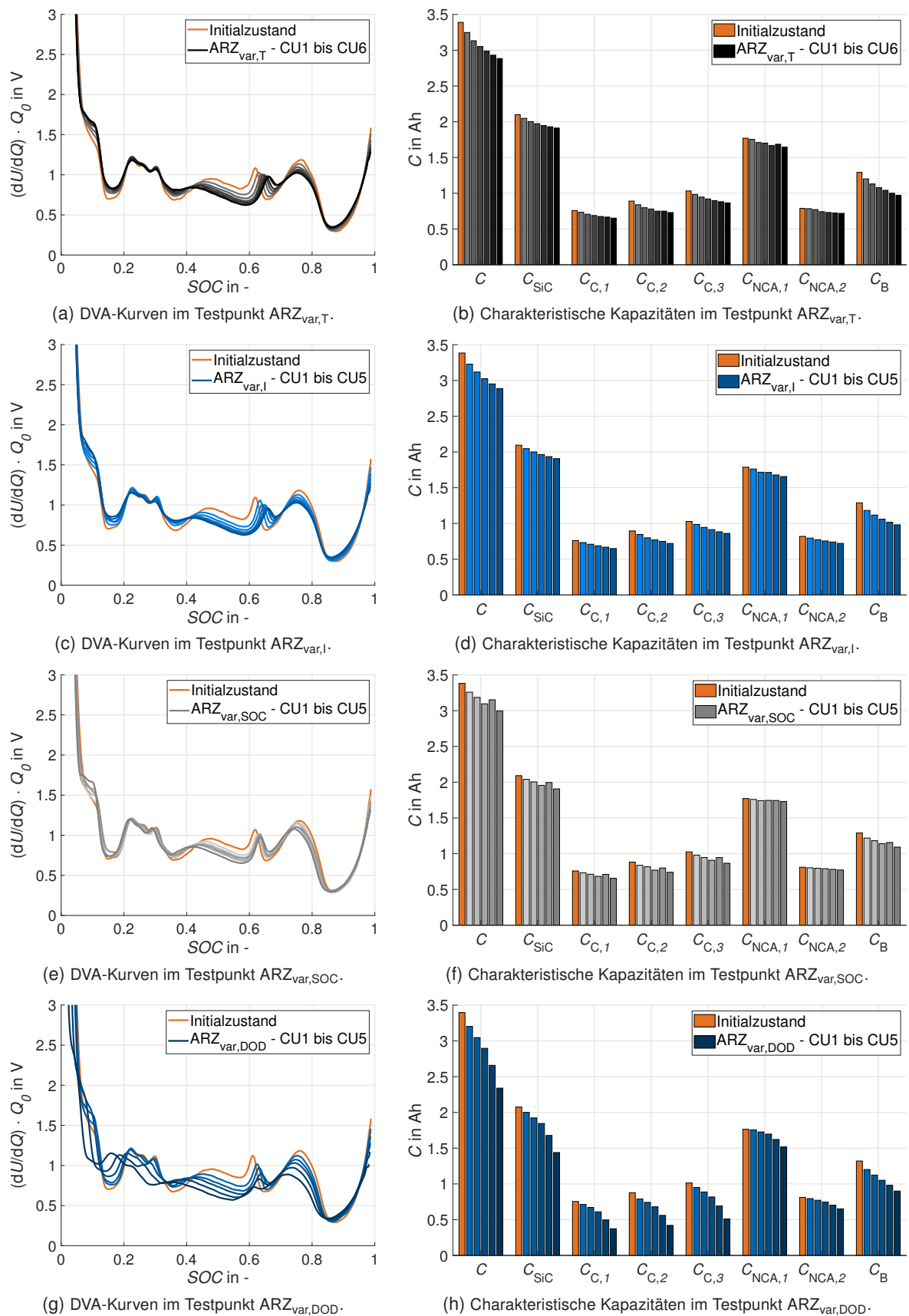


Abbildung 5.25: Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur Gesamtmethodik am Zelltyp US18650VC7.

ten $ARZ_{var,T}$, $ARZ_{var,I}$ und $ARZ_{var,SOC}$ eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen für ARZ in Hinblick auf die Veränderungen der anoden- und kathodenspezifischen Marker. Eine Ausnahme dazu bilden die Ergebnisse zum Testpunkt $ARZ_{var,SOC}$ bezüglich des Anodenmarkers SiC-I. Es zeigt sich diesbezüglich eine vertikale Veränderung hin zu höheren Werten für dU/dQ , die infolge der Zyklisierung mit ARZ nicht auftrat. Diese Diskrepanz entspricht dem beobachteten Zusammenhang in der Versuchsreihe zur zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen (Abschnitt 5.3), nach der die Zyklisierung nahe der unteren Betriebsgrenze zur alterungsbedingten Veränderung der Silizium-Kristallstruktur führt. Der Stressfaktor $\emptyset SOC$ hat demnach unter statischen wie auch dynamischen Belastungsszenarien dieselben Auswirkungen auf die Effekte sowie die Moden der zyklischen Alterung. Trotz dieser zusätzlich auftretenden Anodendegradation im Testpunkt $ARZ_{var,SOC}$ erfolgt jedoch keine Verstärkung der Alterungseffekte im Vergleich zu den Ergebnissen infolge des ARZ. Die DVA-Kurven im Testpunkt $ARZ_{var,DOD}$ verdeutlichen eine fortgeschrittene Alterung bezüglich aller Elektrodenmarker im Vergleich zum Referenzszenario ARZ. Anodenspezifische und kathodenspezifische Marker weisen auf das verstärkte Auftreten der Alterungsmoden Anodendegradation LAM_A und Kathodendegradation LAM_C hin. Die Verstärkung dieser beiden Alterungsmoden im Testpunkt $ARZ_{var,DOD}$ verdeutlicht die Alterungsrelevanz des Stressfaktors ΔDOD auch unter dynamischen Belastungsszenarien.

Die alterungsbedingten Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten, wie in Abbildung 5.25 rechts dargestellt, sind kongruent zu den bisher diskutierten Beobachtungen zu den DVA-Kurven sowie zu den Alterungseffekten in Abbildung 5.24. Sie bestätigen diesbezüglich die Vergleichbarkeit der Alterung in den Testpunkten $ARZ_{var,T}$ und $ARZ_{var,I}$ zum Referenzszenario ARZ: Die prozentualen Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten (Tabelle B.7) weichen zum Zeitpunkt der fünften Check-Up-Messung ($Q \approx 700$ Ah) zwischen den Testpunkten $ARZ_{var,T}$ und ARZ im Mittel um 1,0 % und somit nur geringfügig ab, zwischen $ARZ_{var,I}$ und ARZ beträgt diese Abweichung im Mittel 1,6 % und ist daher ebenfalls als marginal zu bezeichnen. Für den Testpunkt $ARZ_{var,SOC}$ zeigen die charakteristischen Kathodenkapazitäten $C_{NCA,1}$ und $C_{NCA,2}$ zum Zeitpunkt der fünften Check-Up-Messung ($Q \approx 700$ Ah) eine geringere prozentuale Veränderung ($\Delta C_{NCA,1} = 2,3$ %, $\Delta C_{NCA,2} = 4,8$ %) als das Referenzszenario ARZ ($\Delta C_{NCA,1} = 5,2$ %, $\Delta C_{NCA,2} = 11,2$ %). Folglich ist eine geringere Degradation des kathodischen Aktivmaterials LAM_C im Testpunkt $ARZ_{var,SOC}$ relativ zur Referenz anzunehmen. Die charakteristische Kapazität C_B verdeutlicht im Testpunkt $ARZ_{var,SOC}$ ($\Delta C_B = 15,4$ %) des Weiteren einen geringeren Verlust an zyklisierbaren Lithium-Ionen LLI als im Referenzszenario ($\Delta C_B = 21,4$ %). Für den Testpunkt $ARZ_{var,DOD}$ zeigen die prozentualen Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten eine verstärkte Degradation der Kathode LAM_C – im Mittel um 2,6%-Punkte – und insbesondere der Anode LAM_A – im Mittel um 16,8%-Punkte – im Vergleich zum Referenzszenario ARZ. Auch der Verlust an zyklisierbaren Lithium-Ionen LLI ist um 4,3%-Punkte höher als im Referenzszenario.

5.5.4 Fazit zur Versuchsreihe

In dieser Versuchsreihe wird die Kombinationsfähigkeit von Beschleunigungspotentialen, die unter statischen Szenarien evaluiert wurden, mit dynamischen Belastungsszenarien untersucht. Dazu wird der in Abschnitt 5.4 generierte Zyklus ARZ in den vier Testpunkten $ARZ_{var,T}$, $ARZ_{var,I}$, $ARZ_{var,SOC}$ und $ARZ_{var,DOD}$ bezüglich der jeweils wirkenden vier Stressfaktoren T , I , $\emptyset SOC$ und ΔDOD manipuliert. Anhand der Alterungsergebnisse in diesen vier Testpunkten kann die Kombinationsfähigkeit bezüglich der auftretenden Alterungseffekte sowie der -moden bewertet werden. Für diese Bewertung werden die Alterungsergebnisse zur Zyklisierung mit dem Zyklus ARZ aus Abschnitt 5.4 als Referenzszenario verwendet.

Tabelle 5.8 fasst die Evaluierung zu den genannten Testpunkten zusammen. Die Berechnung der Kennzahlen $AF_{\Delta C}$ und $AF_{\Delta R}$ erfolgt mittels der Messergebnisse zur fünften Check-Up-Messung ($Q \approx 700$ Ah) in den Testpunkten $ARZ_{var,T}$, $ARZ_{var,I}$ und $ARZ_{var,SOC}$ sowie zur vierten Check-Up-Messung ($Q \approx 700$ Ah) im Testpunkt $ARZ_{var,DOD}$.

Tabelle 5.8: Zusammenfassende Evaluation der Versuchsreihe zur Gesamtmethodik am Zelltyp US18650VC7.

Testpunkt	$AF_{\Delta C}$	$AF_{\Delta R}$	Konsistenzbewertung der Alterungsmoden
ARZ	Referenz		LLI, LAM_A , LAM_C
$ARZ_{var,T}$	0,99	1,05	LLI, LAM_A , LAM_C — Konsistent zur Referenz, entspricht der Kombinationsfähigkeit
$ARZ_{var,I}$	1,10	1,26	LLI, LAM_A , LAM_C — Konsistent zur Referenz, entspricht der Kombinationsfähigkeit
$ARZ_{var,SOC}$	0,84	0,38	LLI, LAM_A , LAM_C verringert in Relation zur Referenz — Inkonsistent zur Referenz, entspricht der Kombinationsfähigkeit
$ARZ_{var,DOD}$	1,75	1,59	LLI, LAM_A , LAM_C , alle Moden verstärkt in Relation zur Referenz — Quasi-konsistent zur Referenz, entspricht der Kombinationsfähigkeit

Die Zusammenfassung in Tabelle 5.8 zeigt, dass die Veränderung der Stressfaktoren T und I auch für dynamische Belastungsszenarien ein valides Beschleunigungspotential aufgrund konsistenter Alterungsmoden aufweist. Die Erhöhung des Stressfaktors T um 10 K zeigt jedoch eine vernachlässigbare Beschleunigung der Alterungseffekte ΔC und ΔR . Bezüglich des Stressfaktors ΔDOD ist, wie auch in Abschnitt 5.3 unter statischen Belastungsszenarien, mit einer Quasi-Konsistenz bezüglich der Alterungsmoden im Vergleich zum Referenzfall zu argumentieren. Die Quasi-Konsistenz drückt aus, dass die Veränderung des Stressfaktors die auftretenden Alterungsmoden zwar beeinflusst, diese jedoch gleichmäßig verstärkt und daher zu einer vergleichbaren Gesamtdegradation der Lithium-Ionen-Zelle führt. Auf Effektebene bewirkt die Erhöhung des Stressfaktors ΔDOD eine vorteilhafte Beschleunigung der Alterungseffekte ΔC und ΔR ($AF_{\Delta C} = 1,75$, $AF_{\Delta R} = 1,59$). Diese Beschleunigung wird durch den Übergang vom linearen in den nichtlinearen Bereich der Alterung innerhalb der untersuchten zyklischen Versuchsdauer deutlich.

Die Ergebnisse belegen in der Zusammenfassung eine Kombinationsfähigkeit der Beschleunigungspotentiale durch die Stressfaktoren I , $\emptyset SOC$ und ΔDOD . Eine Veränderung der Stressfaktoren hat auf die Alterungseffekte sowie Alterungsmoden die gleichen Auswirkungen unter statischen wie auch dynamischen Belastungsszenarien zur Folge. Eine Erhöhung des Stressfaktors T führt im untersuchten Testpunkt $ARZ_{var,T}$ zu keiner Beschleunigung der Alterung auf Effektebene. Dessen Alterungsrelevanz wurde in Abschnitt 5.3.2 unter statischen Belastungen jedoch evaluiert. Die nicht vorhandene Kombinationsfähigkeit des Beschleunigungspotentials von T ist eine mögliche Begründung. Eine alternative Begründung ist eine wertmäßig zu geringe Erhöhung des Faktorwertes im entsprechenden Testpunkt, wodurch der Einfluss auf den Alterungsprozess innerhalb der untersuchten zyklischen Versuchsdauer nicht zum Tragen kommt.

5.6 Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung

Im Folgenden wird die Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung respektive deren Charakterisierung untersucht. Diesbezüglich sind zwei Teilaspekte relevant: Zum einen ist die Übertragbarkeit der beschleunigten Alterungscharakterisierung auf andere Zelltypen zu untersuchen. Zum anderen ist die Übertragbarkeit zwischen beschleunigter und realer Alterung in der Fahrzeuganwendung zu verifizieren. Beide Aspekte werden in dieser Versuchsreihe betrachtet.

Die Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung wird in dieser Versuchsreihe am Beispiel der beschleunigten zyklischen Alterung unter Lastdynamiken evaluiert. Dazu wird die entsprechende Versuchsreihe aus Abschnitt 5.4 auf den Zelltyp NCR18650B (Tabelle 4.2) übertragen, die Ergebnisse werden mit der realen Alterung in der Fahrzeuganwendung verglichen.

5.6.1 Versuchsbeschreibung

Zur Untersuchung der Übertragbarkeit auf andere Zelltypen wird das Vorgehen in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung unter Lastdynamiken (Abschnitt 5.4), unter Verwendung des Zelltyps US18650VC7, analog auf den Zelltyp NCR18650B angewendet. Die Zellkandidaten dieses Typs werden mit den Referenzzyklen DRZ und ARZ unter identischen Stressfaktorbedingungen zyklisiert (Abbildung 5.26a). Die absolute Strombelastung infolge der Zyklisierung mit DRZ und ARZ ergibt sich aus den festgelegten Stromraten (Abbildung 5.17) und der nominellen Kapazität des Zelltyps NCR18650B von 3,4 Ah. Der Zyklus SRZ wird aufgrund der begrenzten Anzahl verfügbarer Zellkandidaten nicht getestet. Die beiden resultierenden Testpunkte werden mit je zwei Zellkandidaten getestet.

Bezüglich des Versuchsablaufs wird eine zu Abschnitt 5.4 identische Abfolge aus Aktivierungszyklisierung, Check-Up-Messungen und Belastungszyklen umgesetzt (Abbildung 5.26b). Der absolute Ladungsdurchsatz zwischen aufeinanderfolgenden Check-Up-Messungen ist in dieser Versuchsreihe (am Zelltyp NCR18650B) geringer als in der in Abschnitt 5.4 (am Zelltyp US18650VC7). Ursächlich dafür ist die geringere nominelle Kapazität des Zelltyps NCR18650 (3,4 Ah) im Vergleich zum Zelltyp US18650VC7 (3,5 Ah) und die daraus resultierende geringere absolute Strombelastung je Zykluswiederholung.

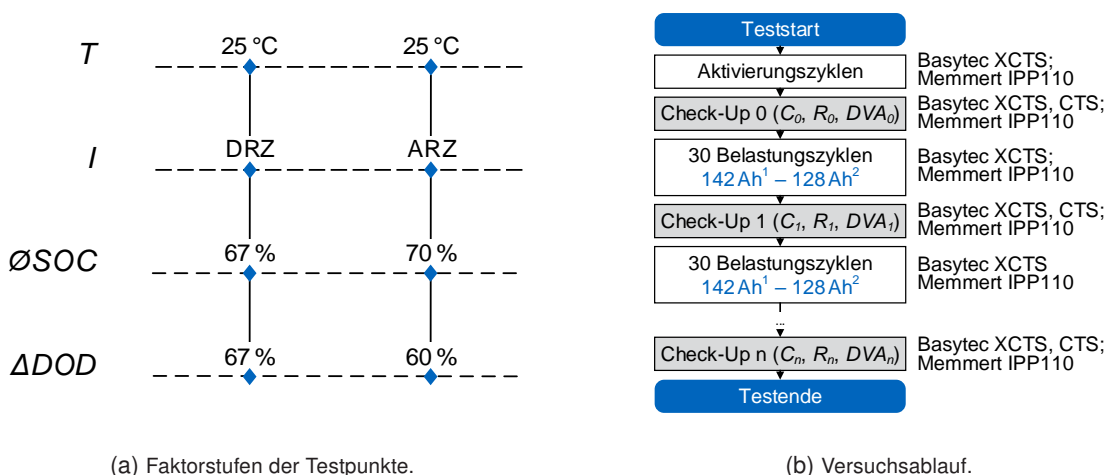


Abbildung 5.26: Faktorstufen der Testpunkte DRZ (1) und ARZ (2) und Versuchsablauf in der Versuchsreihe zur Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung am Zelltyp NCR18650B.

Zur Evaluierung der Übertragbarkeit zwischen beschleunigter und realer Alterung in der Fahrzeuganwendung werden die Versuchsergebnisse zum Zelltyp NCR18650B mit dem Alterungszustand real gealterter Zellen verglichen. Dafür werden fünf Zellkandidaten verwendet, die im Realfahrzeug entsprechend einer Fahrleistung von rund 25 000 km genutzt wurden und dem Zelltyp NCR18650B bezüglich Zellchemie, -kapazität und -format gleichen (Abschnitt 4.3). Die Messroutinen zur Kapazitäts- und Widerstandsbestimmung sowie zur DVA werden an den real gealterten Zellkandidaten zur Feststellung des Alterungszustands einmalig durchgeführt.

5.6.2 Ergebnisse und Diskussion

Infolge der Zyklisierung steigt die Zelltemperatur $T(t)$ auch für den Zelltyp NCR18650B gegenüber der Umgebungstemperatur T an (Abbildung B.5). Im Vergleich zur Temperaturentwicklung am Zelltyp US18650VC7 tritt ein positiver Versatz ($T_{\text{NCR18650B}}(t) > T_{\text{US18650VC7}}(t)$) über die Zyklusdauer mit einer mittleren Differenz von 1,7 K für DRZ sowie 4,8 K für ARZ auf. Die thermische Belastung während der Zyklisierung ist demnach unter ansonsten identischen Stressfaktorbedingungen für den Zelltyp NCR18650B höher als für den Zelltyp US18650VC7.

Abbildung 5.27 zeigt die Alterungseffekte ΔC und ΔR für die Kandidaten des Zelltyps NCR18650B infolge der Zyklisierung mit DRZ und ARZ sowie die unter gleichen Bedingungen erhobenen Werte zum Zelltyp US18650VC7 als Referenz. Die redundant getesteten Zellkandidaten des Typs NCR18650B zeigen in beiden Testpunkten eine ausgeprägte Spreizung der Alterungsverläufe, weswegen die Messergebnisse als separate Kurven abgebildet sind. Für alle Zellkandidaten des Typs NCR18650B führt die Zyklisierung mit DRZ sowie ARZ nach einem Bereich linearer Alterung zum Übergang in den nichtlinearen Bereich mit abrupter Zunahme der Alterungseffekte. Der Bereich linearer Alterung hat durch die Belastung mit dem Zyklus ARZ für alle Zellkandidaten eine längere zyklische Dauer. Die Belastung mit DRZ führt im Vergleich zum früheren Ende des linearen Bereichs. Die Zellkandidaten des Typs US18650VC7 weisen infolge der Zyklisierung mit ARZ einen näherungsweise linearen Verlauf über die gesamte Versuchsdauer auf. Die Alterungseffekte werden durch die Zyklisierung mit DRZ auch für diesen Zelltyp verstärkt und deuten den Übergang zur nichtlinearen Alterung zur letzten Check-Up-Messung ($Q \approx 900$ Ah) an.

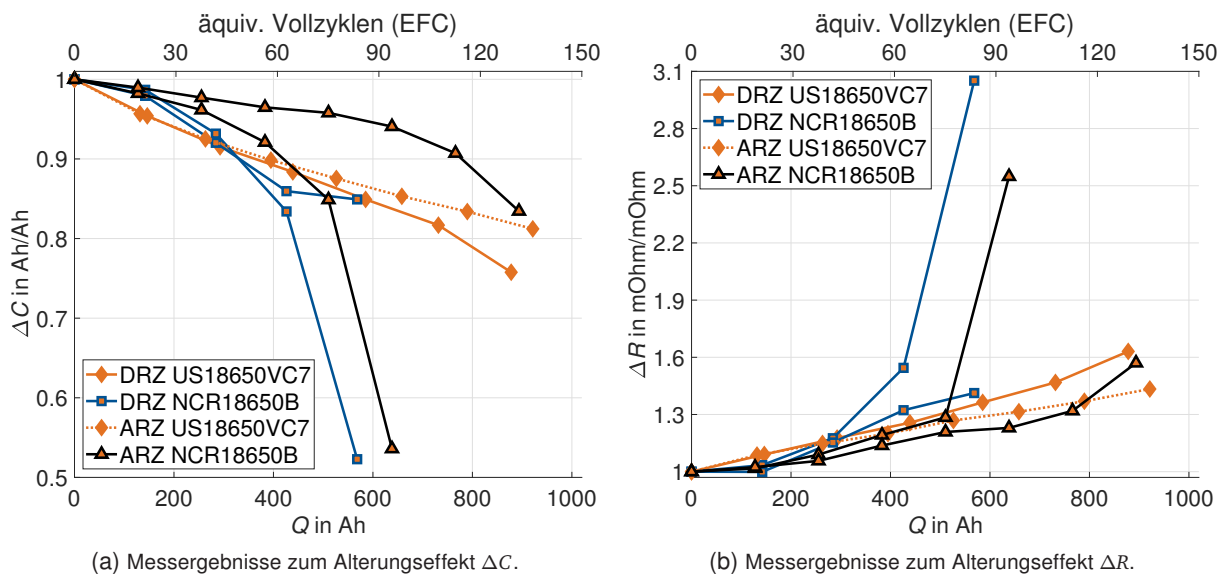


Abbildung 5.27: Messergebnisse der Alterungseffekte ΔC und ΔR in der Versuchsreihe zur Übertragbarkeit am Zelltyp NCR18650B, Ergebnisse am Zelltyp US18650VC7 als Referenz. Die angegebenen äquivalenten Vollzyklen beziehen sich auf den Zelltyp NCR18650B.

