



Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
Technische Universität München

Untersuchung des Alterungsverhaltens parallel verschalteter Lithium-Ionen-Zellen unter dem Einfluss unterschiedlicher Ladeprofile und initialer Zellvariationen

Markus Thomas Schindler, M.Sc.

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

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Franz Kreupl
Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen
2. Prof. Dr.-Ing. Kai P. Birke

Die Dissertation wurde am 15.06.2021 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch
die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am 24.08.2021 angenommen.

Kurzfassung

Da die Hochvoltbatterie eine der teuersten Komponenten eines Elektrofahrzeugs ist, weichen immer mehr Fahrzeughersteller die Fertigungstiefe aus und kaufen lediglich die einzelnen Lithium-Ionen-Zellen zu. Um das gewünschte Energie- und Leistungsniveau zu erreichen, werden die Einzelzellen anschließend in Modulen verschaltet, aus denen sich der gesamte Energiespeicher zusammensetzt. Für die Produktion ausfallsicherer Module und deren langlebigen Betrieb sind demnach neben einer konstanten Qualität der Einzelzelle sowohl die Kenntnis der Schlüsselkomponenten im Modulaufbau als auch die Wahl des Ladeprofiles entscheidende Erfolgsfaktoren. Diese Arbeit untersucht daher die elementaren Zusammenhänge zwischen initialen Zellvariationen, zellindividuellen Alterungsverhalten sowie unterschiedlichen Ladeprofilen und erarbeitet konkrete Empfehlungen für den Aufbau und den Betrieb von Modulen aus Lithium-Ionen-Zellen.

Speziell für neuartige Materialkombinationen können initiale Zellvariationen über Jahre des Produktionszeitraums schwanken, da der Zellhersteller die optimale Materialkombination noch nicht gefunden hat, um Zellen mit größtmöglichem Energiegehalt, einem Mindestmaß an Schnellladefähigkeit und gleichzeitiger Robustheit gegenüber Alterungseffekten zu fertigen. Daher werden die initialen Zellvariationen von Kapazität, Innenwiderstand und Energiedichte über einen Produktionszeitraum von nahezu drei Jahren analysiert und mögliche Auswirkungen auf das Alterungsverhalten eingehend untersucht. Die dafür verwendete Zelle beinhaltet eine Silizium-Graphite-Anode und ein nickelreiches NMC-Kathodenmaterial. Als Ergebnis dieser Untersuchung wurden signifikante Veränderungen der initialen Zellkonfigurationen festgestellt, die eine deutlich verbesserte Alterungscharakteristik für Zellen mit geringerem Siliziumgehalt zeigten.

Mit Hilfe eines physikochemisch-elektrisch-thermisch gekoppelten Simulationsmodells werden die Auswirkungen variierender Verbinderwiderstände sowie der gewählten Verschaltungstopologie auf die Stromaufteilung im Modul untersucht. Durch diese Untersuchung konnte gezeigt werden, dass der elektrische Anschlusspunkt des Moduls hinsichtlich der Stromaufteilung frei gewählt werden kann, sofern zwischen seriell und parallel verschalteten Zellen sogenannte Querverbinder eingesetzt werden. Zusätzlich entkoppeln Querverbinder die seriell verschalteten Zellen und erhöhen dadurch die Ausfallsicherheit des Moduls. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Strangverbinder die parallel verschalteten Stränge in Segmente unterteilen und sich erhöhte Strangverbinderwiderstände besonders negativ auf die Stromaufteilung auswirken.

Der Einfluss des Ladeprofiles und der Umgebungstemperatur auf das Alterungsverhalten wurde zunächst für Einzelzellen untersucht. Dabei konnte die bekannte Abhängigkeit des Alterungsverhaltens von der Temperatur bestätigt werden. Positiv auf die Lebensdauer und die langfristige Entwicklung der Zellvariationen wirkte sich hingegen eine verlängerte CV-Ladephase und eine reduzierte Ladeschlussspannung aus. Diese Zusammenhänge wurden anschließend im Rahmen dieser Arbeit erstmals auch für parallel verschaltete Zellen überprüft. Das Herabsetzen des oberen Spannungslimits zeigte sich als sehr effiziente und auch bei initial vorhandenen Kapazitäts- oder Widerstandsdifferenzen wirksame Möglichkeit, die Lebensdauer zu verlängern und langfristige SOH-Abweichungen zu verringern.