Die Verstärkung der Alterungseffekte durch den Zyklus DRZ im Vergleich zum ARZ gilt folglich für beide Zelltypen. Die Alterungsrelevanz von Lastdynamiken, die eine Beschleunigung der Alterung bewirkt, scheint folglich auf andere Zelltypen übertragbar. Die Alterungsraten zwischen aufeinanderfolgenden Check-Up-Messungen unterscheiden sich dahingegen: Die Zellkandidaten des Typs NCR18650B weisen im Bereich linearer Alterung geringere Alterungsraten als die des Typs US18650VC7 auf. Der Übergang zwischen den Bereichen linearer und nichtlinearer Alterung tritt für den Zelltyp NCR18650B frühzeitiger als für den Zelltyp US18650VC7 ein. Diese Diskrepanz ist als unterschiedliche Alterungscharakteristik der beiden Zelltypen zu interpretieren. Das Ergebnis dieser vergleichenden Alterungscharakterisierung zeigt eine anfänglich höhere Alterungsbeständigkeit für den Zelltyp NCR18650B, jedoch eine dauerhaft geringere Zyklenfestigkeit im Vergleich zum Zelltyp US18650VC7.

Zur weiteren Diskussion zeigt Abbildung 5.28 die DVA-Ergebnisse an den Zellkandidaten des Typs NCR18650B. Darin sind die Messwerte der Zellkandidaten abgebildet, die auf Effektebene einen länger andauernden Bereich linearer Alterung aufweisen, weil das ausgeprägte Abflachen der Marker im Bereich nichtlinearer Alterung (Abbildung B.6) die Bestimmung der horizontalen Markerpositionen verhindert. Die in Abbildung 5.28 dargestellten DVA-Kurven verdeutlichen keine charakteristischen Unterschiede in Abhängigkeit von DRZ und ARZ. So verschiebt sich der Marker C-I in beiden Testpunkten hin zu niedrigeren SOC-Werten. Der Anodenmarker C-II sowie der Kathodenmarker NCA zeigen in beiden Testpunkten keine Veränderung über den SOC-Bereich. Die beiden Anodenmarker, C-I und insbesondere C-II, erfahren mit zunehmender Alterung eine Abnahme der Markerhöhen.

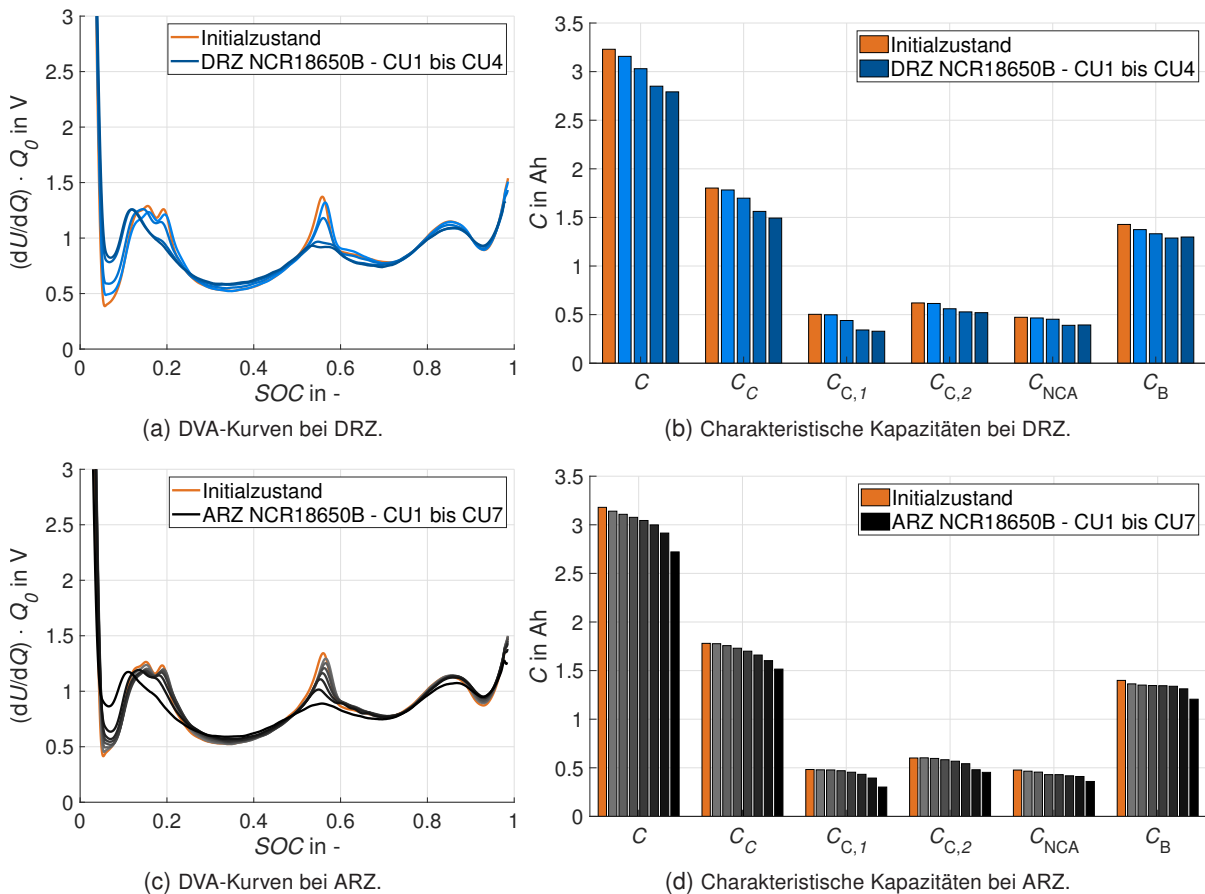


Abbildung 5.28: Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur Übertragbarkeit am Zelltyp NCR18650B.

Die charakteristischen Kapazitäten in Abbildung 5.28 zeigen in beiden Testpunkten eine Abnahme der anodenspezifischen Kapazitäten C_C , $C_{C,1}$ und $C_{C,2}$, der vergleichbar zum Trend des Alterungseffekts ΔC ist. So kann auch für die Abnahme der Anodenkapazitäten zwischen einem linearen Bereich mit geringer Steigung und einem anschließenden nichtlinearen Bereich unterschieden werden. Die kathodenspezifische Kapazität C_{NCA} zeigt geringe, konstante Degradationsraten über die Versuchsdauer (Tabelle B.8). Die charakteristischen Kapazitäten für den Zelltyp NCR18650B verdeutlichen demnach das Auftreten der Alterungsmoden LAM_A und LAM_C infolge der Zyklisierung mit DRZ sowie ARZ. Die Abnahme der charakteristischen Kapazität C_B lässt ebenfalls in beiden Testpunkten auf das Stattfinden der Alterungsmoden LLI schließen. Die abnehmenden, charakteristischen Kapazitäten bei den Zellkandidaten des Typs NCR18650B sind nicht direkt mit den Veränderungen des Zelltyps US18650VC7 vergleichbar, weil zelltypabhängig unterschiedliche Kapazitäten spezifiziert wurden (Abbildungen 4.8 und 4.9). Ein Vergleich kann daher ausschließlich bezüglich der anzunehmenden Alterungsmoden stattfinden. Auch in Abschnitt 5.4.3 wird das Auftreten der Alterungsmoden LLI, LAM_A sowie LAM_C angenommen. Eine entsprechende Konsistenz und Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung zwischen unterschiedlichen Zelltypen kann folglich angenommen werden.

Zur Diskussion des zweiten Teilaspekts – der Übertragbarkeit zwischen beschleunigter und realer Alterung in der Fahrzeuganwendung – werden die Ergebnisse zum Zelltyp NCR18650B mit dem Alterungszustand der real gealterten Zellkandidaten ($n = 5$) verglichen. Dieser wird durch die Zellkapazität ($M = 2,85 \text{ Ah}$, $s = 0,06 \text{ Ah}$) und den Zellwiderstand ($M = 46,36 \text{ m}\Omega$, $s = 2,03 \text{ m}\Omega$) charakterisiert. Aufgrund entsprechender, fehlender Initialwerte kann die alterungsbedingte Veränderung als Alterungseffekte ΔC und ΔR aber nicht quantifiziert werden.

Abbildung 5.29 zeigt die DVA-Ergebnisse für die real gealterten Zellkandidaten. Als Initialzustand sind Messwerte des Zelltyps NCR18650B, aufgrund der Gleichheit der Zelltypen, mit angegeben. Bezüglich dieses Initialzustands zeigen die DVA-Kurven der real gealterten Zellkandidaten horizontale Veränderungen des Anodenmarkers C-II sowie des Kathodenmarkers NCA bezüglich der SOC-Achse. Der anodenspezifische Marker C-II verändert sich für vier der fünf real gealterten Zellkandidaten hin zu niedrigeren Werten für dU/dQ . Eine vergleichbare vertikale Veränderung ist auch in den Ergebnissen des Zelltyps NCR18650B (Abbildung 5.28) mit zunehmender Alterung erkennbar. Die DVA-Ergebnisse zeigen somit keinen Widerspruch zur Annahme der Übertragbarkeit zwischen beschleunigter Alterung unter Laborbedingungen und realer Alterung in der Fahrzeuganwendung. Die charakteristischen Kapazitäten in Abbildung 5.29 lassen auf

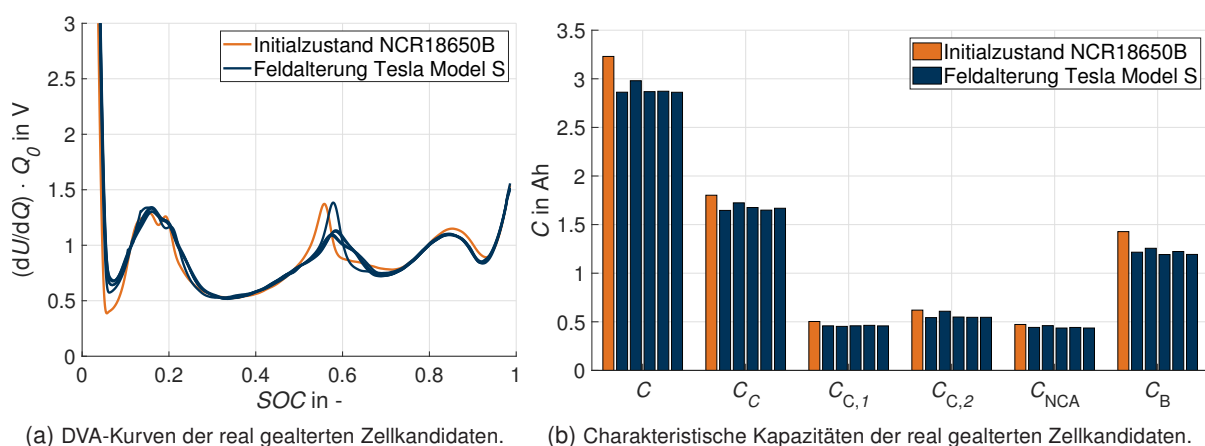


Abbildung 5.29: Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur Übertragbarkeit am verwendeten Zelltyp im Realfahrzeug. Ergebnisse am Zelltyp NCR18650B als Initialzustand.

das Auftreten der Alterungsmoden LLI durch die reduzierte charakteristische Kapazität C_B sowie die Alterungsmoden LAM_A durch die reduzierten Anodenkapazitäten C_C und $C_{C,2}$ gegenüber dem Initialzustand schließen. Die Werte der Kathodenkapazität C_{NCA} lassen eine Degradation der Kathode LAM_C annehmen. Es ist darauf hinzuweisen, dass diese Folgerungen auf der Annahme beruhen, die initialen charakteristischen Kapazitäten des Zelltyps NCR18650B seien identisch zum Initialzustand der real gealterten Zellkandidaten [191, 194]. Diese Annahme kann im Rahmen dieser Arbeit nicht validiert werden, weil die Initialwerte der real gealterten Zellkandidaten nachträglich nicht gemessen werden können.

5.6.3 Fazit zur Versuchsreihe

Zur Untersuchung der Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung auf andere Zelltypen wird in dieser Versuchsreihe die zyklische Alterung durch die Zyklen DRZ und ARZ am Zelltyp NCR18650B betrachtet, und mit der analog forcierten Alterung am Zelltyp US18650VC7 (Abschnitt 5.4) verglichen. Die Ergebnisse zu ΔC und ΔR sowie zur DVA lassen auf diese Weise die Annahme zur Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung zwischen den beiden Zelltypen begründen: Eine Zyklisierung mit DRZ, mit einer hohen Lastdynamik von 1 Hz, wirkt für beide Zelltypen beschleunigend angesichts auftretender Alterungseffekte im Vergleich zur Zyklisierung mit ARZ und entsprechend geringerer Lastdynamik. Gleichzeitig treten die Alterungsmoden LAM_A und LAM_C konsistent für beide Zyklen sowie für beide Zelltypen auf.

Als zweiter Aspekt wird in dieser Versuchsreihe die Übertragbarkeit zwischen der beschleunigten und der realen Alterung in der Fahrzeuganwendung evaluiert. Dazu werden die Ergebnisse zur beschleunigten Alterung am Zelltyp NCR18650B mit dem Alterungszustand von Zellkandidaten verglichen, die im Realfahrzeug entsprechend einer Fahrleistung von rund 25 000 km genutzt wurden. Eine an den real gealterten Zellkandidaten durchgeführte DVA weist auf das Auftreten der drei Alterungsmoden LLI, LAM_A und LAM_C in der Fahrzeuganwendung hin. Da diese Alterungsmoden auch für die beschleunigte Alterung unter Verwendung des Zyklus DRZ auftreten, lassen diese Ergebnisse die Übertragbarkeit und somit die Vergleichbarkeit zwischen realer und beschleunigter Alterung annehmen. Der Alterungsfortschritt lässt sich für die real gealterten Zellkandidaten anhand der Alterungseffekte ΔC und ΔR nicht benennen, weil die Initialwerte der Parameter C und R zu den real gealterten Zellkandidaten nicht vorliegen. Damit können auch die Beschleunigungsfaktoren $AF_{\Delta C}$ und $AF_{\Delta R}$ zwischen dem realen Referenzszenario und der beschleunigten Alterung durch den Zyklus DRZ nicht bestimmt werden. Dafür müssen die Werte der Zellparameter C und R in einer zukünftigen Arbeit im Realfahrzeug über die Nutzungsphase hinweg aufgenommen und bezüglich des Alterungsfortschritts ausgewertet werden.

Trotz der fehlenden Alterungsdaten soll abschließend der zeitliche Raffungsfaktor zwischen beschleunigter und realer Alterung abgeschätzt werden. Dazu wird angenommen, dass sich die real gealterten Zellkandidaten zum Ende der Nutzungsphase (25 000 km) noch im Bereich der linearen Alterung befinden und der Alterungszustand zu diesem Zeitpunkt von der zyklischen Alterung infolge der Belastungen im Betriebsmodus Fahren dominiert wird. Unter der weiteren Annahme einer jährlichen Fahrleistung von 14 700 km [179, S. 4] bedarf dieser Alterungsfortschritt in der realen Anwendung einer zeitlichen Dauer von 88 Wochen. Demgegenüber wird in dieser Versuchsreihe der Bereich der linearen Alterung unter Verwendung des Zyklus DRZ innerhalb einer zyklischen Versuchsdauer von $Q = 426$ Ah, entsprechend einer zeitlichen Versuchsdauer von 20 Tagen, beschleunigt abgebildet. Damit kann der erzielte Raffungsfaktor zwischen beschleunigter und realer Alterung auf rund 30 geschätzt werden und beschreibt die zeitliche Ersparnis durch die beschleunigte Charakterisierung der zyklischen Alterung.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem abschließenden Kapitel werden die Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst und das dazu verwendete Vorgehen diskutiert. Die industrielle Verwertbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse sowie der zukünftige Forschungsbedarf wird als Ausblick vorgestellt.

6.1 Beantwortung der Forschungsfragen

In Kapitel 3.6 wurden zur Detaillierung der wesentlichen Forschungsfrage nach einem Vorgehen zur beschleunigten Alterungscharakterisierung in der Fahrzeuganwendung fünf Teilforschungsfragen formuliert. Zu deren Beantwortung wurden die experimentellen Versuchsreihen in den Abschnitten 5.1 bis 5.6 der vorliegenden Arbeit geplant, durchgeführt und evaluiert.

1. Welche Potentiale zur Beschleunigung ermöglichen eine Reduzierung des zeitlichen Aufwands für die Alterungscharakterisierung durch die Verstärkung der auftretenden Alterungseffekte?

Mit dieser Teilforschungsfrage wurde die Identifikation von Beschleunigungspotentialen sowie deren transparente Bewertung verfolgt. Zur Identifikation zielführender Beschleunigungspotentiale wurde der Kontext Fahrzeuganwendung bezüglich der Alterung in den Betriebsmodi Parken, Laden und Fahren berücksichtigt. Die identifizierten Potentiale wurden in separaten Versuchsreihen, unter statischen sowie dynamischen Belastungsszenarien, zur kalendarischen und zyklischen Alterung untersucht. Zur quantitativen Bewertung der Potentiale wurden die Kennzahlen $AF_{\Delta C}$ und $AF_{\Delta R}$ definiert. Diese quantifizieren die Verstärkung der Alterungseffekte Kapazitätsabnahme ΔC und Widerstandszunahme ΔR im Vergleich zu einem unbeschleunigten Referenzfall. Die Kennzahlen wurden je Beschleunigungspotential respektive Versuchsreihe ausgewertet.

Als wesentliches Beschleunigungspotential der kalendarischen Alterung im Betriebsmodus Parken wurde die Erhöhung des Stressfaktors Temperatur T bis einschließlich 80 °C quantifiziert, wobei auftretendes Zellversagen ab 70 °C das Überschreiten der Grenzen dieses Potentials bereits ersichtlich machte. Als Beschleunigungspotential der zyklischen Alterung im Betriebsmodus Laden erwies sich eine Veränderung der wirkenden Stressfaktoren Temperatur T und Stromrate I als nicht zielführend aufgrund der eintretenden Inkonsistenz stattfindender Alterungsmoden (zweite Teilforschungsfrage). Die experimentelle Erprobung der tatsächlich beabsichtigten, stressfaktorbedingten Belastungen sei stattdessen zweckmäßig. Durch den Einsatz der zerstörungsfreien Messmethoden DVA und SPA konnten verschiedene Ladeszenarien aber bereits innerhalb von 14 Belastungszyklen und somit effizient auf ihre Alterungswirkung bewertet werden. Für die zyklische Alterung im Betriebsmodus Fahren wurden die Stressfaktoren Lade-/Entladetiefe ΔDOD und mittlerer SOC der Zyklisierung $\emptyset SOC$ mittels einer Sensitivitätsanalyse unter statischen Belastungsszenarien als größte Beschleunigungspotentiale evaluiert.

Die Stressfaktoren T und I zeigten im Vergleich dazu eine geringere, dennoch vorhandene verstärkende Wirkung auf die Alterungseffekte. Bezüglich des Betriebsmodus Fahren wurde im Weiteren die Wirkung realitätsnaher, dynamischer Belastungsszenarien (≤ 1 Hz) untersucht. Dies zeigte die Beeinflussung sowie Verstärkung der auftretenden Alterungseffekte durch Lastdynamiken. Als Beschleunigungspotential von dynamischen Belastungsszenarien wurde ein Vorgehen zur Generierung eines Referenzzyklus vorgestellt, der die realen, alterungsrelevanten Belastungen der Fahrzeuganwendung rafft und die zyklische Alterung durch eine hohe Ladungsdurchsatzrate beschleunigt. Die experimentelle Charakterisierung der Zelltypen konnte unter Verwendung des DRZ innerhalb von sechs Wochen durchgeführt werden.

2. Beeinflussen die gefundenen Potentiale zur Beschleunigung den Alterungsprozess auf Mechanismenebene?

Die Beschleunigungspotentiale wurden im Weiteren bezüglich ihrer Wirkung auf die Alterungsmechanismen und -moden bewertet. Diese Betrachtung stellte eine wesentliche Ergänzung zum aktuellen Stand der Wissenschaft der beschleunigten Alterungscharakterisierung dar. Für diese Bewertung wurde die zerstörungsfreie Messmethode DVA verwendet, um die Umsetzbarkeit im industriellen Kontext mit großen Stückzahlen sowie unterschiedlich ausgestatteten Prüflaboren zu erleichtern. Eine Spezifizierung der Alterungsmechanismen war anhand dieser Messmethode nicht möglich, jedoch eine Quantifizierung der Alterungsmoden Anodendegradation LAM_A , Kathodendegradation LAM_C und Verlust an zyklisierbaren Lithium-Ionen LLI. In der Versuchsreihe zur zyklischen Alterung bei variierenden Ladebedingungen wurde ergänzend die Messmethode Stripping-Potential-Analyse eingesetzt, um den Alterungsmechanismus Lithium-Plating indirekt nachweisen zu können.

Zur Beschleunigung der kalendarischen Alterung durch die Erhöhung des Stressfaktors Temperatur T wurde so die Potentialgrenze durch eine zusätzlich auftretende Kathodendegradation bereits ab 60 °C identifiziert. Für die zyklische Alterung bei variierenden Ladebedingungen begünstigten verschiedene Wertkombinationen der Stressfaktoren Temperatur T und Stromrate I das Auftreten des Alterungsmechanismus Lithium-Plating. Bei variierenden Entladebedingungen zeigten sich Inkonsistenzen der Alterungsmoden durch die Wechselwirkung der Stressfaktoren ΔDOD und $\emptyset SOC$: Eine asymmetrische Zyklisierung der Lithium-Ionen-Zelle im Randbereich nahe der Entladegrenze führte zur verstärkten Anodendegradation, respektive führte die Zyklisierung nahe der Ladegrenze zur verstärkten Kathodendegradation. Auch unter dynamischen Belastungsszenarien waren die auftretenden Alterungsmoden abhängig vom getesteten Betriebsbereich, der durch die Stressfaktoren ΔDOD und $\emptyset SOC$ definiert wurde. In einer validen beschleunigten Alterungscharakterisierung seien folglich insbesondere die (Rand-)Bereiche zu testen, die auch in der späteren Anwendung beansprucht werden.

3. Welche realen Belastungen der Fahrzeuganwendung sind für die Alterung der Lithium-Ionen-Zelle relevant?

Die Ergebnisse zur kalendarischen und zyklischen Alterung am Zelltyp US18650VC7 verdeutlichten neben der Wirkung als Beschleunigungspotential umfassender betrachtet die Alterungsrelevanz der Stressfaktoren durch ihre Wirkung auf Effekt- sowie Mechanismenebene. Ein Abgleich der identifizierten Relevanz mit real auftretenden Belastungen in den Betriebsmodi Fahren, Laden und Parken zeigte fordernde Betriebsbereiche für die Lithium-Ionen-Zelle in der Fahrzeuganwendung: hohe Temperaturen während Parkphasen bei hohen Ladezuständen und ohne aktive Kühlung sowie Ladestromraten durch Ladevorgänge ohne Berücksichtigung einer notwendigen Reduzierung in Abhängigkeit der aktuellen Zelltemperatur. Der aktuell primäre Ein-

satz von Elektrofahrzeugen für Kurzstreckenfahrten [179], und der damit einhergehende geringe Entladehub, sei bezüglich der großen Relevanz des Stressfaktors Lade-/Entladetiefe ΔDOD als positiv zu bewerten. In Hinblick auf den ebenfalls großen Einfluss des Stressfaktors mittlerer SOC \bar{SOC} und dessen Wechselwirkung mit ΔDOD sei die Wahl der Betriebsgrenzen ein wichtiger Parameter bei der BMS-Auslegung. Ein überwiegender Betrieb der Lithium-Ionen-Zelle im mittleren Betriebsbereich könne die zu erwartende Nutzungsdauer effektiv verlängern. Die adaptive Anpassung von BMS-Grenzen, zum Beispiel in Anbetracht des tatsächlichen Nutzerverhaltens, sei eine zielführende Verwertung dieser Erkenntnisse.

Im Weiteren wurde die Relevanz von Lastdynamiken als Besonderheit der Belastungen im Betriebsmodus Fahren bewertet: Experimentell untersuchte Referenzzyklen mit unterschiedlichen Lastdynamiken von bis zu 1 Hz und ansonsten vergleichbaren Lastcharakteristika, wie Entladetiefe und resultierende Zelltemperaturen, bedingten unterschiedliche Alterungsergebnisse auf Effekt- und Mechanismenebene. Der Zyklus mit der höchsten Lastdynamik (1 Hz) beschleunigte die Alterungseffekte ΔC und ΔR und verstärkte die Degradation der Anode.

4. Können verschiedene Testmethoden der Alterungscharakterisierung sowie der Beschleunigung vorteilhaft miteinander kombiniert werden?

Dieser Frage wurde mit einer eigenen Versuchsreihe (Abschnitt 5.5) nachgegangen. Darin wurden die unter statischen Szenarien evaluierten Beschleunigungspotentiale auf einen Versuch mit dynamischem Belastungsszenario übertragen, indem der verwendete Referenzzyklus sowie die Versuchsbedingungen dahingehend angepasst wurden. Die evaluierte beschleunigende Wirkung der Stressfaktoren Entladestromrate I , mittlerer SOC der Zyklisierung \bar{SOC} und Lade /Entladetiefe ΔDOD konnte auf diese Weise mit der beschleunigten Alterung unter einem dynamischen Belastungsszenario kombiniert werden. Die stattfindenden Alterungsmoden wurden dabei durch die DVA festgestellt und zeigten sich entsprechend der Kombinationsfähigkeit konsistent. Die beschleunigende Wirkung des Stressfaktors Temperatur T war mit diesem Ansatz nicht mit dem dynamischen Szenario kombinierbar. Eine mögliche Begründung sei eine zu geringe Erhöhung des Stressfaktors in der durchgeführten Versuchsreihe.

5. Wie lässt sich die Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung verifizieren?

Bezüglich der Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung wurden zwei wesentliche Aspekte formuliert: Zum einen sei die Übertragbarkeit der evaluierten Beschleunigungspotentiale auf andere Zelltypen zu überprüfen, zum anderen sei die Übertragbarkeit zwischen der beschleunigten Alterung und der realen Alterung in der Fahrzeuganwendung zu verifizieren.

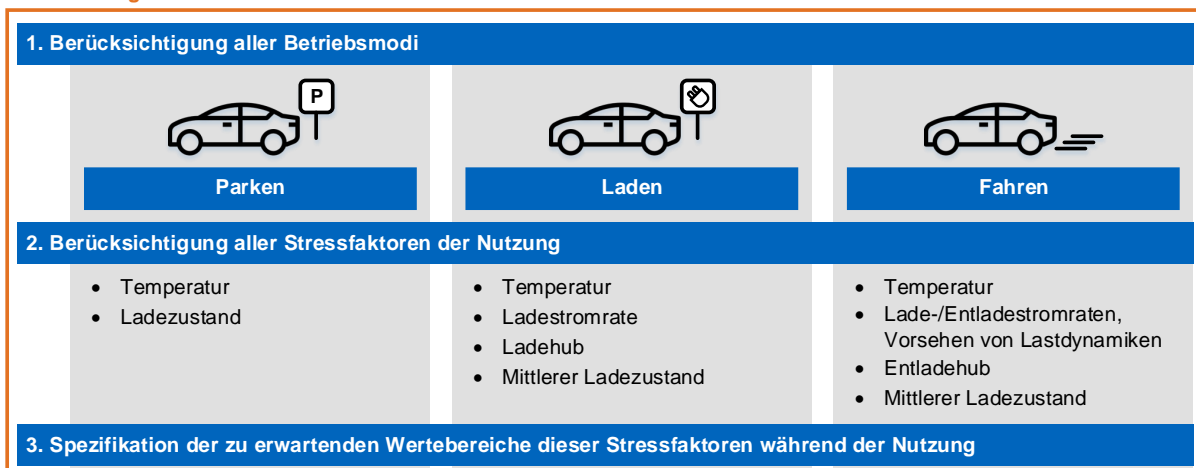
Zu erstgenanntem Aspekt wurde die beschleunigte zyklische Alterung unter Lastdynamiken an einem weiteren Zelltypen (NCR18650B) untersucht. Die Erkenntnisse zum Einfluss von Lastdynamiken sowie zu den stattfindenden Alterungsmoden zeigten eine Übereinstimmung für beide Zelltypen (US18650VC7, NCR18650B). Die Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung zwischen verschiedenen Zelltypen wurde damit verifiziert.

Zu zweitgenanntem Aspekt wurden die Alterungszustände von Zellkandidaten verglichen, die zum einen beschleunigt und zum anderen real im Fahrzeug gealtert wurden. Die Alterungsergebnisse zeigten auch diesbezüglich keinen Widerspruch zur Annahme der Übertragbarkeit zwischen beschleunigter und realer Alterung. Auf deren Basis kann im Weiteren ein erzielter zeitlicher Raffungsfaktor von rund 30 zwischen beschleunigter und realer Alterung in der Fahrzeuganwendung geschätzt werden. Zu diesem Raffungsfaktor ist eine Validierung in zukünftigen Arbeiten durch kontinuierliche Messungen während der Realalterung vorzunehmen.

Wie muss eine experimentelle, beschleunigte Alterungscharakterisierung gestaltet werden, um einen geeigneten Zelltyp in Anbetracht der zu erwartenden Zellalterung in der Fahrzeuganwendung effizient auswählen zu können?

Die fünf vorangegangenen Teilforschungsfragen detaillierten die zentrale Frage nach einem Vorgehen zur beschleunigten Alterungscharakterisierung in der Fahrzeuganwendung. Dazu wurde gezeigt, dass alle drei Betriebsmodi (Fahren, Laden und Parken) alterungsrelevante Belastungen beinhalteten, die die Gesamtalterung der Lithium-Ionen-Zellen in der Fahrzeuganwendung bestimmen. Bei einer Alterungscharakterisierung zur Auswahl eines geeigneten Zelltyps sei daher das Alterungsverhalten in allen drei Betriebsmodi zu untersuchen und bei der Entscheidung zu berücksichtigen. In den Versuchsreihen dieser Arbeit wurden dazu Potentiale zur Beschleunigung evaluiert, die für die Alterungscharakterisierung bezüglich der einzelnen Betriebsmodi genutzt werden können. Abbildung 6.1 fasst das so erarbeitete, empfohlene Vorgehen zur beschleunigten Alterungscharakterisierung in der Fahrzeuganwendung zusammen.

Vorbereitung



Experimentelle, beschleunigte Alterungscharakterisierung

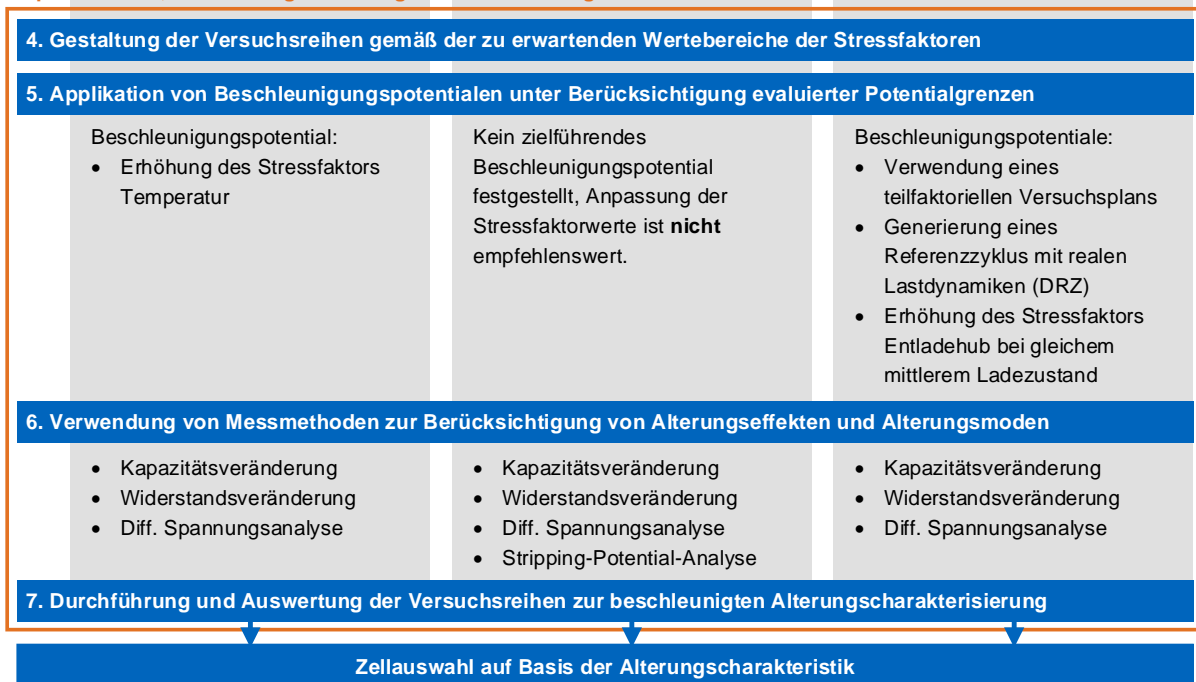


Abbildung 6.1: Empfohlenes Vorgehen zur experimentellen, beschleunigten Alterungscharakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen in der Fahrzeuganwendung.

6.2 Zusammenfassung und Diskussion des Vorgehens

In dieser Arbeit wurde der initiale Schritt der Zellauswahl im Auslegungsprozess von Batteriesystemen für Elektrofahrzeuge adressiert. In diesem Schritt sei ein geeigneter Zelltyp auszuwählen, der in Anbetracht der anwendungsspezifischen Belastungen geringe Alterungsraten aufweist. Daraus resultierte die Anforderung an eine experimentelle, beschleunigte Alterungscharakterisierung, den zu erwartenden realen Alterungsprozess der Lithium-Ionen-Zelle zeitlich gerafft abzubilden. Dieses Ziel verfolgend, wurden in der vorliegenden Arbeit Potentiale zur Beschleunigung der Alterung in den Betriebsmodi Parken, Laden und Fahren respektive der kalendarischen und zyklischen Alterung experimentell untersucht und bewertet. Die Abbildung der realen, anwendungsspezifischen Belastungen wurde in diesem Zusammenhang berücksichtigt. Die Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen wurden in Hinblick auf eine beschleunigende Wirkung der Alterungseffekte sowie die Konsistenz der Alterungsmoden trotz angewandtem Beschleunigungspotential evaluiert.

Die Untersuchung erfolgte in separaten Versuchsreihen und ermöglichte so eine getrennte und eindeutig zuordenbare Evaluation der beschleunigten Alterung. Gleichzeitig erlaubte es keine ganzheitliche Bewertung der zu erwartenden Alterung und der erreichbaren Nutzungsdauer in der späteren Fahrzeuganwendung bestehend aus verschiedenen zeitlichen Anteilen der Betriebsmodi Parken, Laden und Fahren. Für die ganzheitliche Quantifizierung der erreichbaren Nutzungsdauer, oder Laufleistungen, besteht somit weiterer Forschungsbedarf zur Entwicklung von Übertragungsansätzen zwischen beschleunigter und realer Alterung (Abschnitt 6.4).

Die Evaluation der Beschleunigungspotentiale bezüglich potentieller Veränderungen auf Mechanismenebene lieferte eine wertvolle Ergänzung zum Stand der Wissenschaft in Anlehnung an die entsprechend formulierte Kritik (Abschnitt 3.5). Im Weiteren konnten, ebenfalls als Ergänzung zum Stand der Wissenschaft, Kenntnisse zu den Alterungsmoden während der verschiedenen Betriebsmodi der Fahrzeuganwendung erlangt werden. Diese Kenntnisse sind allerdings als spezifisch für die in dieser Arbeit untersuchte Zellchemie (NCA) zu betrachten und sollten nicht ohne weitere Prüfung generalisiert werden. Die Evaluierung des Alterungsprozesses unter Verwendung der angegebenen Versuchs- und Messmethoden erlaubt dazu eine einfache Applikation auf weitere, beliebige Zellchemien.

Mit dem Fokus auf den initialen Schritt der Zellauswahl wurden in dieser Arbeit Aspekte, die sich in den Folgeschritten des Auslegungsprozesses infolge der Batteriesystemarchitektur ergeben, nur indirekt durch die Gestaltung der Belastungsszenarien berücksichtigt. Solche Systemaspekte könnten das Alterungsverhalten der einzelnen Lithium-Ionen-Zelle maßgeblich beeinflussen [14, S. 129 ff.]. Die Richtigkeit und Umfänglichkeit der während der Zellauswahl getesteten Belastungsszenarien sei daher auch entscheidend für die Zuverlässigkeit der Ergebnisse der beschleunigten Alterungscharakterisierung.

6.3 Industrielle Verwertbarkeit

In dieser Arbeit wurde ein Vorgehen zur Generierung eines dynamischen Referenzzyklus (DRZ) zur experimentellen, beschleunigten Alterungscharakterisierung vorgestellt (Abschnitt 5.4.1). Dieses Vorgehen ermöglichte die Abbildung der alterungsrelevanten Belastungen in einem zeitlich gerafften Zyklus. In Abhängigkeit verschiedener Fahrzeugtypen, Batteriesystemvarianten

oder Fahrzeugnutzern mit entsprechendem Fahrverhalten können anhand des beschriebenen Vorgehens auch zukünftig individuelle, lastenheftspezifische Referenzzyklen generiert werden. Die zielgerichtete Vorauswahl der Fahrzyklusdaten, auf deren Basis der DRZ generiert wird, ist zu beachten und in Hinblick auf den beabsichtigten Anwendungsfall anzupassen.

Die Evaluation des Alterungsprozesses auf Effekt- und Mechanismenebene wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit zerstörungsfreien Messmethoden durchgeführt. Somit konnte der Alterungszustand der Lithium-Ionen-Zelle periodisch festgestellt, die Versuchsreihe anschließend fortgesetzt und der zugehörige Prozess der Alterung diskutiert werden. Für die zukünftige industrielle Anwendung ergibt sich somit vorteilhaft kein Bedarf an aufwändigen Zellöffnungen und Post-Mortem-Analysen während der Alterungscharakterisierung.

Insbesondere die DVA erwies sich in diesem Zusammenhang als zweckvolle Analyseverfahren bei einer gleichzeitig unkomplizierten und robusten Messroutine. Ein weiterer Vorteil der DVA als Analyseverfahren ist deren Anwendbarkeit auf Batteriesystemebene [224, 225]. Folglich können damit die Alterungsmoden auch während der Nutzungsphase in der Fahrzeuganwendung festgestellt werden und ein sich ankündigender Übergang vom Bereich der linearen zur nichtlinearen Alterung prognostiziert werden. Eine mögliche technische Umsetzung ist ein „Diagnostizierendes Ladeverfahren“ als Batteriediagnosefunktion. Dabei kann die Ladephase zur Durchführung einer DVA genutzt werden, um den Gesundheitszustand der Batterie festzustellen. Entsprechende Ladephasen bedingen, aufgrund der notwendigen geringen Ladestromrate für die DVA (Abschnitt 4.4.4), lange Ladedauern. Diese können für den Nutzer in regelmäßigen zeitlichen Abständen tolerierbar sein, zum Beispiel bei im Voraus absehbaren mehrtägigen Standzeiten. Die Möglichkeit, eine Inspektion der Fahrzeugbatterie an der heimischen Ladestation ohne Werkstattkosten durchführen zu können, kann ein weiteres Anreizsystem für den Nutzer und gleichzeitig Grundlage eines Geschäftsmodells beispielsweise für Ladesäulenbetreiber sein.

6.4 Zukünftiger Forschungsbedarf

Validierung der Übertragbarkeit zwischen beschleunigter und realer Alterung

Als wesentlicher zukünftiger Forschungsbedarf steht die umfangreiche Validierung der Übertragbarkeit zwischen beschleunigter und realer Alterung aus. Dies umfasst auch die Verifizierung der verwendeten Belastungsszenarien für die beschleunigte Alterungscharakterisierung. Zu diesem Zweck ist der reale Alterungspfad, als chronologische Abfolge der auftretenden Belastungen für die Lithium-Ionen-Zelle, in der Fahrzeuganwendung während der Nutzungsphase aufzuzeichnen und bezüglich auftretender Stressfaktorwerte zu analysieren. Damit können umfassende und zum aktuellen Stand der Wissenschaft ergänzende Kenntnisse zum realen Alterungsprozess in der Fahrzeuganwendung gewonnen werden. Die periodische Feststellung des Alterungszustands der Zellkandidaten im Realfahrzeug ist durchzuführen, womit die alterungsbedingten Veränderungen ausgehend vom Initialzustand quantifiziert oder qualifiziert werden können. Auf dieser Basis können die angewandten Methoden zur Beschleunigung der Alterung fundiert validiert werden, weil umfassende Kenntnisse zur Alterung im unbeschleunigten Referenzfall verfügbar werden.

Entwicklung von Übertragungsansätzen zwischen beschleunigter und realer Alterung

Als weiterer Forschungsbedarf ist die Entwicklung empirisch-funktionaler Übertragungsansätze zwischen realer und beschleunigter Alterung zu nennen. Diese Fragestellung adressiert die

Entsprechung der zu erwartenden Nutzungsdauer in der Fahrzeuganwendung (angegeben in Nutzungsjahren oder einer erreichbaren Fahrleistung) zur erreichten Versuchsdauer in den beschleunigten Versuchsreihen unter Laborbedingungen. Zum aktuellen Stand der Technik erfolgt diese Umrechnung vereinfacht auf Basis des jeweiligen Ladungsdurchsatzes [7, S. 267 ff. 11, S. 110 ff.]: Ein Zelltyp, der in der beschleunigten Versuchsreihe eine zyklische Dauer von 1000 Ah bis zur Erreichung eines spezifizierten Alterungszustands aufweist, wird auch in der realen Anwendung einen Ladungsdurchsatz von 1000 Ah erreichen. Unter Annahme eines fiktiven Zelltyps mit einer nutzbaren Kapazität von 2 Ah und einer spezifizierten Fahrzeugreichweite von 500 km, ausgehend vom vollgeladenen Zustand des Batteriesystems, wird eine erreichbare Laufleistung von $1000 \text{ Ah} / 2 \text{ Ah} \cdot 500 \text{ km} = 250\,000 \text{ km}$ für die reale Anwendung angenommen. Dieser überschlägige Ansatz muss für die Erhöhung der Zuverlässigkeit von Garantiezusagen detailliert werden. Dabei müssen beispielsweise die Einflüsse der alterungsrelevanten und über die Nutzungsdauer wirkenden Stressfaktoren Temperatur T , Stromrate I , mittlerer SOC während der Zyklisierung $\overline{\text{SOC}}$ und Lade-/Entladetiefe ΔDOD , deren Alterungsrelevanz in dieser Arbeit gezeigt wurde, berücksichtigt werden. Entsprechende Übertragungsansätze, beispielsweise durch modellbasierte Ansätze, sind zukünftig zu entwickeln und umfassend zu validieren.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Nutzerdaten des Crowdsourcing-Projekts „Tesla Battery Survey“ zur realen Abnahme der Batteriekapazität in den Fahrzeugmodellen Model S, 3 und X zum 02.01.2020 [9] in Relation zu den modellabhängigen Garantiezusagen [4].	2
Abbildung 2.1:	Potential φ von Graphit gegenüber Li/Li^+ über den Lithiierungsgrad x , mit Kennzeichnung der auftretenden Strukturphasen $Li_{0,25}C_6$, $Li_{0,5}C_6$ und $Li_{1,0}C_6$ nach [23].	6
Abbildung 2.2:	Spannungsantwort U auf Stromanregung I über die Zeit t von Zellkandidaten unterschiedlicher Typen zur Veranschaulichung auftretender Überspannungen.	7
Abbildung 2.3:	Wirkungskette der Alterung nach [38–40, 43, 45], mit Stressfaktoren und Alterungseffekten der kalendarischen ^k und zyklischen ^z Alterung als Schnittstellen zur Anwendung.	8
Abbildung 2.4:	Schematische Darstellung der Stressfaktoren Lade-/Entladetiefe ΔDOD und mittlerer Ladezustand $\varnothing SOC$ sowie der Mikrozyklen ΔDOD_μ bei dynamischen Belastungen.	9
Abbildung 2.5:	Qualitative Zuordnung bekannter Alterungsmechanismen zu den Wertebereichen der Stressfaktoren T , I , $SOC/\varnothing SOC$ und ΔDOD , zur kalendarischen und zyklischen Alterung sowie zu den betroffenen Zellkomponenten Anode, Kathode und Elektrolyt [97].	12
Abbildung 2.6:	Verstärkte und zusätzliche Alterungsmechanismen in SiC-Zellen führen zu zusätzlichem Kapazitätsverlust während der zyklischen Alterung [59, 90, 103, 104, 109, 113–119].	14
Abbildung 3.1:	Statische und dynamische Belastungsszenarien mit unterschiedlichen Lastwechselfrequenzen für das Bewirken der kalendarischen oder zyklischen Alterung.	17
Abbildung 3.2:	Qualitative Abhängigkeiten zwischen den Stressfaktoren der kalendarischen und zyklischen Alterung und den Alterungseffekten ΔC und ΔR [11, 17, 46, 48, 95].	21
Abbildung 3.3:	Quantifizierung der alterungsrelevanten Belastung im Betriebsmodus Fahren anhand von aufgenommenen Fahrdaten des BMW i3 während Fahrten in den Monaten Dezember bis März (Gruppe Winter, $n_{\text{Fahrten}} = 36$) und Juni bis Juli (Gruppe Sommer, $n_{\text{Fahrten}} = 32$); Messungen am FTM [175].	24
Abbildung 4.1:	Übersicht zu den durchgeführten experimentellen Versuchsreihen in dieser Arbeit.	34
Abbildung 4.2:	Konzept für eine Gesamtmethodik zur beschleunigten Alterung.	37
Abbildung 4.3:	Messroutine zur Kapazitätsbestimmung mit CCCV-Verfahren in Lade- sowie Entladerichtung. Zur Verdeutlichung der jeweiligen Zeitdauern sind die CV-Phasen in Lade- sowie Entladerichtung grau hinterlegt.	40