Abstract

The battery system is one of the most expensive components of a battery electric vehicle. In order to be more independent of the cell manufacturers, car manufacturers have expanded vertical integration of manufacture and started to build battery modules in-house. Within the battery module, cells are connected in serial and parallel to meet the required energy and power levels. In addition to the performance requirements, car manufacturers aim to produce safe and long-lasting modules. Critical factors for success include consistent quality of the single cells and appropriate operation strategies, as well as expertise about key components inside the battery module. This work investigates fundamental relationships between initial cell-to-cell parameter variations, cell individual aging behavior, and varying charging profiles to develop recommendations for the design of lithium-ion battery modules.

Cell-to-cell parameter variations may also change over manufacturing time, especially for promising, relatively novel material combinations. This is because cell manufacturers might experiment with the details of manufacturing steps in pursuit of the ideal process to produce cells with high capacity, high cycle stability, and a sufficiency of fast-charging capability, as well as manufacturing efficiency. The development of the capacity, internal resistance, and energy density of cells from a production period of almost three years are analyzed and possible effects on the aging behavior are investigated. The cell under investigation is commercially available and offers a material combination of silicon-graphite on anode and nickel-rich NMC on cathode side. Considerable differences in cell-to-cell variations between the batches were found, displaying a significantly improved aging behavior for cells with lower silicon content inside the anode active material.

A physicochemical-electric-thermal coupled simulation model was used to investigate the effects of varying connector resistances and different system topologies on the current distribution within the battery module. If cross-connectors are present between serial- and parallel-connected cells, the system terminal can be chosen between side- and cross-connection with no effects on the current distribution. Cross-connectors decouple the serially connected cells and thus increase the module's reliability. In contrast, string-connectors between parallel-connected strings can be seen as segmenting elements which is why increased string-connector resistances have a particularly negative effect on the current distribution within the battery module.

The influence of the charging profile and varying ambient temperatures was investigated for single cells and the known temperature-dependent decrease in lifetime with decreasing temperatures was confirmed. Cells with reduced silicon content displayed a three times higher lifetime than their counterparts with a higher silicon content. Contrary to expectations, an extended CV-charging sequence led to an increase in lifetime and a decrease in cell-to-cell parameter variations. The exclusion of critical voltage ranges showed the most significant influence on both lifetime and cell-to-cell parameter variations. Furthermore, these correlations were verified for cells connected in parallel for the first time. Even in the case of initial variations in the capacity or the internal resistance between the cells connected in parallel, excluding critical voltage ranges proved to be a very efficient method to increase lifetime and to reduce cell-to-cell parameter variations in the long term.

Vorwort und Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik (EES) der Technischen Universität München in Zusammenhang mit einem INI.TUM Projekt, das in Kooperation mit der AUDI AG durchgeführt wurde.

An erster Stelle möchte ich mich bei Professor Dr. Andreas Jossen für die Möglichkeit zur Promotion, das Interesse für meine Arbeit und die vielen Gespräche bedanken, in denen ich immer ein offenes Ohr für bestehende Herausforderungen und neue Ideen vorgefunden habe.

Für viele Gespräche und das stets fördernde Feedback möchte ich mich bei Dr. Christian Allmann, Dr. Bernhard Rieger und Uwe Opitz von der AUDI AG bedanken. Es hat mir unglaublichen Spaß gemacht, mit euch diesen Weg zu gehen.

Bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls möchte ich mich für die überaus fruchtbare Zusammenarbeit, eure Unterstützung in jeglicher Situation und den hervorragenden Zusammenhalt bedanken, den ich als einzigartig bezeichnen würde. Zusätzlich möchte ich mich bei Alexander Rheinfeld, Johannes Sturm, Ludwig Kraft und Andreas Aufschläger für die Leitung des Team Simulation und für viele fachliche und überfachliche Gespräche bedanken.

Vor allem möchte ich mich an dieser Stelle bei Axel Durdel für seinen unermüdlichen Einsatz als Student und Kollege bedanken. Axel, ohne dich hätte dieses Vorhaben weder so gut funktioniert, noch hätte es ansatzweise so viel Spaß gemacht. Vielen herzlichen Dank dafür!

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Mutter Theresia und meinem Bruder Michael. Zu wissen, dass ich in jeder Lebenslage auf euch zählen kann, ist für mich von unschätzbarem Wert und hat mir in vielen Situationen den nötigen Rückenwind gegeben. Mama, für all das was du in meinem Leben geleistet hast, möchte ich dir diese Arbeit widmen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Frau Beatrix und meinen Kindern Julian und Amelie für ihre Unterstützung und ihr wiederkehrendes Verständnis für mein Tun und Lassen bedanken. Euch in die Arme schließen zu dürfen hat mich immer wieder aufs Neue motiviert und gibt mir den nötigen Elan, meine Ziele nicht aus den Augen zu verlieren. Ich freue mich nun auf viele gemeinsame Abenteuer mit euch. Danke!