Abbildung 4.4:	Messroutine zur Widerstandsbestimmung mit zweistufigem Stromprofil. ...	42
Abbildung 4.5:	Ergebnisse zur DVA-Messung in Lade- und Entladerichtung an der Vollzelle im Format 18650 (VC7), den Halbzellen im Format CR2016 (SiC, NCA) sowie zur analytischen Rekonstruktion der Vollzelle aus den Halbzellenkurven (SiC + NCA) für den Zelltyp US18650VC7. Entnommen aus Gewalt et al. [75].	43
Abbildung 4.6:	Abhängigkeit der Ausprägung der DVA-Kurven von Stromrate und Temperatur für den Zelltyp US18650VC7.	44
Abbildung 4.7:	Entwicklung der DVA-Kurven während zehn aufeinanderfolgenden Messungen an einem fabrikneuen Zellkandidaten des Zelltyps US18650VC7 ohne vorherige Aktivierungszyklisierung. Markiert ist die Ausbildung des siliziumspezifischen Plateaus.	45
Abbildung 4.8:	Spezifikation der charakteristischen Kapazitäten in der DVA-Kurve der Vollzelle für den Zelltyp US18650VC7 als Grundlage für die Evaluation der Alterung in den Versuchsreihen zur beschleunigten Alterung. Entnommen aus Gewalt et al. [75].	46
Abbildung 4.9:	Spezifikation der charakteristischen Kapazitäten in der DVA-Kurve der Vollzelle für den Zelltyp NCR18650B als Grundlage für die Evaluation der Alterung in der Versuchsreihe zur Übertragbarkeit. Zuordnung der elektrodenspezifischen Marker nach Hust [191].	46
Abbildung 4.10:	Initiale DVA-Kurven in den Gruppen A, B und C am Zelltyp US18650VC7.	47
Abbildung 4.11:	Streuungscharakterisierung der charakteristischen Kapazitäten in den Gruppen A, B und C zum Zelltyp US18650VC7 anhand der Mittelwerte M und der absoluten Standardabweichungen s für die Gesamtdatenmenge mit der Anzahl $n = 17$.	48
Abbildung 4.12:	Schematische Darstellung des Stripping-Potentials während der Entladung.	49
Abbildung 4.13:	Verwendete Zellhalter in den Versuchsreihen dieser Arbeit.	50
Abbildung 5.1:	Testmatrix und Versuchsablauf in der Versuchsreihe zur beschleunigten kalendarischen Alterung am Zelltyp US18650VC7.	52
Abbildung 5.2:	Alterungseffekte ΔC und ΔR in der Versuchsreihe zur beschleunigten kalendarischen Alterung am Zelltyp US18650VC7. Die Fehlerbalken zeigen die Streuung bei zwei getesteten Zellkandidaten je Testpunkt. Entnommen aus Gewalt et al. [75].	53
Abbildung 5.3:	Arrhenius-Abhängigkeiten zu den Alterungseffekten ΔC und ΔR zu verschiedenen Check-Up-Messungen (CU). Die Fehlerbalken zeigen die Streuung bei zwei getesteten Zellkandidaten je Testpunkt. Entnommen aus Gewalt et al. [75].	54
Abbildung 5.4:	Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur beschleunigten kalendarischen Alterung am Zelltyp US18650VC7. Die Fehlerbalken zeigen die Streuung bei zwei getesteten Zellkandidaten je Testpunkt. Entnommen aus Gewalt et al. [75].	55
Abbildung 5.5:	Testmatrix und Versuchsablauf in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Ladebedingungen am Zelltyp US18650VC7.	58
Abbildung 5.6:	Messergebnisse der SPA zur ersten Check-Up-Messung (CU1) in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Ladebedingungen am Zelltyp US18650VC7. Mit Anpassungen übernommen aus Bednorz und Gewalt [202].	59

Abbildung 5.7:	Entwicklungen der Zelltemperatur $T(t)$ infolge der zyklischen Belastung bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen. Die jeweiligen Enden der Ladephasen sind mit Rauten markiert. Zugrundeliegende Messungen am Zellkandidaten US18650VC7 während der ersten Zyklisierung. Übernommen aus Bednorz und Gewalt [202].	60
Abbildung 5.8:	Alterungseffekte ΔC und ΔR in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Ladebedingungen am Zelltyp US18650VC7. Die Fehlerbalken zeigen die Streuung bei zwei getesteten Zellkandidaten je Testpunkt. Mit Anpassungen übernommen aus Bednorz und Gewalt [202].	61
Abbildung 5.9:	Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Ladebedingungen am Zelltyp US18650VC7 zur zweiten und dritten Check-Up-Messung (CU2, CU3). Mit Anpassungen übernommen aus Bednorz und Gewalt [202].	62
Abbildung 5.10:	Faktorstufen der Testpunkte und Versuchsablauf in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7.	65
Abbildung 5.11:	Sensitivitätsanalyse in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7 mit Faktoreffekten E und p -Werten bezüglich der Alterungseffekte ΔC und ΔR zur ersten und zweiten Check-Up-Messung (CU1, CU2). Entnommen aus Gewalt et al. [46].	67
Abbildung 5.12:	Alterungseffekte ΔC und ΔR in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7.	68
Abbildung 5.13:	Einteilung des Betriebsbereichs der Lithium-Ionen-Zelle zur Auswertung der DVA in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7.	69
Abbildung 5.14:	Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7 zur zweiten Check-Up-Messung (CU2, $Q = 700$ Ah).	70
Abbildung 5.15:	Bereiche I bis IV in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7..	71
Abbildung 5.16:	Generierter dynamischer Referenzzyklus (DRZ) zur beschleunigten Alterung.	75
Abbildung 5.17:	Approximierter Referenzzyklus (ARZ) und statischer Referenzzyklus (SRZ) als Varianten des dynamischen Referenzzyklus (DRZ). Die Enden der Referenzzyklen sind mit Rauten markiert, um gleiche und unterschiedliche Zyklusdauern zu verdeutlichen.	75
Abbildung 5.18:	Faktorstufen der Testpunkte DRZ (1), ARZ (2), SRZ (2) und Versuchsablauf in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung unter Lastdynamiken am Zelltyp US18650VC7.	76
Abbildung 5.19:	Entwicklungen von $T(t)$ und $U(t)$ infolge der Referenzzyklen DRZ, ARZ und SRZ sowie einer anschließenden 30-minütigen Relaxationsphase. Die jeweiligen Enden der Referenzzyklen sind mit Rauten markiert. Zugrundeliegende Messungen am Zellkandidaten US18650VC7 während der ersten Zyklisierung.	77

Abbildung 5.20: Alterungseffekte ΔC und ΔR in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung unter Lastdynamiken am Zelltyp US18650VC7. Mit * gekennzeichnete Werte wurden mit abweichender Messtechnik (FuelCon; Vötsch VT4011) aufgenommen. Die Fehlerbalken zeigen die Streuung bei zwei getesteten Zellkandidaten.	78
Abbildung 5.21: Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung unter Lastdynamiken am Zelltyp US18650VC7.	79
Abbildung 5.22: Zyklen $ARZ_{var,I}$ (Erhöhung des Stressfaktors I in Entladerichtung, dementsprechende Verkürzung der Zyklusdauer) und $ARZ_{var,DOD}$ (Erhöhung des Stressfaktors ΔDOD , dementsprechende Verlängerung der Zyklusdauer) als Varianten des approximierten Referenzzyklus ARZ . Die jeweiligen Enden der Zyklen sind mit Rauten markiert.	82
Abbildung 5.23: Faktorstufen der Testpunkte $ARZ_{var,T}$ (1), $ARZ_{var,I}$ (1), $ARZ_{var,SOC}$ (1), $ARZ_{var,DOD}$ (2) und Versuchsablauf in der Versuchsreihe zur Gesamtmethodik am Zelltyp US18650VC7.	83
Abbildung 5.24: Alterungseffekte ΔC und ΔR in der Versuchsreihe zur Gesamtmethodik am Zelltyp US18650VC7.	84
Abbildung 5.25: Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur Gesamtmethodik am Zelltyp US18650VC7.	85
Abbildung 5.26: Faktorstufen der Testpunkte DRZ (1) und ARZ (2) und Versuchsablauf in der Versuchsreihe zur Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung am Zelltyp NCR18650B.	88
Abbildung 5.27: Messergebnisse der Alterungseffekte ΔC und ΔR in der Versuchsreihe zur Übertragbarkeit am Zelltyp NCR18650B, Ergebnisse am Zelltyp US18650VC7 als Referenz.	89
Abbildung 5.28: Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur Übertragbarkeit am Zelltyp NCR18650B.	90
Abbildung 5.29: Messergebnisse der DVA in der Versuchsreihe zur Übertragbarkeit am verwendeten Zelltyp im Realfahrzeug. Ergebnisse am Zelltyp NCR18650B als Initialzustand.	91
Abbildung 6.1: Empfohlenes Vorgehen zur experimentellen, beschleunigten Alterungscharakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen in der Fahrzeuganwendung. ...	96
Abbildung B.1: Herstellung von Halbzellen der Anode und Kathode zum Zelltyp US18650VC7.	xxxix
Abbildung B.2: Histogramme zu den Fahrdauern der Flottendaten. Daten mit einer Aufnahmedauer von weniger als 10 min werden exkludiert, um Aufnahmen ohne relevante Fahrbelastung (zum Beispiel Motorstart ohne Fahrtbeginn) auszuschließen.	xlii
Abbildung B.3: Kumulative Häufigkeit zu den Fahrdauern der Flottendaten. Daten mit einer Aufnahmedauer von weniger als 10 min werden exkludiert, um Aufnahmen ohne relevante Fahrbelastung (zum Beispiel Motorstart ohne Fahrtbeginn) auszuschließen.	xlii
Abbildung B.4: Zelltemperatur $T(t)$ während der Zyklusbelastung und einer anschließenden 30-minütigen Relaxationsphase. Die jeweiligen Enden der Zyklusvarianten sind mit Rauten markiert. Zugrundeliegende Messungen am Zellkandidaten US18650VC7 während der ersten Zyklisierung.	xliii

-
- Abbildung B.5: Zelltemperatur $T(t)$ während der Zyklusbelastung und einer anschließenden 30-minütigen Relaxationsphase. Die jeweiligen Enden der Zyklusvarianten sind mit Rauten markiert. Zugrundeliegende Messungen an den Zellkandidaten US18650VC7 und NCR18650B während der ersten Zyklisierung. xliv
- Abbildung B.6: Messergebnisse zur DVA in der Versuchsreihe zur Übertragbarkeit am Zelltyp NCR18650B. Dargestellt sind die DVA-Ergebnisse der Zellkandidaten mit starker Alterung unter den jeweils zwei, redundant belasteten Zellkandidaten. xliv

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1:	Garanziezusagen der Fahrzeughersteller zur Batterielebensdauer. Auszug aus [4].	1
Tabelle 3.1:	Literaturüberblick zur Alterungsrelevanz verschiedener Stressfaktoren bezüglich der Alterungseffekte ΔC und ΔR , in Abhängigkeit von Zellchemie und Wertebereich. Die Relevanz wird qualitativ mit „kein Einfluss“ (○), „geringer Einfluss“ (◐) oder „starker Einfluss“ (●) angegeben. Mit Anpassungen übernommen aus Gewalt et al. [46].	18
Tabelle 3.2:	Eingesetzte Zellformate, -kapazitäten [7, 167] und soweit bekannte -chemien [6, 168] in einer Auswahl von Elektrofahrzeugmodellen [4].	22
Tabelle 3.3:	Einteilung der Lademodi nach IEC 61851-1 mit vorgegebener Ladedauer für 20 kWh nach [6] und daraus ableitbaren maximalen Ladeströmen auf Zellebene.	26
Tabelle 3.4:	Alterungsarten und Wertebereiche der Stressfaktoren Temperatur T , Stromrate I , Ladezustand SOC beziehungsweise mittlerer Ladezustand \bar{SOC} und Lade-/Entladetiefe ΔDOD für den Zielmarkt Deutschland in den verschiedenen Betriebsmodi der Fahrzeuganwendung.	27
Tabelle 3.5:	Literaturüberblick zur beschleunigten Alterungscharakterisierung.	28
Tabelle 4.1:	Spezifikationen des Zelltyps US18650VC7 des Herstellers Sony (Murata) [193]. Angaben aus eigener Messung sind mit * gekennzeichnet.	39
Tabelle 4.2:	Spezifikationen des Zelltyps NCR18650B des Herstellers Panasonic [195].	39
Tabelle 5.1:	Zusammenfassende Evaluation der Versuchsreihe zur beschleunigten kalendarischen Alterung am Zelltyp US18650VC7.	57
Tabelle 5.2:	Zusammenfassung der SPA-Ergebnisse bezüglich der Plateaubildung in den gemessenen Zellspannungen. Nicht durchgeführte Check-Up-Messungen sind mit „—“ gekennzeichnet.	60
Tabelle 5.3:	Zusammenfassende Evaluation der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Ladebedingungen am Zelltyp US18650VC7.	63
Tabelle 5.4:	Zusammenfassende Evaluation der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung bei variierenden Entladebedingungen am Zelltyp US18650VC7.	72
Tabelle 5.5:	Verwendete Flottenversuche als Ausgangspunkt für die Generierung eines Referenzzyklus.	74
Tabelle 5.6:	Zusammenfassende Evaluation der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung unter Lastdynamiken am Zelltyp US18650VC7.	80
Tabelle 5.7:	Temperaturdifferenzen zwischen den Testpunkten $ARZ_{var,T}$, $ARZ_{var,I}$, $ARZ_{var,SOC}$ und $ARZ_{var,DOD}$ und dem Referenzszenario ARZ in der Versuchsreihe zur Gesamtmethodik.	83
Tabelle 5.8:	Zusammenfassende Evaluation der Versuchsreihe zur Gesamtmethodik am Zelltyp US18650VC7.	87

Tabelle A.1:	Prüfplan zur Aktivierungszyklisierung. Die Parameter U_{\max} , C_{nom} und I beziehen sich auf die Spezifikationen der Zelltypen (Tabellen 4.1 und 4.2). Die Messroutine wird bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C durchgeführt. xxxv	
Tabelle A.2:	Prüfplan zur Kapazitätsbestimmung. Die Parameter U_{\min} , U_{\max} und I beziehen sich auf die Spezifikationen der Zelltypen (Tabellen 4.1 und 4.2). Die Messroutine wird bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C durchgeführt. xxxv	
Tabelle A.3:	Prüfplan zur Widerstandsbestimmung. Der Parameter I bezieht sich auf die Spezifikationen (Tabellen 4.1 und 4.2) und OCV-Kennlinien der Zelltypen [193, 195]. Die Messroutine wird bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C durchgeführt. xxxvi	
Tabelle A.4:	Prüfplan zur DVA. Die Parameter U_{\min} , U_{\max} und I beziehen sich auf die Spezifikationen der Zelltypen (Tabellen 4.1 und 4.2). Die Messroutine wird bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C durchgeführt. xxxvi	
Tabelle A.5:	Prüfplan zur SPA. Die Parameter U_{\min} und I beziehen sich auf die Spezifikationen der Zelltypen (Tabellen 4.1 und 4.2). Die Messroutine wird bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen entsprechend dem Stressfaktor T im jeweiligen Testpunkt durchgeführt. xxxvi	
Tabelle A.6:	Testmatrix in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung und Entladebedingungen mit den Faktorstufen der Stressfaktoren Temperatur T , Stromrate I , mittlerer SOC $\varnothing\text{SOC}$ und Lade-/Entladetiefe ΔDOD in den 30 verschiedenen Testpunkten. Übernommen aus Gewalt et al. [46]. xxxvii	
Tabelle B.1:	Mittelwerte der initialen, charakteristischen Kapazitäten in den Datengruppen A, B und C.	xl
Tabelle B.2:	Absolute Standardabweichung der initialen, charakteristischen Kapazitäten in den Datengruppen A, B und C.	xl
Tabelle B.3:	Prozentuale Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten zwischen Versuchsbeginn ($t = 0$ d) und der dritten Check-Up-Messung ($t = 200$ d) im ersten Teilversuch.	xl
Tabelle B.4:	Prozentuale Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten zwischen Versuchsbeginn ($Q = 0$ Ah) und der dritten Check-Up-Messung ($Q = 78,4$ Ah). Nicht durchgeführte Check-Up-Messungen sind mit „–“ gekennzeichnet.	xli
Tabelle B.5:	Prozentuale, mittlere Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten zwischen Versuchsbeginn ($Q = 0$ Ah) und der zweiten Check-Up-Messung ($Q = 700$ Ah) in den Bereichen I, II, III und IV.	xli
Tabelle B.6:	Prozentuale Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten zwischen Versuchsbeginn ($Q = 0$ Ah) und der sechsten Check-Up-Messung ($Q = 900$ Ah) durch den dynamischen (DRZ), approximierten (ARZ) oder statischen Referenzzyklus (SRZ).	xlii
Tabelle B.7:	Prozentuale Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten zwischen Versuchsbeginn ($Q = 0$ Ah) und den Check-Up-Messungen bei $Q \approx 700$ Ah in den Testpunkten ARZ, $\text{ARZ}_{\text{var},T}$, $\text{ARZ}_{\text{var},I}$, $\text{ARZ}_{\text{var},\text{SOC}}$ und $\text{ARZ}_{\text{var},\text{DOD}}$. xliii	
Tabelle B.8:	Prozentuale Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten zwischen Versuchsbeginn ($Q = 0$ Ah) und der vierten Check-Up-Messung ($Q \approx 500$ Ah) in den Testpunkten DRZ und ARZ.	xliv

Literaturverzeichnis

- [1] A. Thielmann, C. Neef, C. Fenske und M. Wietschel, „Energiespeicher-Monitoring 2018: Lithium-Ionen Batterien für die Elektromobilität,“ Karlsruhe, 2018. Verfügbar: <http://publica.fraunhofer.de/dokumente/N-531115.html>.
- [2] H. Tschöke, P. Gutzmer und T. Pfund, *Elektrifizierung des Antriebsstrangs: Grundlagen - vom Mikro-Hybrid zum vollelektrischen Antrieb*, (ATZ/MTZ-Fachbuch), Berlin und Heidelberg, Springer Vieweg, 2019, ISBN: 978-3-662-60356-7. DOI: 10.1007/978-3-662-60356-7.
- [3] A. Thielmann, M. Wietschel, S. Funke, A. Grimm, T. Hettesheimer, S. Langkau, A. Loibl, C. Moll, C. Neef, P. Plötz, L. Sievers, L. T. Espinoza und J. Edler, „Batterien für Elektroautos: Faktencheck und Handlungsbedarf: Sind Batterien für Elektroautos der Schlüssel für eine nachhaltige Mobilität der Zukunft?,“ Karlsruhe, 2020. Verfügbar: <http://publica.fraunhofer.de/dokumente/N-574453.html>.
- [4] T. Harloff. „Diese Zusagen machen Hersteller bei E-Auto-Akkus,“ 2020. [Online]. Verfügbar: <https://www.auto-motor-und-sport.de/tech-zukunft/alternative-antriebe/diesegarantien-gewaehren-hersteller-bei-e-auto-akkus/> [aufgerufen am 16. 04. 2020].
- [5] A. Jossen und W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 1. Auflage, Neusäß, Ubooks Verlag, 2006, ISBN: 978-3939359111.
- [6] B. Scrosati, J. Garche und W. Tillmetz, *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*, (Woodhead Publishing series in energy), Cambridge, Woodhead Publishing, 2015, ISBN: 978-1-78242-377-5.
- [7] G. Pistoia und B. Liaw, *Behaviour of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles: Battery Health, Performance, Safety, and Cost*, (Green Energy and Technology), Cham, Springer, 2018, ISBN: 978-3-319-69950-9. DOI: 10.1007/978-3-319-69950-9.
- [8] A. Ahlswede. „Anzahl verkaufter Elektroautos in Europa in den Jahren 2018 und 2019 nach Modellen,“ 2020. [Online]. Verfügbar: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/431419/umfrage/anzahl-verkaufter-elektroautos-in-europa/> [aufgerufen am 16. 04. 2020].
- [9] T. Teslike. „Tesla Battery Survey,“ 2020. [Online]. Verfügbar: https://docs.google.com/spreadsheets/d/1c3m9wqlxPBo8ziDYVm5cHRzNCHZbtI_2vVhIXksX9Jc/edit#gid=657708069 [aufgerufen am 08. 01. 2020].
- [10] D. Myall, D. Ivanov, W. Larason, M. Nixon und H. Moller, „Accelerated Reported Battery Capacity Loss in 30 kWh Variants of the Nissan Leaf,“ *Preprints*, S. 2018030122, 2018, DOI: 10.20944/preprints201803.0122.v1. Verfügbar: <https://www.preprints.org/manuscript/201803.0122/v1> [aufgerufen am 15. 03. 2018].
- [11] S. M. Rezvanizani, Z. Liu, Y. Chen und J. Lee, „Review and recent advances in battery health monitoring and prognostics technologies for electric vehicle (EV) safety and mobility,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 256, S. 110–124, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.085.

- [12] S. F. Schuster, T. Bach, E. Fleder, J. Müller, M. Brand, G. Sextl und A. Jossen, „Nonlinear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 1, S. 44–53, 2015, DOI: 10.1016/j.est.2015.05.003.
- [13] A. Füßel, *Technische Potenzialanalyse der Elektromobilität: Stand der Technik, Forschungsausblick und Projektion auf das Jahr 2025*, (Research), 1. Auflage, Wiesbaden, Springer Vieweg, 2017, ISBN: 978-3-658-16695-3. DOI: 10.1007/978-3-658-16696-0.
- [14] G. Pistoia, *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*, Amsterdam, Elsevier, 2014, ISBN: 978-0-444-59513-3. DOI: 10.1016/C2011-0-09658-8.
- [15] E. Aronson, P. Ellsworth, J. Carlsmith und M. Gonzalez, *Methods of research in social psychology*, (McGraw-Hill international editions : psychology series), 2. Auflage, New York, McGraw-Hill, 1990, ISBN: 978-0070024663.
- [16] R. Korthauer, *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, Berlin und Heidelberg, Springer, 2018, ISBN: 978-3-662-53071-9. DOI: 10.1007/978-3-662-53071-9.
- [17] P. Keil, „Aging of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles,“ Dissertation, Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik, Technische Universität München, München, 2017. Verfügbar: <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn:nbn:de:bvb:91-diss-20170711-1355829-1-5>.
- [18] J. Wandt, „Operando Characterization of Fundamental Reaction Mechanisms and Degradation Processes in Lithium-Ion and Lithium-Oxygen Batteries,“ Dissertation, Fakultät für Chemie, Technische Universität München, München, 2017. Verfügbar: <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn:nbn:de:bvb:91-diss-20170721-1362596-1-5>.
- [19] S. Käbitz, „Untersuchung der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien mittels Elektroanalytik und elektrochemischer Impedanzspektroskopie,“ Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, RWTH Aachen, Aachen, 2016, DOI: 10.18154/RWTH-2016-12094.
- [20] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Berlin und Heidelberg, Springer Vieweg, 2013, ISBN: 978-3-642-30653-2. DOI: 10.1007/978-3-642-30653-2.
- [21] C. Julien, A. Mauger, A. Vijn und K. Zaghib, *Lithium Batteries: Science and Technology*, 1. Auflage, Cham, Springer International Publishing, 2016, ISBN: 978-3-319-19108-9. DOI: 10.1007/978-3-319-19108-9.
- [22] A. Funabiki, „Stage Transformation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds Caused by Electrochemical Lithium Intercalation,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, Rn. 7, S. 2443–2448, 1999, DOI: 10.1149/1.1391953.
- [23] K. G. Gallagher, D. W. Dees, A. N. Jansen, D. P. Abraham und S.-H. Kang, „A Volume Averaged Approach to the Numerical Modeling of Phase-Transition Intercalation Electrodes Presented for Li_xC_6 ,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159, Rn. 12, A2029–A2037, 2012, DOI: 10.1149/2.015301jes.
- [24] M. Heß und P. Novák, „Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 106, S. 149–158, 2013, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.056.

- [25] R. Yazami, A. Martinet und Y. Rynier, „Some thermodynamics and kinetics aspects of the graphite-lithium negative electrode for lithium-ion batteries,“ in *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells* (Nato Science Series II). Bd. 229, I. V. Barsukov, C. S. Johnson, J. E. Doninger und V. Z. Barsukov, Hrsg. Dordrecht: Springer, 2006, S. 245–258, ISBN: 978-1-4020-4812-8. DOI: 10.1007/1-4020-4812-2.
- [26] J. B. Goodenough und K.-S. Park, „The Li-ion rechargeable battery: a perspective,“ *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 135, Rn. 4, S. 1167–1176, 2013, DOI: 10.1021/ja3091438.
- [27] I. Bloom, A. N. Jansen, D. P. Abraham, J. Knuth, S. A. Jones, V. S. Battaglia und G. L. Henriksen, „Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells: 1. Technique and Application,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 139, Rn. 1-2, S. 295–303, 2004, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.07.021.
- [28] J. P. Schmidt, H. Y. Tran, J. Richter, E. Ivers-Tiffée und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Analysis and prediction of the open circuit potential of lithium-ion cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 239, S. 696–704, 2013, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.101.
- [29] C. Liu, Z. G. Neale und G. Cao, „Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries,“ *Materials Today*, Bd. 19, Rn. 2, S. 109–123, 2016, DOI: 10.1016/j.mattod.2015.10.009.
- [30] M. A. Roscher, O. Bohlen und J. Vetter, „OCV Hysteresis in Li-Ion Batteries including Two-Phase Transition Materials,“ *International Journal of Electrochemistry*, Bd. 2011, Rn. 9, S. 1–6, 2011, DOI: 10.4061/2011/984320.
- [31] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, C. Wimmer, T. Soczka-Guth und D. U. Sauer, „Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy: I. Experimental investigation,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Rn. 12, S. 5334–5341, 2011, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.102.
- [32] A. Barai, K. Uddin, W. D. Widanage, A. McGordon und P. Jennings, „A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells,“ *Scientific Reports*, Bd. 8, Rn. 1, S. 21, 2018, DOI: 10.1038/s41598-017-18424-5.
- [33] M. Baumann, „Methode zur Parameterbestimmung und -prädiktion von Lithium-Ionen-Traktionsbatterien,“ Dissertation, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2019.
- [34] A. Jossen, „Fundamentals of battery dynamics,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 154, Rn. 2, S. 530–538, 2006, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.041.
- [35] D.-I. Stroe, M. Swierczynski, S. K. Kar und R. Teodorescu, „Degradation Behavior of Lithium-Ion Batteries During Calendar Ageing – The Case of the Internal Resistance Increase,“ in *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2018, S. 517–525, DOI: 10.1109/TIA.2017.2756026.
- [36] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev und R. Staniewicz, „Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 97-98, S. 13–21, 2001, DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00722-4.
- [37] X. Zhang, J. Zhu und E. Sahraei, „Degradation of battery separators under charge-discharge cycles,“ *RSC Advances*, Bd. 7, Rn. 88, S. 56099–56107, 2017, DOI: 10.1039/c7ra11585g.

- [38] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev und R. J. Staniewicz, „Main aging mechanisms in Li ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 146, S. 90–96, 2005, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.172.
- [39] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard und D. Riu, „A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 241, S. 680–689, 2013, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.040.
- [40] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler und A. Hammouche, „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 147, S. 269–281, 2005, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [41] C. Guenther, B. Schott, W. Hennings, P. Waldowski und M. A. Danzer, „Model-based investigation of electric vehicle battery aging by means of vehicle-to-grid scenario simulations,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 239, S. 604–610, 2013, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.041.
- [42] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker und D. U. Sauer, „A holistic aging model for Li(NiMnCo)O₂ based 18650 lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 257, S. 325–334, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.012.
- [43] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce und D. A. Howey, „Degradation diagnostics for lithium ion cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 341, S. 373–386, 2017, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [44] C. Pastor-Fernández, T. F. Yu, W. D. Widanage und J. Marco, „Critical review of non-invasive diagnosis techniques for quantification of degradation modes in lithium-ion batteries,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 109, S. 138–159, 2019, DOI: 10.1016/j.rser.2019.03.060.
- [45] M. S. Lepiorz, „Betriebsbedingte Alterung von Lithium-Ionen Batterien in stationären und mobilen Anwendungen,“ Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Technische Universität München, München, 2015, ISBN: 978-3843926553.
- [46] T. Gewalt, A. Candussio, L. Wildfeuer, D. Lehmkuhl, A. Hahn und M. Lienkamp, „Accelerated Aging Characterization of Lithium-ion Cells: Using Sensitivity Analysis to Identify the Stress Factors Relevant to Cyclic Aging,“ *Batteries*, Bd. 6, Rn. 1, S. 6, 2020, DOI: 10.3390/batteries6010006.
- [47] J. Schmitt, A. Maheshwari, M. Heck, S. Lux und M. Vetter, „Impedance change and capacity fade of lithium nickel manganese cobalt oxide-based batteries during calendar aging,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 353, S. 183–194, 2017, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.090.
- [48] M. Ecker, N. Nieto, S. Käbitz, J. Schmalstieg, H. Blanke, A. Warnecke und D. U. Sauer, „Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 248, S. 839–851, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.143.
- [49] S. Paul, C. Diegelmann, H. Kabza und W. Tillmetz, „Analysis of ageing inhomogeneities in lithium-ion battery systems,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 239, S. 642–650, 2013, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.068.
- [50] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker und D. U. Sauer, „From accelerated aging tests to a lifetime prediction model: Analyzing lithium-ion batteries,“ in *2013 World Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27)*, Barcelona, 2013, S. 1–12, ISBN: 978-1-4799-3832-2. DOI: 10.1109/EVS.2013.6914753.

- [51] J. Münnix, „Einfluss von Stromstärke und Zyklentiefe auf graphitische Anoden,“ Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, RWTH Aachen, Aachen, 2017, DOI: 10.18154/RWTH-2017-01915.
- [52] A. Vu, L. K. Walker, J. Bareño, A. K. Burrell und I. Bloom, „Effects of cycling temperatures on the voltage fade phenomenon in $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ cathodes,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 280, S. 155–158, 2015, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.059.
- [53] D. Wong, B. Shrestha, D. A. Wetz und J. M. Heinzl, „Impact of high rate discharge on the aging of lithium nickel cobalt aluminum oxide batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 280, S. 363–372, 2015, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.110.
- [54] D. U. Sauer, G. Bopp, A. Jossen, J. Garche, M. Rothert und M. Wollny, „State-of-charge – What do we really speak about?,“ Kopenhagen, 1999. Verfügbar: https://www.researchgate.net/publication/287336237_State_of_charge_-_What_do_we_really_speak_about [aufgerufen am 28. 10. 2020].
- [55] G. Baure und M. Dubarry, „Synthetic vs. Real Driving Cycles: A Comparison of Electric Vehicle Battery Degradation,“ *Batteries*, Bd. 5, Rn. 2, S. 1–15, 2019, DOI: 10.3390/batteries5020042.
- [56] T. C. Bach, S. F. Schuster, E. Fleder, J. Müller, M. J. Brand, H. Lorrmann, A. Jossen und G. Sextl, „Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 5, S. 212–223, 2016, DOI: 10.1016/j.est.2016.01.003.
- [57] J. Cannarella und C. B. Arnold, „Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 245, S. 745–751, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.165.
- [58] F. Ebert, G. Sextl und M. Lienkamp, „Effect of a flexible battery module bracing on cell aging,“ in *2017 Twelfth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, Monte-Carlo, 2017, S. 1–5, ISBN: 978-1-5386-1692-5. DOI: 10.1109/EVER.2017.7935871.
- [59] V. Müller, R.-G. Scurtu, M. Memm, M. A. Danzer und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Study of the influence of mechanical pressure on the performance and aging of Lithium-ion battery cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 440, S. 227148, 2019, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227148.
- [60] P. Arora und R. E. White, „Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 145, Rn. 10, S. 3647–3667, 1998, DOI: 10.1149/1.1838857.
- [61] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua und M. Ouyang, „A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 226, S. 272–288, 2013, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.060.
- [62] M. Lewerenz, „Dissection and Quantitative Description of Aging of Lithium-Ion Batteries Using Non-Destructive Methods Validated by Post-Mortem-Analyses,“ Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, RWTH Aachen, Aachen, 2018, DOI: 10.18154/RWTH-2018-228663.

- [63] F. Herb, „Alterungsmechanismen in Lithium-Ionen-Batterien und PEM-Brennstoffzellen und deren Einfluss auf die Eigenschaften von daraus bestehenden Hybrid-Systemen,“ Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Ulm, Ulm, 2010, DOI: 10.18725/OPARU-1869.
- [64] V. Agubra und J. Fergus, „Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms,“ *Materials*, Bd. 6, S. 1310–1325, 2013, DOI: 10.3390/ma6041310. Verfügbar: <https://www.mdpi.com/1996-1944/6/4/1310/htm> [aufgerufen am 09. 06. 2017].
- [65] C. Schlasza, P. Ostertag, D. Chrenko und Kriesten, Reiner, Bouquain, David, „Review on the aging mechanisms in Li-ion batteries for electric vehicles based on the FMEA method,“ in *2014 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*, Dearborn, 2014, ISBN: 978-1-4799-2262-8. DOI: 10.1109/ITEC.2014.6861811.
- [66] D. Aurbach, „Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 89, Rn. 2, S. 206–218, 2000, DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00431-6.
- [67] G. E. Blomgren, „Electrolytes for advanced batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 81-82, S. 112–118, 1999, DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00188-3.
- [68] I. Bloom, B. Cole, J. Sohn, S. Jones, E. Polzin, V. Battaglia, G. Henriksen, C. Motloch, R. Richardson, T. Unkelhaeuser, D. Ingersoll und H. Case, „An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 101, Rn. 2, S. 238–247, 2001, DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00783-2.
- [69] M. Ecker, J. B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent und D. U. Sauer, „Analyzing Calendar Aging Data towards a Lifetime Prediction Model for Lithium-Ion Batteries,“ in *26th Electric Vehicle Symposium 2012*, 2012, S. 47–58.
- [70] V. A. Agubra und J. W. Fergus, „The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 268, S. 153–162, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.024.
- [71] J. Xu, R. D. Deshpande, J. Pan, Y.-T. Cheng und V. S. Battaglia, „Electrode Side Reactions, Capacity Loss and Mechanical Degradation in Lithium-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 162, Rn. 10, A2026–A2035, 2015, DOI: 10.1149/2.0291510jes.
- [72] S. H. Ng, C. Vix-Guterl, P. Bernardo, N. Tran, J. Ufheil, H. Buqa, J. Dentzer, R. Gadiou, M. E. Spahr, D. Goers und P. Novák, „Correlations between surface properties of graphite and the first cycle specific charge loss in lithium-ion batteries,“ *Carbon*, Bd. 47, Rn. 3, S. 705–712, 2009, DOI: 10.1016/j.carbon.2008.11.008.
- [73] D. Linden und T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, (McGraw-Hill handbooks), New York, McGraw-Hill, 2002, ISBN: 0071359788.
- [74] E. Peled, D. Golodnitsky, A. Ulus und V. Yufit, „Effect of carbon substrate on SEI composition and morphology,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 50, Rn. 2-3, S. 391–395, 2004, DOI: 10.1016/j.electacta.2004.01.130.
- [75] T. Gewalt, M. Lienkamp, D. Lehmkuhl und A. Hahn, „Accelerated Aging Characterization of Lithium-Ion Cells: Limitation of Arrhenius Dependency,“ in *2019 Fourteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, Monte-Carlo, 2019, S. 1–10, DOI: 10.1109/EVER.2019.8813534.

- [76] S. Grolleau, A. Delaille, H. Gualous, P. Gyan, R. Revel, J. Bernard, E. Redondo-Iglesias und J. Peter, „Calendar aging of commercial graphite/LiFePO₄ cell - Predicting capacity fade under time dependent storage conditions,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 255, S. 450–458, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.098.
- [77] A. Marongiu, M. Rocher und D. U. Sauer, „Influence of the vehicle-to-grid strategy on the aging behavior of lithium battery electric vehicles,“ *Applied Energy*, Bd. 137, S. 899–912, 2015, DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.06.063.
- [78] M. Petit, E. Prada und V. Sauvant-Moynot, „Development of an empirical aging model for Li-ion batteries and application to assess the impact of Vehicle-to-Grid strategies on battery lifetime,“ *Applied Energy*, Bd. 172, S. 398–407, 2016, DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.03.119.
- [79] K. Edström, T. Gustafsson und J. O. Thomas, „The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 50, Rn. 2-3, S. 397–403, 2004, DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.049.
- [80] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lopicque und S. Raël, „Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 245, S. 208–216, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.130.
- [81] M. Petzl und M. A. Danzer, „Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 254, S. 80–87, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.060.
- [82] Q. Liu, C. Du, B. Shen, P. Zuo, X. Cheng, Y. Ma, G. Yin und Y. Gao, „Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries,“ *RSC Advances*, Bd. 6, Rn. 91, S. 88683–88700, 2016, DOI: 10.1039/C6RA19482F.
- [83] T. Waldmann, B. Hogg und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 384, S. 107–124, 2018, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.063.
- [84] S. Ahmed, I. Bloom, A. N. Jansen, T. Tanim, E. J. Dufek, A. Pesaran, A. Burnham, R. B. Carlson, F. Dias, K. Hardy, M. Keyser, C. Kreuzer, A. Markel, A. Meintz, C. Michelbacher, M. Mohanpurkar, P. A. Nelson, D. C. Robertson, D. Scofield, M. Shirk, T. Stephens, R. Vijayagopal und J. Zhang, „Enabling fast charging – A battery technology gap assessment,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 367, S. 250–262, 2017, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.055.
- [85] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler und J. Zhang, „A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 254, S. 168–182, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.099.
- [86] B. K. Purushothaman und U. Landua, „Rapid Charging of Lithium-Ion Batteries Using Pulsed Currents: A Theoretical Analysis,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 153, Rn. 3, A533–A542, 2006, DOI: 10.1149/1.2161580.
- [87] P. Arora, M. Doyle und R. E. White, „Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, Rn. 10, S. 3543–3553, 1999, DOI: 10.1149/1.1392512.

- [88] B. Rieger, S. F. Schuster, S. V. Erhard, P. J. Osswald, A. Rheinfeld, C. Willmann und A. Jossen, „Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 8, S. 1–5, 2016, DOI: 10.1016/j.est.2016.09.002.
- [89] M. Lewerenz, G. Fuchs, L. Becker und D. U. Sauer, „Irreversible calendar aging and quantification of the reversible capacity loss caused by anode overhang,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 18, S. 149–159, 2018, DOI: 10.1016/j.est.2018.04.029.
- [90] R. Jung, „Degradation Mechanisms of High-Energy Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries,“ Dissertation, Lehrstuhl für Technische Elektrochemie, Technische Universität München, München, 2018. Verfügbar: <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn:nbn:de:bvb:91-diss-20181212-1455759-1-3> [aufgerufen am 06. 11. 2019].
- [91] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler und J. Garche, „Aging mechanisms of lithium cathode materials,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 127, Rn. 1-2, S. 58–64, 2004, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.034.
- [92] B. Stiaszny, J. C. Ziegler, E. E. Krauß, J. P. Schmidt und E. Ivers-Tiffée, „Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2/\text{graphite}$ lithium ion batteries. Part I: Cycle aging,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 251, S. 439–450, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.080.
- [93] P. Keil und A. Jossen, „Calendar Aging of NCA Lithium-Ion Batteries Investigated by Differential Voltage Analysis and Coulomb Tracking,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Rn. 1, A6066–A6074, 2016, DOI: 10.1149/2.0091701jes.
- [94] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 262, S. 129–135, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.
- [95] J. Wang, J. Purewal, P. Liu, J. Hicks-Garner, S. Soukiazian, E. Sherman, A. Sorenson, L. Vu, H. Tataria und M. Verbrugge, „Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel-cobalt-manganese oxide + spinel manganese oxide positives: Part 1, aging mechanisms and life estimation,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 269, S. 937–948, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.030.
- [96] V. Zinth, C. von Lüders, M. Hofmann, J. Hattendorff, I. Buchberger, S. Erhard, J. Rebelo-Kornmeier, A. Jossen und R. Gilles, „Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 271, S. 152–159, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.168.
- [97] T. Gewalt, C. Reiter, X. Lin, M. Baumann, T. Krahl, A. Hahn und M. Lienkamp, „Characterization and Concept Validation of Lithium-Ion Batteries in Automotive Applications by Load Spectrum Analysis,“ in *31st International Electric Vehicle Symposium and Exhibition, EVS 2018 and International Electric Vehicle Technology Conference 2018, EVTeC 2018*, Kobe, 2018, S. 1–7.
- [98] M. Dubarry, C. Truchot und B. Y. Liaw, „Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 219, S. 204–216, 2012, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.016.
- [99] A. Marongiu, N. Nlandi, Y. Rong und D. U. Sauer, „On-board capacity estimation of lithium iron phosphate batteries by means of half-cell curves,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 324, S. 158–169, 2016, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.041.

- [100] S. F. Schuster, M. J. Brand, C. Campestrini, M. Gleissenberger und A. Jossen, „Correlation between capacity and impedance of lithium-ion cells during calendar and cycle life,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 305, S. 191–199, 2016, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.096.
- [101] A. J. Warnecke, „Degradation Mechanisms in NMC-Based Lithium-Ion Batteries,“ Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, RWTH Aachen, Aachen, 2017, DOI: 10.18154/RWTH-2017-09646.
- [102] R.-A. Eichel, *Electrochemical Energy Storage: Next generation battery concepts*, (Topics in Current Chemistry Collections), Cham, Springer International Publishing, 2019, ISBN: 978-3-030-26128-3. DOI: 10.1007/978-3-030-26130-6.
- [103] K. Richter, T. Waldmann, M. Memm, M. Kasper und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Communication — Detection of Si Distribution in Si/C Composite Anodes by Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 165, Rn. 16, A3602–A3604, 2018, DOI: 10.1149/2.0071816jes.
- [104] J. J. Wu und W. R. Bennett, „Fundamental investigation of Si anode in Li-Ion cells,“ in *2012 IEEE Energytech*, Cleveland, 2012, ISBN: 978-1-4673-1835-8. DOI: 10.1109/EnergyTech.2012.6304667.
- [105] M. N. Obrovac und V. L. Chevrier, „Alloy negative electrodes for Li-ion batteries,“ *Chemical reviews*, Bd. 114, Rn. 23, S. 11444–11502, 2014, DOI: 10.1021/cr500207g.
- [106] E. Peled und S. Menkin, „Review — SEI: Past, Present and Future,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Rn. 7, A1703–A1719, 2017, DOI: 10.1149/2.1441707jes.
- [107] J. Sturm, A. Rheinfeld, I. Zilberman, F. B. Spingler, S. Kosch, F. Frie und A. Jossen, „Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 412, S. 204–223, 2019, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.043.
- [108] I. Zilberman, J. Sturm und A. Jossen, „Reversible self-discharge and calendar aging of 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 425, S. 217–226, 2019, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.109.
- [109] K. Richter, T. Waldmann, N. Paul, N. Jobst, R.-G. Scurtu, M. Hofmann, R. Gilles und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Low-Temperature Charging and Aging Mechanisms of Si/C Composite Anodes in Li-Ion Batteries: An Operando Neutron Scattering Study,“ *ChemSusChem*, Bd. 13, Rn. 3, S. 1–11, 2019, DOI: 10.1002/cssc.201903139. Verfügbar: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/cssc.201903139> [aufgerufen am 18. 11. 2019].
- [110] T. Cetinkaya, O. Cevher, U. Tocoglu, M. O. Guler und H. Akbulut, „Electrochemical Characterization of the Powder Silicon Anodes Reinforced with Graphite Using Planetary Ball Milling,“ *Acta Physica Polonica A*, Bd. 123, Rn. 2, S. 393–395, 2013, DOI: 10.12693/APhysPolA.123.393.
- [111] I. Zilberman, S. Ludwig und A. Jossen, „Cell-to-cell variation of calendar aging and reversible self-discharge in 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cells,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 26, S. 100900, 2019, DOI: 10.1016/j.est.2019.100900.
- [112] K. Kalaga, M.-T. F. Rodrigues, S. E. Trask, I. A. Shkrob und D. P. Abraham, „Calendar-life versus cycle-life aging of lithium-ion cells with silicon-graphite composite electrodes,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 280, S. 221–228, 2018, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.05.101.

- [113] A. L. Michan, G. Divitini, A. J. Pell, M. Leskes, C. Ducati und C. P. Grey, „Solid Electrolyte Interphase Growth and Capacity Loss in Silicon Electrodes,“ *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 138, Rn. 25, S. 7918–7931, 2016, DOI: 10.1021/jacs.6b02882.
- [114] W. M. Dose, M. J. Piernas-Muñoz, V. A. Maroni, S. E. Trask, I. Bloom und C. S. Johnson, „Capacity fade in high energy silicon-graphite electrodes for lithium-ion batteries,“ *Chemical communications (Cambridge, England)*, Bd. 54, Rn. 29, S. 3586–3589, 2018, DOI: 10.1039/c8cc00456k.
- [115] B. Philippe, R. Dedryvère, J. Allouche, F. Lindgren, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau und K. Edström, „Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy,“ *Chemistry of Materials*, Bd. 24, Rn. 6, S. 1107–1115, 2012, DOI: 10.1021/cm2034195.
- [116] X. Li, A. M. Colclasure, D. P. Finegan, D. Ren, Y. Shi, X. Feng, L. Cao, Y. Yang und K. Smith, „Degradation mechanisms of high capacity 18650 cells containing Si-graphite anode and nickel-rich NMC cathode,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 297, S. 1109–1120, 2019, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.194.
- [117] L.-S. L. Schramm, „Untersuchung siliciumhaltiger Anoden für die Anwendung in Hochenergie-Lithium-Ionen-Batterien,“ Dissertation, Fakultät für Lebenswissenschaften, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig, 2019, DOI: 10.24355/dbbs.084-201904050938-0.
- [118] B. Key, M. Morcrette, J.-M. Tarascon und C. P. Grey, „Pair distribution function analysis and solid state NMR studies of silicon electrodes for lithium ion batteries: understanding the (de)lithiation mechanisms,“ *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 133, Rn. 3, S. 503–512, 2011, DOI: 10.1021/ja108085d.
- [119] E. Radvanyi, W. Porcher, E. de Vito, A. Montani, S. Franger und S. Jouanneau Si Larbi, „Failure mechanisms of nano-silicon anodes upon cycling: an electrode porosity evolution model,“ *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Bd. 16, Rn. 32, S. 17142–17153, 2014, DOI: 10.1039/c4cp02324b.
- [120] T. Gewalt und M. Lienkamp, „A Systematic Method for Accelerated Aging Characterization of Lithium-Ion Cells in Automotive Applications,“ *Forschung im Ingenieurwesen/Engineering Research*, Bd. 83, Rn. 4, S. 831–841, 2019, DOI: 10.1007/s10010-019-00318-9.
- [121] A. Gismero, E. Schaltz und D.-I. Stroe, „Recursive State of Charge and State of Health Estimation Method for Lithium-Ion Batteries Based on Coulomb Counting and Open Circuit Voltage,“ *Energies*, Bd. 13, Rn. 7, S. 1811, 2020, DOI: 10.3390/en13071811. Verfügbar: <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/7/1811/htm> [aufgerufen am 12.03.2020].
- [122] F. A. Shah, S. Shahzad Sheikh, U. I. Mir und S. Owais Athar, „Battery Health Monitoring for Commercialized Electric Vehicle Batteries: Lithium-Ion,“ in *2019 International Conference on Power Generation Systems and Renewable Energy Technologies (PGS-RET)*, Istanbul, 2019, S. 1–6, ISBN: 978-1-7281-2301-1. DOI: 10.1109/PGSRET.2019.8882735.
- [123] P. Keil und A. Jossen, „Aging of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles: Impact of Regenerative Braking,“ *World Electric Vehicle Journal*, Bd. 7, Rn. 1, S. 41–51, 2015, DOI: 10.3390/wevj7010041. Verfügbar: <https://www.mdpi.com/2032-6653/7/1/41> [aufgerufen am 27.03.2015].

- [124] K. Takei, K. Kumai, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, N. Terada, T. Iwahori und T. Tanaka, „Cycle life estimation of lithium secondary battery by extrapolation method and accelerated aging test,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 97-98, S. 697–701, 2001, DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00646-2.
- [125] M. Ecker, J. B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent und D. U. Sauer, „Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 215, S. 248–257, 2012, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.012.
- [126] S. Grolleau, I. Baghdadi, P. Gyan, M. Ben-Marzouk und F. Duclaud, „Capacity fade of lithium-ion batteries upon mixed calendar/cycling aging protocol,“ *World Electric Vehicle Journal*, Bd. 8, Rn. 2, S. 339–349, 2016, DOI: 10.3390/wevj8020339.
- [127] W. Gu, Z. Sun, X. Wei und H. Dai, „A new method of accelerated life testing based on the Grey System Theory for a model-based lithium-ion battery life evaluation system,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 267, S. 366–379, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.103.
- [128] D.-I. Stroe, M. Swierczynski, S. Knudsen Kaer, E. Martinez Laserna und E. Sarasketa Zabala, „Accelerated Aging of Lithium-Ion Batteries based on Electric Vehicle Mission Profile,“ in *2017 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE)*, Cincinnati, 2017, S. 5631–5637, ISBN: 978-1-5090-2998-3. DOI: 10.1109/ECCE.2017.8096937.
- [129] M. Swierczynski, D.-I. Stroe, A.-I. Stan, R. Teodorescu und S. K. Kaer, „Lifetime Estimation of the Nanophosphate LiFePO_4/C Battery Chemistry Used in Fully Electric Vehicles,“ in *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2015, S. 3453–3461, DOI: 10.1109/TIA.2015.2405500.
- [130] I. Baghdadi, O. Briat, J.-Y. Delétage, P. Gyan und J.-M. Vinassa, „Lithium battery aging model based on Dakin’s degradation approach,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 325, S. 273–285, 2016, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.036.
- [131] J. de Hoog, J.-M. Timmermans, D. I. Stroe, M. Swierczynski, J. Jaguemont, S. Goutam, N. Omar, J. van Mierlo und P. van den Bossche, „Combined cycling and calendar capacity fade modeling of a Nickel-Manganese-Cobalt Oxide Cell with real-life profile validation,“ *Applied Energy*, Bd. 200, S. 47–61, 2017, DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.05.018.
- [132] D.-I. Stroe, M. Swierczynski, A.-I. Stan, R. Teodorescu und S. J. Andreasen, „Accelerated Lifetime Testing Methodology for Lifetime Estimation of Lithium-Ion Batteries Used in Augmented Wind Power Plants,“ in *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2014, S. 4006–4017, DOI: 10.1109/TIA.2014.2321028.
- [133] E. V. Thomas, I. Bloom, J. P. Christophersen und V. S. Battaglia, „Statistical methodology for predicting the life of lithium-ion cells via accelerated degradation testing,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 184, Rn. 1, S. 312–317, 2008, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.06.017.
- [134] J. Wang, P. Liu, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tatara, J. Musser und P. Finamore, „Cycle-life model for graphite- LiFePO_4 cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Rn. 8, S. 3492–3498, 2011, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.134.
- [135] L. Cai, J. Meng, D.-I. Stroe, G. Luo und R. Teodorescu, „An evolutionary framework for lithium-ion battery state of health estimation,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 412, S. 615–622, 2019, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.001.

- [136] L. Wildfeuer, M. Baumann und M. Lienkamp, „Concept for a hybrid semi-empirical and data-based model for state-of health monitoring and aging prediction of li-ion battery packs,“ AABC Europe, 2019, DOI: 10.13140/RG.2.2.29057.51043. Verfügbar: https://www.researchgate.net/publication/330765254_Concept_for_a_hybrid_semi-empirical_and_data-based_model_for_state-of-health_monitoring_and_aging_prediction_of_li-ion_battery_packs [aufgerufen am 28. 10. 2020].
- [137] W. A. Agyei, J. Park, S. Byun, Y. Roh, M. H. Ryou und Y. M. Lee, „Time-Effective Accelerated Cyclic Aging Analysis of Lithium–Ion Batteries,“ *ChemElectroChem*, Bd. 6, Rn. 14, S. 3714–3725, 2019, DOI: 10.1002/celec.201900748.
- [138] W. Diao, S. Saxena und M. Pecht, „Accelerated cycle life testing and capacity degradation modeling of LiCoO₂-graphite cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 435, S. 226830, 2019, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226830.
- [139] M. Dubarry und A. Devie, „Battery durability and reliability under electric utility grid operations: Representative usage aging and calendar aging,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 18, S. 185–195, 2018, DOI: 10.1016/j.est.2018.04.004.
- [140] T. Guan, P. Zuo, S. Sun, C. Du, L. Zhang, Y. Cui, L. Yang, Y. Gao, G. Yin und F. Wang, „Degradation mechanism of LiCoO₂/mesocarbon microbeads battery based on accelerated aging tests,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 268, S. 816–823, 2017, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.113.
- [141] S. Käbitz, J. B. Gerschler, M. Ecker, Y. Yurdagel, B. Emmermacher, D. André, T. Mitsch und D. U. Sauer, „Cycle and calendar life study of a graphite|LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 239, S. 572–583, 2013, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.045.
- [142] L. Su, J. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, Z. Li, Y. Song, T. Jin und Z. Ma, „Identifying main factors of capacity fading in lithium ion cells using orthogonal design of experiments,“ *Applied Energy*, Bd. 163, S. 201–210, 2016, DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.11.014.
- [143] Z. Liu, A. Ivanco und S. Onori, „Aging characterization and modeling of nickel-manganese-cobalt lithium-ion batteries for 48V mild hybrid electric vehicle applications,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 21, S. 519–527, 2019, DOI: 10.1016/j.est.2018.11.016.
- [144] N. Omar, B. Verbrugge, G. Mulder, P. van den Bossche, J. van Mierlo, M. Daowd, M. Dhaens und S. Pauwels, „Evaluation of performance characteristics of various lithium-ion batteries for use in BEV application,“ in *2010 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*, Lille, 2010, S. 1–6, ISBN: 978-1-4244-8219-1. DOI: 10.1109/VPPC.2010.5729083.
- [145] K. A. Severson, P. M. Attia, N. Jin, N. Perkins, B. Jiang, Z. Yang, M. H. Chen, M. Aykol, P. K. Herring, D. Fraggedakis, M. Z. Bazant, S. J. Harris, W. C. Chueh und R. D. Braatz, „Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation,“ *Nature Energy*, Bd. 334, S. 928, 2019, DOI: 10.1038/s41560-019-0356-8.
- [146] K. L. Gering, S. V. Sazhin, D. K. Jamison, C. J. Michelbacher, B. Y. Liaw, M. Dubarry und M. Cugnet, „Investigation of path dependence in commercial lithium-ion cells chosen for plug-in hybrid vehicle duty cycle protocols,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Rn. 7, S. 3395–3403, 2011, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.058.
- [147] Z. Ma, J. Jiang, W. Shi, W. Zhang und C. C. Mi, „Investigation of path dependence in commercial lithium-ion cells for pure electric bus applications: Aging mechanism identification,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 274, S. 29–40, 2015, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.006.

- [148] S. Sun, T. Guan, B. Shen, K. Leng, Y. Gao, X. Cheng und G. Yin, „Changes of Degradation Mechanisms of LiFePO₄/Graphite Batteries Cycled at Different Ambient Temperatures,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 237, S. 248–258, 2017, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.03.158.
- [149] Y. Gao, J. Jiang, C. Zhang, W. Zhang, Z. Ma und Y. Jiang, „Lithium-ion battery aging mechanisms and life model under different charging stresses,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 356, S. 103–114, 2017, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.084.
- [150] S. Barcellona und L. Piegari, „Effect of current on cycle aging of lithium ion batteries,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 29, S. 101310, 2020, DOI: 10.1016/j.est.2020.101310.
- [151] T. J. Barlow, S. Latham, I. S. McCrae, P. G. Boulter und H. Ward, *A reference book of driving cycles for use in the measurement of road vehicle emissions*, (Published project report), Version: 3, Wokingham, TRL Limited, 2009, ISBN: 9781846088162.
- [152] H. Neudorfer, A. Binder und N. Wicker, „Analyse von unterschiedlichen Fahrzyklen für den Einsatz von Elektrofahrzeugen,“ *e & i Elektrotechnik und Informationstechnik*, Bd. 123, Rn. 7-8, S. 352–360, 2006, DOI: 10.1007/s00502-006-0363-x.
- [153] F. Chang, „Improving the Partial Load Efficiency of Electric Powertrains by Silicon MOSFET Multilevel Inverters,“ Dissertation, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2019.
- [154] M. Uno und K. Tanaka, „Influence of High-Frequency Charge – Discharge Cycling Induced by Cell Voltage Equalizers on the Life Performance of Lithium-Ion Cells,“ in *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 2011, S. 1505–1515, DOI: 10.1109/TVT.2011.2127500.
- [155] M. Fleckenstein, O. Bohlen, M. A. Roscher und B. Bäker, „Current density and state of charge inhomogeneities in Li-ion battery cells with LiFePO₄ as cathode material due to temperature gradients,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Rn. 10, S. 4769–4778, 2011, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.043.
- [156] T. Grandjean, A. Barai, E. Hosseinzadeh, Y. Guo, A. McGordon und J. Marco, „Large format lithium ion pouch cell full thermal characterisation for improved electric vehicle thermal management,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 359, S. 215–225, 2017, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.016.
- [157] T. Waldmann und M. Wohlfahrt-Mehrens, „In-Operando Measurement of Temperature Gradients in Cylindrical Lithium-Ion Cells during High-Current Discharge,“ *ECS Electrochemistry Letters*, Bd. 4, Rn. 1, A1–A3, 2014, DOI: 10.1149/2.0031501eel.
- [158] M. Lewerenz und D. U. Sauer, „Evaluation of cyclic aging tests of prismatic automotive LiNiMnCoO₂-Graphite cells considering influence of homogeneity and anode overhang,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 18, S. 421–434, 2018, DOI: 10.1016/j.est.2018.06.003.
- [159] T. Kuhlenkasper und A. Handl, *Einführung in die statistische Auswertung von Experimenten: Theorie und Praxis mit R*, 1. Auflage, Wiesbaden, Springer Spektrum, 2019, ISBN: 978-3-662-59054-6. DOI: 10.1007/978-3-662-59054-6.
- [160] K. Siebertz, D. van Bebber und T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE)*, (VDI-Buch), 1. Auflage, Berlin und Heidelberg, Springer, 2010, ISBN: 978-3-642-05492-1. DOI: 10.1007/978-3-642-05493-8.
- [161] D. Selvamuthu und D. Das, *Introduction to Statistical Methods, Design of Experiments and Statistical Quality Control*, Singapore, Springer Singapore, 2018, ISBN: 978-981-13-1735-4. DOI: 10.1007/978-981-13-1736-1.

- [162] Y. Cui, C. Du, G. Yin, Y. Gao, L. Zhang, T. Guan, L. Yang und F. Wang, „Multi-stress factor model for cycle lifetime prediction of lithium ion batteries with shallow-depth discharge,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 279, S. 123–132, 2015, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.003.
- [163] J. C. Forman, S. J. Moura, J. L. Stein und H. K. Fathy, „Optimal Experimental Design for Modeling Battery Degradation,“ in *2012 5th Annual Dynamic Systems and Control Conference joint with the JSME 2012 11th Motion and Vibration Conference*, Fort Lauderdale, 2012, S. 1–10, DOI: 10.1115/DSCC2012-MOVIC2012-8751.
- [164] W. Prochazka, G. Pregartner und M. Cifrain, „Design-of-Experiment and Statistical Modeling of a Large Scale Aging Experiment for Two Popular Lithium Ion Cell Chemistries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 160, Rn. 8, A1039–A1051, 2013, DOI: 10.1149/2.003308jes.
- [165] P. Miller, „Automotive Lithium-Ion Batteries: State of the art and future developments in lithium-ion battery packs for passenger car applications,“ *Johnson Matthey Technology Review*, Bd. 59, Rn. 1, S. 4–13, 2015, DOI: 10.1595/205651315X685445.
- [166] J. Migenda, N. Lahdo, L. Wagner, R. Petri, J. Mähliß, P. Heiningen und W. Klebsch, „Batteriezellfertigung für die Elektromobilität in Deutschland,“ Frankfurt am Main Rep. 10158, 2019. Verfügbar: <https://shop.vde.com/de/vde-batteriezellfertigung-fuer-die-elektromobilitaet-in-deutschland> [aufgerufen am 12. 06. 2019].
- [167] K.-H. Hauer. „BEV Germany 2017: Übersicht aller Batteriefahrzeuge (BEV) auf dem deutschen Automarkt 2017,“ 2020. [Online]. Verfügbar: <http://www.xcellvision.com/aktuelles/downloads/> [aufgerufen am 21. 05. 2020].
- [168] D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S. F. Lux, F. Maglia, O. Paschos und B. Stiaszny, „Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective,“ *Journal of Materials Chemistry A*, Rn. 13, S. 6709–6732, 2015, DOI: 10.1039/c5ta00361j. Verfügbar: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ta/c5ta00361j#!divAbstract> [aufgerufen am 12. 05. 2017].
- [169] P. Burda, „Verfahren zur Entwicklung und Auslegung von Energiespeichersystemen für Elektrofahrzeuge,“ Dissertation, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2014, ISBN: 978-3843919715.
- [170] M. Kerler, „Eine Methode zur Bestimmung der optimalen Zellgröße für Elektrofahrzeuge,“ Dissertation, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2018, ISBN: 978-3-8439-3948-5. Verfügbar: <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn:nbn:de:bvb:91-diss-20190115-1437123-0-9>.
- [171] B. Ketterer, U. Karl und Möst, D., Ulrich, S., „Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotential in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen,“ Institut für Materialforschung - Angewandte Werkstoffphysik, Karlsruhe, 2009, DOI: 10.5445/IR/270081162. Verfügbar: <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/270081162> [aufgerufen am 03. 05. 2017].
- [172] F. Schüppel, M. Schlüter und J. Gacnik, „Design of battery electric vehicles in accordance with legal standards and manufacturers’ and customers’ requirements,“ in *Der Antrieb von morgen 2017*, 2017, S. 1–17, ISBN: 978-3-658-19223-5. DOI: 10.1007/978-3-658-19224-2.
- [173] J. Kim, J. Oh und H. Lee, „Review on battery thermal management system for electric vehicles,“ *Applied Thermal Engineering*, Bd. 149, S. 192–212, 2019, DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2018.12.020.

- [174] S. Wu, R. Xiong, H. Li, V. Nian und S. Ma, „The state of the art on preheating lithium-ion batteries in cold weather,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 27, S. 101059, 2020, DOI: 10.1016/j.est.2019.101059.
- [175] M. Steinsträter, J. Buberger und D. Trifonov. „Battery and Heating Data in Real Driving Cycles,“ 2020. DOI: 10.21227/6jr9-5235. Verfügbar: <https://dx.doi.org/10.21227/6jr9-5235>.
- [176] L. Fahrmeir, R. Künstler, I. Pigeot und G. Tutz, *Statistik: Der Weg zur Datenanalyse*, (Springer-Lehrbuch), 5., verbesserte Auflage, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004, ISBN: 978-3-540-21232-4. DOI: 10.1007/3-540-35037-3.
- [177] D. Zastrow, *Elektrotechnik: Ein Grundlagenlehrbuch*, (Viewegs Fachbücher der Technik), 15., vollständig überarbeitete Auflage, Wiesbaden, Vieweg+Teubner Verlag, 2004, ISBN: 978-3-322-92897-9. DOI: 10.1007/978-3-322-92897-9.
- [178] H. D. Baehr und S. Kabelac, *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*, (Springer-Lehrbuch), 14. Auflage, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, ISBN: 978-3-642-00556-5. DOI: 10.1007/978-3-642-00556-5.
- [179] C. Nobis und T. Kuhnimhof, „Mobilität in Deutschland — MiD Ergebnisbericht,“ Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, Bonn und Berlin, 2018. Verfügbar: <http://www.mobilitaet-in-deutschland.de>.
- [180] I. Frenzel, J. Jarass, S. Trommer und B. Lenz, „Erstnutzer von Elektrofahrzeugen in Deutschland: Nutzerprofile, Anschaffung, Fahrzeugnutzung,“ Berlin, 2015. Verfügbar: <https://elib.dlr.de/96491/> [aufgerufen am 30.01.2018].
- [181] C. Reiter, N. Wassiliadis, L. Wildfeuer, T. Wurster und M. Lienkamp, „Range Extension of Electric Vehicles through Improved Battery Capacity Utilization: Potentials, Risks and Strategies,“ in *2018 21st International Conference on Intelligent Transportation Systems (ITSC)*, Maui, 2018, S. 321–326, ISBN: 978-1-7281-0323-5. DOI: 10.1109/ITSC.2018.8569455.
- [182] P. Keil und A. Jossen, „Charging protocols for lithium-ion batteries and their impact on cycle life – An experimental study with different 18650 high-power cells,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 6, S. 125–141, 2016, DOI: 10.1016/j.est.2016.02.005.
- [183] M. Abdel Monem, K. Trad, N. Omar, O. Hegazy, P. van den Bossche und J. van Mierlo, „Influence analysis of static and dynamic fast-charging current profiles on ageing performance of commercial lithium-ion batteries,“ *Energy*, Bd. 120, S. 179–191, 2017, DOI: 10.1016/j.energy.2016.12.110.
- [184] S. S. Sebastian, B. Dong, T. Zerrin, P. A. Pena, A. S. Akhavi, Y. Li, C. S. Ozkan und M. Ozkan, „Adaptive fast charging methodology for commercial Li-ion batteries based on the internal resistance spectrum,“ *Energy Storage*, Bd. 2, Rn. 4, 2020, DOI: 10.1002/est2.141.
- [185] M. Fleckenstein, „Modellbasiertes Thermomanagement für Li-Ionen-Zellen in elektrischen Fahrzeuganwendungen,“ Dissertation, Fakultät Verkehrswissenschaften "Friedrich List", Technische Universität Dresden, Dresden, 2013, ISBN: 978-3843911665.
- [186] M. Safari und C. Delacourt, „Aging of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 158, Rn. 10, A1123, 2011, DOI: 10.1149/1.3614529.

- [187] C. Reiter, L. Wildfeuer, N. Wassiliadis, T. Krahl, J. Dirnecker und M. Lienkamp, „A Holistic Approach for Simulation and Evaluation of Electrical and Thermal Loads in Lithium-Ion Battery Systems,“ in *2019 Fourteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, Monte-Carlo, 2019, S. 1–17, DOI: 10.1109/EVER.2019.8813640.
- [188] Statista. „Monatliche Durchschnittstemperatur in Deutschland von Dezember 2016 bis Dezember 2017,“ 2018. [Online]. Verfügbar: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/5564/umfrage/monatliche-durchschnittstemperatur-in-deutschland/> [aufgerufen am 22. 01. 2018].
- [189] P. M. Attia, A. Grover, N. Jin, K. A. Severson, T. M. Markov, Y.-H. Liao, M. H. Chen, B. Cheong, N. Perkins, Z. Yang, P. K. Herring, M. Aykol, S. J. Harris, R. D. Braatz, S. Ermon und W. C. Chueh, „Closed-loop optimization of fast-charging protocols for batteries with machine learning,“ *Nature*, Bd. 578, S. 397–402, 2020, DOI: 10.1038/s41586-020-1994-5.
- [190] A. Barré, F. Suard, M. Gérard, M. Montaru und D. Riu, „Statistical analysis for understanding and predicting battery degradations in real-life electric vehicle use,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 245, S. 846–856, 2014, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.07.052.
- [191] F. Hust, „Physico-Chemically Motivated Parametrization and Modelling of Real-Time Lithium-Ion Battery Models: a Case Study on the Tesla Model S Battery,“ Dissertation, Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe, RWTH Aachen, Aachen, 2018, DOI: 10.18154/RWTH-2019-00249.
- [192] J. Keil und A. Jossen, „Electrochemical Modeling of Linear and Nonlinear Aging of Lithium-Ion Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 167, S. 110535, 2020, DOI: 10.1149/1945-7111/aba44f.
- [193] Sony Energy Devices Corporation. „Lithium Ion Rechargeable Battery Technical Information: US18650VC7,“ [Online]. Verfügbar: https://www.imrbatteries.com/content/sony_us18650vc7.pdf.
- [194] M. Uitz, M. Sternad, S. Breuer, C. Täubert, T. Traußnig, V. Hennige, I. Hanzu und M. Wilkening, „Aging of Tesla’s 18650 Lithium-Ion Cells: Correlating Solid-Electrolyte-Interphase Evolution with Fading in Capacity and Power,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Rn. 14, A3503–A3510, 2017, DOI: 10.1149/2.0171714jes.
- [195] Panasonic Industrial Devices Sales Europe. „Data Sheet NCR-18650B,“ 2020. [Online]. Verfügbar: https://www.imrbatteries.com/content/panasonic_ncr18650b-2.pdf [aufgerufen am 31. 07. 2020].
- [196] J. P. Schmidt, „Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen,“ Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Karlsruhe Institut für Technologie, Karlsruhe, 2013, DOI: 10.5445/KSP/1000036622.
- [197] H.-G. Schweiger, O. Obeidi, O. Komesker, A. Raschke, M. Schiemann, C. Zehner, M. Gehnen, M. Keller und P. Birke, „Comparison of several methods for determining the internal resistance of lithium ion cells,“ *Sensors*, Bd. 10, Rn. 6, 2010, DOI: 10.3390/s100605604. Verfügbar: <https://www.mdpi.com/1424-8220/10/6/5604> [aufgerufen am 03. 06. 2010].
- [198] I. Bloom, J. Christophersen und K. Gering, „Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells: 2. Applications,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 139, Rn. 1-2, S. 304–313, 2005, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.07.022.

- [199] V. G. Khomenko, V. Z. Barsukov, J. E. Doninger und I. V. Barsukov, „Lithium-ion batteries based on carbon-silicon-graphite composite anodes,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 165, Rn. 2, S. 598–608, 2007, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.059.
- [200] M. Baumann, L. Wildfeuer, S. Rohr und M. Lienkamp, „Parameter variations within Li-Ion battery packs – Theoretical investigations and experimental quantification,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 18, S. 295–307, 2018, DOI: 10.1016/j.est.2018.04.031.
- [201] K. Rumpf, M. Naumann und A. Jossen, „Experimental investigation of parametric cell-to-cell variation and correlation based on 1100 commercial lithium-ion cells,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 14, S. 224–243, 2017, DOI: 10.1016/j.est.2017.09.010.
- [202] R. Bednorz und T. Gewalt, „Investigation of the Effects of Charging Processes on Lithium-Ion Cells with SiC Anodes at Low Temperatures,“ *Batteries*, Bd. 6, Rn. 2, S. 34, 2020, DOI: 10.3390/batteries6020034.
- [203] C. von Lüders, J. Keil, M. Webersberger und A. Jossen, „Modeling of lithium plating and lithium stripping in lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 414, S. 41–47, 2019, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.084.
- [204] X.-G. Yang, S. Ge, T. Liu, Y. Leng und C.-Y. Wang, „A look into the voltage plateau signal for detection and quantification of lithium plating in lithium-ion cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 395, S. 251–261, 2018, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.05.073.
- [205] M. Lewerenz, J. Münnix, J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Knips und D. U. Sauer, „Systematic aging of commercial LiFePO₄|Graphite cylindrical cells including a theory explaining rise of capacity during aging,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 345, S. 254–263, 2017, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.133.
- [206] I. Belharouak, G. M. Koenig, T. Tan, H. Yumoto, N. Ota und K. Amine, „Performance Degradation and Gassing of Li₄Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄ Lithium-Ion Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159, Rn. 8, A1165–A1170, 2012, DOI: 10.1149/2.013208jes.
- [207] M. Metzger, B. Strehle, S. Solchenbach und H. A. Gasteiger, „Origin of H₂ Evolution in LIBs: H₂O Reduction vs. Electrolyte Oxidation,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Rn. 5, A798–A809, 2016, DOI: 10.1149/2.1151605jes.
- [208] P. Keil, S. F. Schuster, J. Wilhelm, J. Travi, A. Hauser, R. C. Karl und A. Jossen, „Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries: I. Impact of the Graphite Anode on Capacity Fade,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Rn. 9, A1872–A1880, 2016, DOI: 10.1149/2.0411609jes.
- [209] S. Schindler, M. Bauer, M. Petzl und M. A. Danzer, „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*, Bd. 304, S. 170–180, 2016, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.044.
- [210] L. Somerville, J. Bareño, S. Trask, P. Jennings, A. McGordon, C. Lyness und I. Bloom, „The effect of charging rate on the graphite electrode of commercial lithium-ion cells: A post-mortem study,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 335, S. 189–196, 2016, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.002.
- [211] H. Zhao, L. Wang, Z. Chen und X. He, „Challenges of Fast Charging for Electric Vehicles and the Role of Red Phosphorous as Anode Material: Review,“ *Energies*, Bd. 12, Rn. 20, S. 3897, 2019, DOI: 10.3390/en12203897. Verfügbar: <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/20/3897> [aufgerufen am 15. 10. 2019].

- [212] R. Mathieu, I. Baghdadi, O. Briat, P. Gyan und J.-M. Vinassa, „D-optimal design of experiments applied to lithium battery for ageing model calibration,“ *Energy*, Bd. 141, S. 2108–2119, 2017, DOI: 10.1016/j.energy.2017.11.130.
- [213] T. Koch, *Diesel - eine sachliche Bewertung der aktuellen Debatte: Technische Aspekte und Potenziale zur Emissionsreduzierung*, (essentials), 1. Auflage, Wiesbaden, Springer Vieweg, 2018, ISBN: 978-3-658-22211-6. DOI: 10.1007/978-3-658-22211-6.
- [214] J. Liebl, Hrsg. „*Der Antrieb von morgen 2017: Hybride und elektrische Antriebssysteme 11. Internationale MTZ-Fachtagung Zukunftsantriebe*,“ Proceedings. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2017. ISBN: 978-3-658-19224-2. DOI: 10.1007/978-3-658-19224-2.
- [215] M. Wittmann, J. Lohrer, J. Betz, B. Jäger, M. Kugler, M. Klöppel, A. Waclaw, M. Hann und M. Lienkamp, „A Holistic Framework for Acquisition, Processing and Evaluation of Vehicle Fleet Test Data,“ in *2017 IEEE 20th International Conference on Intelligent Transportation Systems (ITSC)*, Yokohama, 2017, S. 2365–2371, ISBN: 978-1-5386-1526-3. DOI: 10.1109/ITSC.2017.8317637.
- [216] W. Christl, B. Jäger, M. Hann, J. Betz und C. Frank, „Schlussbericht für das BMWi-Förderprojekt IKT für Elektromobilität II : Teilvorhaben der Handwerkskammer für München und Oberbayern (HWK) : VEM, Virtuelle Elektromobilität im Taxi- und Gewerbeverkehr München: Einsatz von Fahrzeugen mit elektrischem Antriebsstrang im Fuhrpark von Handwerksorganisationen,“ München, 2016, DOI: 10.2314/GBV:872639819. Verfügbar: <https://www.tib.eu/en/search/id/TIBKAT%3A872639819/>.
- [217] M. B. Ott, „Evaluation von emissionsoptimaler Mobilität im ländlichen Raum,“ Dissertation, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2018. Verfügbar: <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn:nbn:de:bvb:91-diss-20180110-1370704-1-7>.
- [218] C. Reiter, J. Dirnecker und M. Lienkamp, „Efficient Simulation of Thermal Management Systems for BEV,“ in *2019 Fourteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, Monte-Carlo, 2019, S. 1–8, ISBN: 978-1-7281-3703-2. DOI: 10.1109/EVER.2019.8813683.
- [219] C. Reiter. „*sim_VTMS*,“ 2019. Verfügbar: https://github.com/TUMFTM/sim_VTMS.
- [220] S. Kalt, J. Erhard, B. Danquah und M. Lienkamp, „Electric Machine Design Tool for Permanent Magnet Synchronous Machines,“ in *2019 Fourteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, Monte-Carlo, 2019, S. 1–7, DOI: 10.1109/EVER.2019.8813601.
- [221] M. Dilaver, „Entwicklung eines Fahrzyklus zur beschleunigten Alterungscharakterisierung von Lithium-Ionen Traktionsbatterien,“ Masterarbeit, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2018.
- [222] M. Fries, A. Baum, M. Wittmann und M. Lienkamp, „Derivation of a real-life driving cycle from fleet testing data with the Markov-Chain-Monte-Carlo Method,“ in *2018 21st International Conference on Intelligent Transportation Systems (ITSC)*, Maui, 2018, S. 2550–2555, ISBN: 978-1-7281-0323-5. DOI: 10.1109/ITSC.2018.8569547. Verfügbar: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8569547> [aufgerufen am 10. 12. 2018].
- [223] K.-H. Waldmann und U. M. Stocker, *Stochastische Modelle: Eine anwendungsorientierte Einführung*, (EMILA-stat), 1. Auflage, Berlin und Heidelberg, Springer, 2004, ISBN: 978-3-642-17058-4. DOI: 10.1007/978-3-642-17058-4.

- [224] E. Schaltz, D.-I. Stroe, K. Norregaard, L. S. Kofod und A. Christensen, „Incremental Capacity Analysis for Electric Vehicle Battery State-of-Health Estimation,“ in *2019 Fourteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, Monte-Carlo, 2019, S. 1–6, DOI: 10.1109/EVER.2019.8813678.
- [225] L. Wildfeuer, N. Wassiliadis, C. Reiter, M. Baumann und M. Lienkamp, „Experimental Characterization of Li-Ion Battery Resistance at the Cell, Module and Pack Level,“ in *2019 Fourteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, Monte-Carlo, 2019, S. 1–12, DOI: 10.1109/EVER.2019.8813578.

Vorveröffentlichungsliste

Während der Anfertigung dieser Dissertation entstanden Veröffentlichungen und Studienarbeiten, in denen Teilaspekte dieser Arbeit vorgestellt wurden.

Zeitschriften; Scopus/Web of Science gelistet (peer-reviewed)

- [46] T. Gewalt, A. Candussio, L. Wildfeuer, D. Lehmkuhl, A. Hahn und M. Lienkamp, „Accelerated Aging Characterization of Lithium-ion Cells: Using Sensitivity Analysis to Identify the Stress Factors Relevant to Cyclic Aging,“ *Batteries*, Bd. 6, Rn. 1, S. 6, 2020, DOI: 10.3390/batteries6010006.
- [120] T. Gewalt und M. Lienkamp, „A Systematic Method for Accelerated Aging Characterization of Lithium-Ion Cells in Automotive Applications,“ *Forschung im Ingenieurwesen/Engineering Research*, Bd. 83, Rn. 4, S. 831–841, 2019, DOI: 10.1007/s10010-019-00318-9.
- [202] R. Bednorz und T. Gewalt, „Investigation of the Effects of Charging Processes on Lithium-Ion Cells with SiC Anodes at Low Temperatures,“ *Batteries*, Bd. 6, Rn. 2, S. 34, 2020, DOI: 10.3390/batteries6020034.

Konferenzen, Magazine, etc.; Scopus/Web of Science gelistet (peer-reviewed)

- [75] T. Gewalt, M. Lienkamp, D. Lehmkuhl und A. Hahn, „Accelerated Aging Characterization of Lithium-Ion Cells: Limitation of Arrhenius Dependency,“ in *2019 Fourteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, Monte-Carlo, 2019, S. 1–10, DOI: 10.1109/EVER.2019.8813534.
- [97] T. Gewalt, C. Reiter, X. Lin, M. Baumann, T. Krahl, A. Hahn und M. Lienkamp, „Characterization and Concept Validation of Lithium-Ion Batteries in Automotive Applications by Load Spectrum Analysis,“ in *31st International Electric Vehicle Symposium and Exhibition, EVS 2018 and International Electric Vehicle Technology Conference 2018, EVTeC 2018*, Kobe, 2018, S. 1–7.

Zeitschriften, Konferenzen, Magazine, Berichte, Konferenzvorträge und -poster, etc.; nicht Scopus/Web of Science gelistet

T. Gewalt, A. Hahn und M. Lienkamp, „Accelerated Aging Characterization of Lithium-Ion Cells in Automotive Applications: Development of an Appropriate Reference Cycle,“ in *Advanced Battery Power (Kraftwerk Batterie)*, Aachen, 2019.

Betreute Studienarbeiten

Folgende studentische Arbeiten entstanden im Rahmen der Dissertation unter der inhaltlichen, fachlichen und wissenschaftlichen Betreuung sowie unter maßgeblicher Anleitung des Autors. Im Folgenden sind die für diese Dissertation relevanten und in Bezug stehenden Bachelor-, Semester- und Masterarbeiten aufgeführt. Vielen Dank geht hier an die Bearbeiter für die umfangreiche Unterstützung im Rahmen dieses Forschungsprojekts.

[221] M. Dilaver, „Entwicklung eines Fahrzyklus zur beschleunigten Alterungscharakterisierung von Lithium-Ionen Traktionsbatterien,“ Masterarbeit, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2018.

R. Bednorz, „Alterungsmechanismen von Lithium-Ionen-Zellen während des Ladevorgangs: Experimentelle Untersuchung und Analyse,“ Masterarbeit, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2019.

T. Behler, „Ladung der Fahrzeugtraktionsbatterien in der Praxis: Einflussfaktoren auf die Alterung,“ Forschungspraktikum, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2017.

A. Candussio, „Planung, Durchführung und Auswertung von Sensitivitätsanalysen für Alterungsuntersuchungen an Lithium-Ionen-Zellen,“ Semesterarbeit, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2018.

M. Faika, „Alterung von Lithium-Ionen-Zellen in Extrembereichen,“ Bachelorarbeit, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2018.

M. Kobinger, „Analyse und Modellierung von Parameterstreuungen in Batteriepacks,“ Semesterarbeit, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2018.

Y. Köker, „Alterung von Lithium-Ionen Traktionsbatterien: Modellbildung und Analyse,“ Masterarbeit, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2019.

Y. Meral, „Analyse, Modellierung und Evaluation der Wirkungsgradketten von elektrischen und konventionellen Antriebssträngen,“ Bachelorarbeit, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2019.

M. Vogelmeier, „Analyse, Entwicklung und Implementierung von Algorithmen zur Modellbildung bei Alterungsuntersuchungen an Lithium-Ionen-Zellen,“ Semesterarbeit, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2018.

K. Waldher, „Entwicklung eines Verfahrens zur Parametrierung und Evaluierung von Lithium-Ionen-Alterungsmodellen,“ Semesterarbeit, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2019.

F. Wehnl, „Evaluation von Alterungsmechanismen für Lithium-Ionen Traktionsbatterien,“ Semesterarbeit, Lehrstuhl für Fahrzeugtechnik, Technische Universität München, München, 2017.

Anhang

A	Prüfpläne und Testmatrizen	xxxv
A.1	Prüfplan zur Aktivierungszyklisierung	xxxv
A.2	Prüfplan zur Kapazitätsbestimmung	xxxv
A.3	Prüfplan zur Widerstandsbestimmung	xxxvi
A.4	Prüfplan zur Differentiellen Spannungsanalyse	xxxvi
A.5	Prüfplan zur Stripping-Potential-Analyse	xxxvi
A.6	Testmatrix in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung und Entladebedingungen	xxxvii
B	Experimentelle Ergebnisse	xxxix
B.1	Herstellung von Halbzellen	xxxix
B.2	Initiale Streuungscharakterisierung zur Differentiellen Spannungsanalyse	xl
B.3	Beschleunigte kalendarische Alterung	xl
B.4	Beschleunigte zyklische Alterung bei variierenden Ladebedingungen	xli
B.5	Beschleunigte zyklische Alterung bei variierenden Entladebedingungen	xli
B.6	Beschleunigte zyklische Alterung unter Lastdynamiken	xlii
B.7	Gesamtmethodik zur beschleunigten Alterung	xliii
B.8	Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung	xliv

A Prüfpläne und Testmatrizen

A.1 Prüfplan zur Aktivierungszyklisierung

Tabelle A.1: Prüfplan zur Aktivierungszyklisierung. Die Parameter U_{\max} , C_{nom} und I beziehen sich auf die Spezifikationen der Zelltypen (Tabellen 4.1 und 4.2). Die Messroutine wird bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C durchgeführt.

Schritt	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium
1	Pause		$t > 120 \text{ min}$
2	Laden	$U = U_{\max}, I = 0,5 \text{ A/Ah}$	$ I < 0,1 \text{ A/Ah}$
3	Pause		$t > 10 \text{ min}$
4	Entladen	$I = -1,0 \text{ A/Ah}$	$ Q > 0,25 \cdot C_{\text{nom}}$
5	Pause		$t > 10 \text{ min}$
Start Programmschleife			
6	Entladen	$I = -1,0 \text{ A/Ah}$	$ Q > 0,50 \cdot C_{\text{nom}}$
7	Pause		$t > 10 \text{ min}$
8	Laden	$I = 0,5 \text{ A/Ah}$	$ Q > 0,50 \cdot C_{\text{nom}}$
9	Pause		$t > 10 \text{ min}$
Ende Programmschleife, nach zehn Wiederholungen			
10	Pause		$t > 10 \text{ min}$

A.2 Prüfplan zur Kapazitätsbestimmung

Tabelle A.2: Prüfplan zur Kapazitätsbestimmung. Die Parameter U_{\min} , U_{\max} und I beziehen sich auf die Spezifikationen der Zelltypen (Tabellen 4.1 und 4.2). Die Messroutine wird bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C durchgeführt.

Schritt	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium
1	Pause		$t > 180 \text{ min}$
Start Programmschleife			
2	Laden	$U = U_{\max}, I = 0,33 \text{ A/Ah}$	$ I < 0,04 \text{ A/Ah}$
3	Pause		$t > 30 \text{ min}$
4	Entladen	$U = U_{\min}, I = -0,33 \text{ A/Ah}$	$ I < 0,05 \text{ A/Ah}$
5	Pause		$t > 30 \text{ min}$
Ende Programmschleife, nach zwei Wiederholungen			
6	Pause		$t > 30 \text{ min}$

A.3 Prüfplan zur Widerstandsbestimmung

Tabelle A.3: Prüfplan zur Widerstandsbestimmung. Der Parameter I bezieht sich auf die Spezifikationen (Tabellen 4.1 und 4.2) und OCV-Kennlinien der Zelltypen [193, 195]. Die Messroutine wird bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C durchgeführt.

Schritt	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium
1	Pause		$t > 10 \text{ min}$
2	Laden	$U = U_{50\%-\text{SOC}}, I = 0,5 \text{ A/Ah}$	$ I < 0,1 \text{ A/Ah}$
3	Pause		$t > 5 \text{ min}$
4	Entladen	$I = -0,5 \text{ A}$	$t > 250 \text{ s}$
5	Entladen	$I = -3,5 \text{ A}$	$t > 10 \text{ s}$
6	Pause		$t > 10 \text{ min}$

A.4 Prüfplan zur Differentiellen Spannungsanalyse

Tabelle A.4: Prüfplan zur DVA. Die Parameter U_{\min} , U_{\max} und I beziehen sich auf die Spezifikationen der Zelltypen (Tabellen 4.1 und 4.2). Die Messroutine wird bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C durchgeführt.

Schritt	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium
1	Pause		$t > 120 \text{ min}$
2	Entladen	$U = U_{\min}, I = -0,5 \text{ A/Ah}$	$ I < 0,05 \text{ A/Ah}$
3	Pause		$t > 60 \text{ min}$
4	Laden	$U = U_{\max}, I = 0,05 \text{ A/Ah}$	$ I < 0,04 \text{ A/Ah}$
5	Pause		$t > 30 \text{ min}$
6	Entladen	$U = U_{\min}, I = -0,05 \text{ A/Ah}$	$ I < 0,04 \text{ A/Ah}$
7	Pause		$t > 10 \text{ min}$

A.5 Prüfplan zur Stripping-Potential-Analyse

Tabelle A.5: Prüfplan zur SPA. Die Parameter U_{\min} und I beziehen sich auf die Spezifikationen der Zelltypen (Tabellen 4.1 und 4.2). Die Messroutine wird bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen entsprechend dem Stressfaktor T im jeweiligen Testpunkt durchgeführt.

Schritt	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium
1	Entladen	$U = U_{\min}, I = -0,04 \text{ A/Ah}$	$ I < 0,03 \text{ A/Ah}$
2	Pause		$t > 60 \text{ min}$

A.6 Testmatrix in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung und Entladebedingungen

Tabelle A.6: Testmatrix in der Versuchsreihe zur beschleunigten zyklischen Alterung und Entladebedingungen mit den Faktorstufen der Stressfaktoren Temperatur T , Stromrate I , mittlerer SOC $\varnothing SOC$ und Lade-/Entladetiefe ΔDOD in den 30 verschiedenen Testpunkten. Übernommen aus Gewalt et al. [46].

Testpunkt	T	I	$\varnothing SOC$	ΔDOD
1	25 °C	-2,0 A/Ah	60 %	75 %
2	45 °C	-0,5 A/Ah	60 %	75 %
3	35 °C	-2,0 A/Ah	70 %	50 %
4	25 °C	-2,0 A/Ah	80 %	10 %
5	25 °C	-0,5 A/Ah	65 %	60 %
6	45 °C	-2,0 A/Ah	35 %	60 %
7	45 °C	-0,5 A/Ah	40 %	75 %
8	45 °C	-2,0 A/Ah	65 %	60 %
9	25 °C	-2,0 A/Ah	20 %	10 %
10	25 °C	-0,5 A/Ah	20 %	10 %
11	25 °C	-2,0 A/Ah	35 %	60 %
12	25 °C	-1,0 A/Ah	50 %	100 %
13	45 °C	-2,0 A/Ah	80 %	10 %
14	35 °C	-0,5 A/Ah	50 %	35 %
15	25 °C	-0,5 A/Ah	80 %	10 %
16	45 °C	-0,5 A/Ah	20 %	10 %
17	45 °C	-1,0 A/Ah	50 %	20 %
18	45 °C	-0,5 A/Ah	80 %	10 %
19	35 °C	-1,0 A/Ah	80 %	25 %
20	25 °C	-2,0 A/Ah	35 %	60 %
21	45 °C	-2,0 A/Ah	80 %	10 %
22	45 °C	-2,0 A/Ah	20 %	10 %
23	45 °C	-2,0 A/Ah	20 %	10 %
24	35 °C	-1,0 A/Ah	20 %	25 %
25	35 °C	-2,0 A/Ah	50 %	10 %
26	35 °C	-0,5 A/Ah	50 %	100 %
27	25 °C	-2,0 A/Ah	20 %	10 %
28	25 °C	-1,0 A/Ah	50 %	10 %
29	25 °C	-0,5 A/Ah	35 %	60 %
30	45 °C	-2,0 A/Ah	35 %	60 %

B Experimentelle Ergebnisse

B.1 Herstellung von Halbzellen

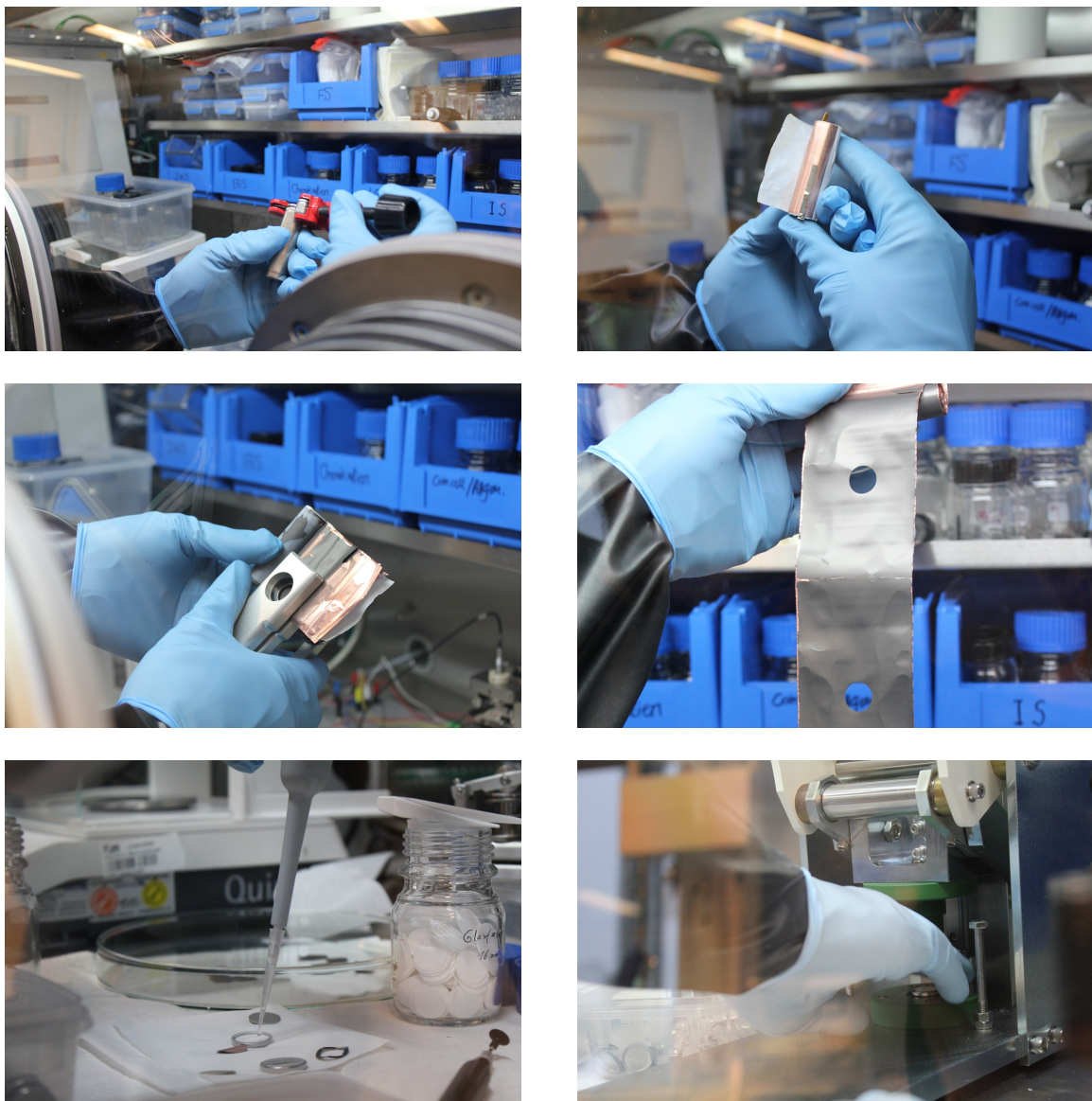


Abbildung B.1: Herstellung von Halbzellen der Anode und Kathode zum Zelltyp US18650VC7.

B.2 Initiale Streuungscharakterisierung zur Differentiellen Spannungsanalyse

Tabelle B.1: Mittelwerte der initialen, charakteristischen Kapazitäten in den Datengruppen A, B und C.

	C	$C_{C,1}$	$C_{C,2}$	$C_{C,3}$	C_{SiC}	$C_{NCA,1}$	$C_{NCA,2}$	C_B
M_A	3,38 Ah	0,76 Ah	0,89 Ah	1,03 Ah	2,10 Ah	1,78 Ah	0,80 Ah	1,28 Ah
M_B	3,40 Ah	0,76 Ah	0,88 Ah	1,02 Ah	2,08 Ah	1,78 Ah	0,82 Ah	1,32 Ah
M_C	3,39 Ah	0,76 Ah	0,87 Ah	1,03 Ah	2,09 Ah	1,77 Ah	0,81 Ah	1,30 Ah

Tabelle B.2: Absolute Standardabweichung der initialen, charakteristischen Kapazitäten in den Datengruppen A, B und C.

	C	$C_{C,1}$	$C_{C,2}$	$C_{C,3}$	C_{SiC}	$C_{NCA,1}$	$C_{NCA,2}$	C_B
s_A	0,008 Ah	0,012 Ah	0,006 Ah	0,013 Ah	0,010 Ah	0,029 Ah	0,010 Ah	0,013 Ah
s_B	0,008 Ah	0,006 Ah	0,008 Ah	0,005 Ah	0,008 Ah	0,011 Ah	0,008 Ah	0,012 Ah
s_C	0,006 Ah	0,005 Ah	0,009 Ah	0,011 Ah	0,010 Ah	0,014 Ah	0,012 Ah	0,015 Ah

B.3 Beschleunigte kalendarische Alterung

Tabelle B.3: Prozentuale Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten zwischen Versuchsbeginn ($t = 0$ d) und der dritten Check-Up-Messung ($t = 200$ d) im ersten Teilversuch.

	ΔC_C	ΔC_{SiC}	$\Delta C_{C,1}$	$\Delta C_{C,2}$	$\Delta C_{C,3}$	$\Delta C_{NCA,1}$	$\Delta C_{NCA,2}$	ΔC_B
25 °C	-4,0 %	-1,9 %	-3,9 %	-4,7 %	-3,4 %	-2,3 %	-2,4 %	-8,0 %
40 °C	-7,0 %	-3,6 %	-5,6 %	-6,2 %	-6,0 %	-4,9 %	-2,5 %	-13,2 %
60 °C	-12,8 %	-4,7 %	-8,7 %	-7,5 %	-7,8 %	-8,3 %	-9,7 %	-26,4 %

B.4 Beschleunigte zyklische Alterung bei variierenden Ladebedingungen

Tabelle B.4: Prozentuale Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten zwischen Versuchsbeginn ($Q = 0$ Ah) und der dritten Check-Up-Messung ($Q = 78,4$ Ah). Nicht durchgeführte Check-Up-Messungen sind mit „-“ gekennzeichnet.

	ΔC_C	ΔC_{SiC}	$\Delta C_{C,1}$	$\Delta C_{C,2}$	$\Delta C_{C,3}$	$\Delta C_{NCA,1}$	$\Delta C_{NCA,2}$	ΔC_B
0,2 A/Ah – 10 °C	–	–	–	–	–	–	–	–
0,5 A/Ah – 10 °C	–7,3 %	–6,0 %	–10,5 %	–12,6 %	–10,9 %	–0,3 %	–2,0 %	–9,5 %
1,0 A/Ah – 10 °C	–8,0 %	–6,7 %	–11,6 %	–14,1 %	–11,8 %	0,0 %	–1,8 %	–10,1 %
1,5 A/Ah – 10 °C	–7,9 %	–6,7 %	–12,1 %	–13,7 %	–11,8 %	0,0 %	–2,4 %	–9,8 %
0,2 A/Ah – 0 °C	–	–	–	–	–	–	–	–
0,5 A/Ah – 0 °C	–6,8 %	–5,4 %	–9,8 %	–11,9 %	–10,3 %	0,0 %	–1,3 %	–9,2 %
1,0 A/Ah – 0 °C	–8,4 %	–6,3 %	–11,8 %	–14,0 %	–12,1 %	0,0 %	–1,2 %	–11,8 %
1,5 A/Ah – 0 °C	–9,0 %	–6,9 %	–12,4 %	–15,1 %	–12,8 %	0,0 %	–0,8 %	–12,4 %

B.5 Beschleunigte zyklische Alterung bei variierenden Entladebedingungen

Tabelle B.5: Prozentuale, mittlere Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten zwischen Versuchsbeginn ($Q = 0$ Ah) und der zweiten Check-Up-Messung ($Q = 700$ Ah) in den Bereichen I, II, III und IV.

	ΔC	$\Delta C_{C,1}$	$\Delta C_{C,2}$	$\Delta C_{C,3}$	ΔC_{SiC}	$\Delta C_{NCA,1}$	$\Delta C_{NCA,2}$	ΔC_B
Bereich I	–5,2 %	–3,6 %	–4,5 %	–3,5 %	–2,7 %	–2,6 %	–2,9 %	–9,9 %
Bereich II	–7,8 %	–9,7 %	–12,2 %	–10,2 %	–6,4 %	–1,1 %	–3,4 %	–10,6 %
Bereich III	–7,8 %	–5,5 %	–6,1 %	–6,9 %	–4,0 %	–3,0 %	–5,7 %	–14,4 %
Bereich IV	–14,1 %	–15,3 %	–17,9 %	–14,7 %	–9,0 %	–4,7 %	–10,5 %	–22,8 %

B.6 Beschleunigte zyklische Alterung unter Lastdynamiken

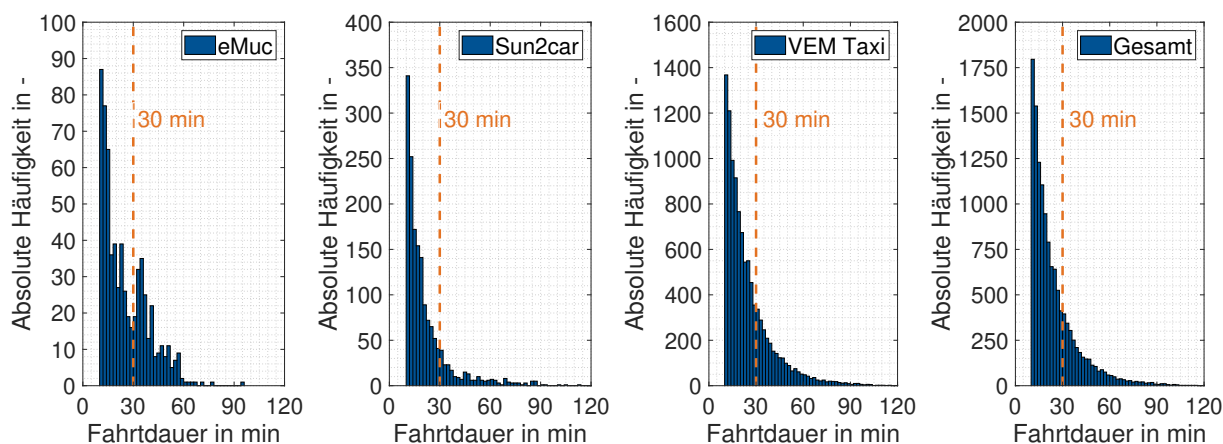


Abbildung B.2: Histogramme zu den Fahrdauern der Flottendaten. Daten mit einer Aufnahmedauer von weniger als 10 min werden exkludiert, um Aufnahmen ohne relevante Fahrbelastung (zum Beispiel Motorstart ohne Fahrtbeginn) auszuschließen.

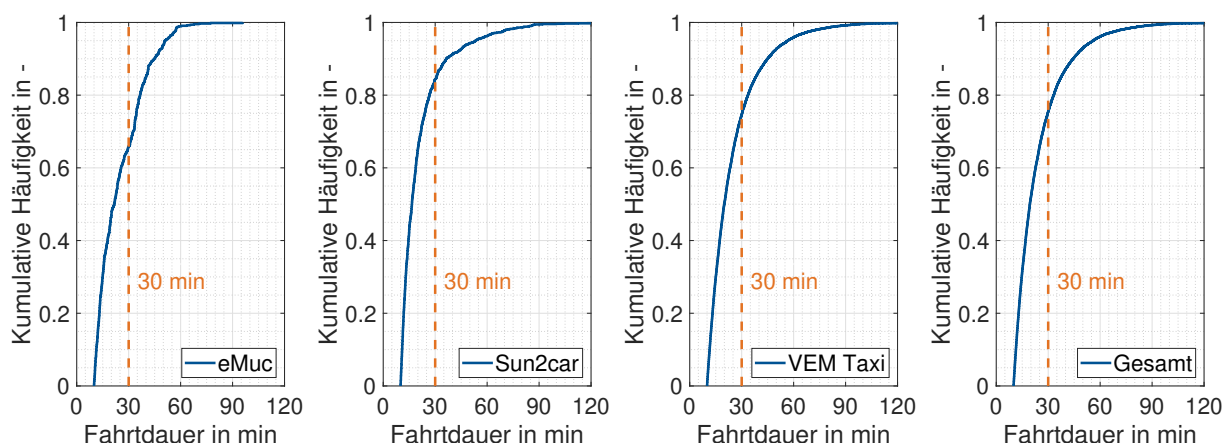


Abbildung B.3: Kumulative Häufigkeit zu den Fahrdauern der Flottendaten. Daten mit einer Aufnahmedauer von weniger als 10 min werden exkludiert, um Aufnahmen ohne relevante Fahrbelastung (zum Beispiel Motorstart ohne Fahrtbeginn) auszuschließen.

Tabelle B.6: Prozentuale Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten zwischen Versuchsbeginn ($Q = 0$ Ah) und der sechsten Check-Up-Messung ($Q = 900$ Ah) durch den dynamischen (DRZ), approximierten (ARZ) oder statischen Referenzzyklus (SRZ).

	ΔC_C	ΔC_{SiC}	$\Delta C_{C,1}$	$\Delta C_{C,2}$	$\Delta C_{C,3}$	$\Delta C_{NCA,1}$	$\Delta C_{NCA,2}$	ΔC_B
DRZ	-20,4 %	-15,4 %	-28,4 %	-29,6 %	-26,5 %	-7,8 %	-14,3 %	-28,4 %
ARZ	-15,1 %	-9,3 %	-15,2 %	-18,2 %	-17,0 %	-5,8 %	-11,3 %	-24,3 %
SRZ	-16,8 %	-10,9 %	-18,5 %	-21,7 %	-19,0 %	-5,9 %	-13,5 %	-26,1 %

B.7 Gesamtmethodik zur beschleunigten Alterung

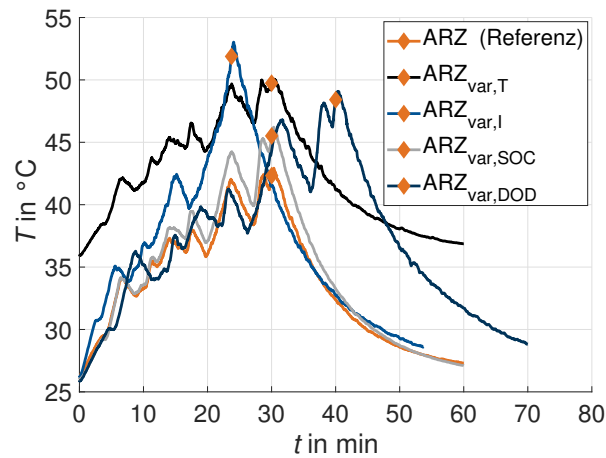
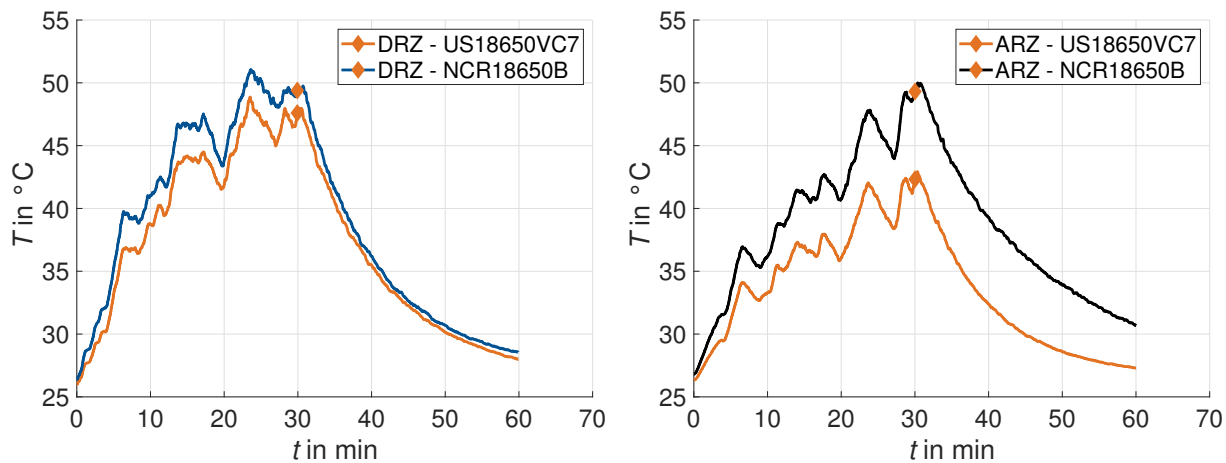


Abbildung B.4: Zelltemperatur $T(t)$ während der Zyklusbelastung und einer anschließenden 30-minütigen Relaxationsphase. Die jeweiligen Enden der Zyklusvarianten sind mit Rauten markiert. Zugrundeliegende Messungen am Zellkandidaten US18650VC7 während der ersten Zyklierung.

Tabelle B.7: Prozentuale Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten zwischen Versuchsbeginn ($Q = 0$ Ah) und den Check-Up-Messungen bei $Q \approx 700$ Ah in den Testpunkten ARZ, $ARZ_{var,T}$, $ARZ_{var,I}$, $ARZ_{var,SOC}$ und $ARZ_{var,DOD}$.

	ΔC_C	ΔC_{SiC}	$\Delta C_{C,1}$	$\Delta C_{C,2}$	$\Delta C_{C,3}$	$\Delta C_{NCA,1}$	$\Delta C_{NCA,2}$	ΔC_B
ARZ	-13,4 %	-8,3 %	-13,6 %	-17,2 %	-14,8 %	-5,2 %	-11,2 %	-21,4 %
$ARZ_{var,T}$	-13,5 %	-8,0 %	-12,1 %	-15,8 %	-14,6 %	-4,8 %	-8,3 %	-22,5 %
$ARZ_{var,I}$	-14,7 %	-9,0 %	-14,7 %	-19,6 %	-16,3 %	-7,3 %	-12,0 %	-23,9 %
$ARZ_{var,SOC}$	-11,4 %	-8,8 %	-13,6 %	-16,2 %	-15,5 %	-2,3 %	-4,8 %	-15,4 %
$ARZ_{var,DOD}$	-21,7 %	-19,2 %	-34,2 %	-36,1 %	-31,7 %	-8,1 %	-13,4 %	-25,7 %

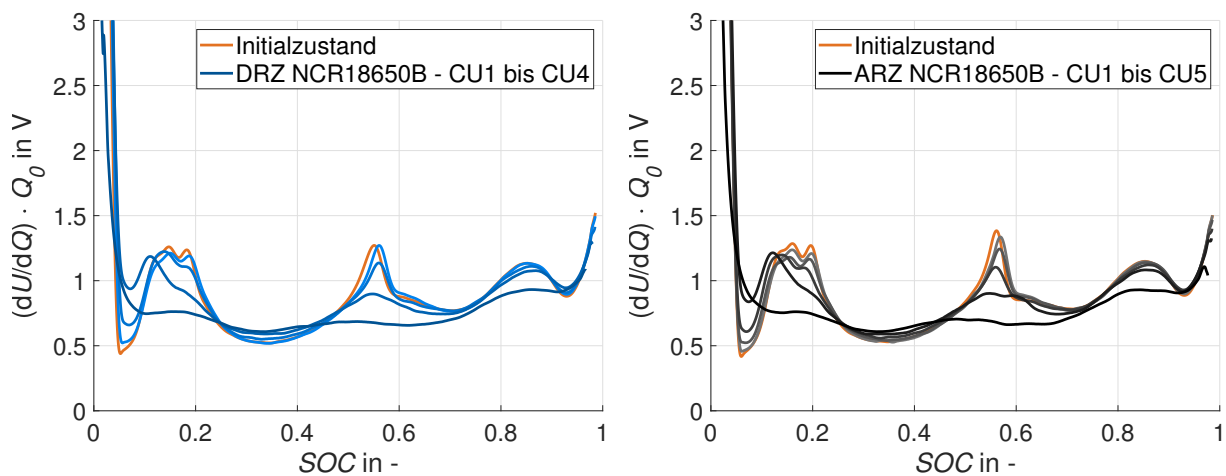
B.8 Übertragbarkeit der beschleunigten Alterung



(a) Zelltemperatur $T(t)$ während Belastung mit DRZ.

(b) Zelltemperatur $T(t)$ während Belastung mit ARZ.

Abbildung B.5: Zelltemperatur $T(t)$ während der Zyklusbelastung und einer anschließenden 30-minütigen Relaxationsphase. Die jeweiligen Enden der Zyklusvarianten sind mit Rauhen markiert. Zugrundeliegende Messungen an den Zellkandidaten US18650VC7 und NCR18650B während der ersten Zyklierung.



(a) DVA-Kurven bei DRZ am Zellkandidaten mit starker Alterung.

(b) DVA-Kurven bei ARZ am Zellkandidaten mit starker Alterung.

Abbildung B.6: Messergebnisse zur DVA in der Versuchsreihe zur Übertragbarkeit am Zelltyp NCR18650B. Dargestellt sind die DVA-Ergebnisse der Zellkandidaten mit starker Alterung unter den jeweils zwei, redundant belasteten Zellkandidaten.

Tabelle B.8: Prozentuale Veränderungen der charakteristischen Kapazitäten zwischen Versuchsbeginn ($Q = 0$ Ah) und der vierten Check-Up-Messung ($Q \approx 500$ Ah) in den Testpunkten DRZ und ARZ.

	ΔC	ΔC_C	$\Delta C_{C,1}$	$\Delta C_{C,2}$	ΔC_{NCA}	ΔC_B
DRZ	-13,6 %	-17,1 %	-34,6 %	-16,1 %	-16,7 %	-6,1 %
ARZ	-4,3 %	-4,5 %	-5,8 %	-5,5 %	-9,9 %	-3,9 %