Markus Schindler
München, 2021

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Vorwort und Danksagung | I |
| Abkürzungsverzeichnis | V |
| Symbolverzeichnis | VII |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Motivation | 1 |
| 1.2 Ziele und Abgrenzung der Arbeit | 2 |
| 1.3 Struktur der Arbeit | 4 |
| 2 Grundlagen der Batteriealterung | 7 |
| 2.1 Aufbau von Lithium-Ionen-Zellen | 7 |
| 2.2 Alterungsmechanismen von Lithium-Ionen-Zellen | 9 |
| 2.3 Kalendarische und zyklische Batteriealterung | 13 |
| 2.4 Einflussfaktoren der Batteriealterung | 14 |
| 2.5 Definition der Lebensdauer | 18 |
| 3 Grundlagen der Stromaufteilung | 19 |
| 3.1 Entstehung der Stromaufteilung | 19 |
| 3.2 Ursachen für eine inhomogene Stromaufteilung | 20 |
| 3.2.1 Zellinterne Faktoren | 20 |
| 3.2.2 Zellexterne Faktoren | 23 |
| 3.2.3 Zellvariationen | 26 |
| 4 Methodik | 29 |
| 4.1 Physikochemisch-elektrisch-thermisch gekoppelte Simulation | 30 |
| 4.1.1 Grundlagen des physikochemischen Modells | 30 |
| 4.1.2 Thermisches Modell | 33 |
| 4.1.3 Elektrisches Modell | 35 |
| 4.1.4 Modellkopplung | 36 |
| 4.2 Bestimmung von Zellvariationen | 36 |
| 4.2.1 Kapazitätsmessung | 37 |
| 4.2.2 Widerstandsmessung | 38 |
| 4.2.3 Bestimmung der Energiedichte | 38 |
| 4.2.4 Statistische Kennzahlen | 39 |
| 4.3 Differenzielle Analysemethoden | 40 |
| 5 Entwicklung initialer Zellvariationen über einen dreijährigen Produktionszeitraum | 43 |
| 6 Chargen-, temperatur- und profilabhängiges Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Zellen | 55 |

| | |
|---|------------|
| 7 Zellexterne Einflussfaktoren auf die Stromaufteilung von parallel verschalteten Lithium-Ionen-Zellen | 73 |
| 8 Optimierung des Alterungsverhaltens von parallel verschalteten Lithium-Ionen-Zellen | 89 |
| 9 Zusammenfassung und Ausblick | 105 |
| Literaturverzeichnis | 111 |
| Abbildungsverzeichnis | 129 |
| Tabellenverzeichnis | 131 |
| Publikationen | 133 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------------|--|
| AC | Wechselstrom (engl.: alternating current, AC) |
| BEV | batterieelektrisches Fahrzeug (engl.: battery electric vehicle, BEV) |
| BOL | Beginn der Lebensdauer (engl.: begin of life, BOL) |
| C | Graphit |
| CC | konstant Strom (engl.: constant current, CC) |
| CC-CV | konstant Strom - konstant Spannung (engl.: constant current - constant voltage, CC-CV) |
| CP | konstantes Anodenpotential (engl.: constant anode potential, CP) |
| CV | konstant Spannung (engl.: constant voltage, CV) |
| DC | Gleichstrom (engl.: direct current, DC) |
| DCA | differenzielle Kapazitätsanalyse (engl.: differential capacity analysis, DCA) |
| DVA | differenzielle Spannungsanalyse (engl.: differential voltage analysis, DVA) |
| EFC | äquivalente Vollzyklen (ÄVZ, engl.: equivalent full cycles, EFC) |
| EIS | elektrochemische Impedanz Spektroskopie |
| ELM | elektrisches Modell |
| EOL | Ende der Lebensdauer (engl.: end of life, EOL) |
| HEV | Hybridfahrzeuge (engl.: hybrid electric vehicle, HEV) |
| LAM | Verlust von Aktivmaterial (engl.: loss of active material, LAM) |
| LCO | Lithium-Cobalt-Oxid |
| LFP | Lithium-Eisen-Phosphat |
| LIZ | Lithium-Ionen-Zellen |
| LLI | Verlust von zyklisierbarem Lithium (engl.: loss of lithium inventory, LLI) |
| LMO | Lithium-Mangan-Oxid |
| MSCC | Multistufenladen (engl.: multistage constant current charging, MSCC) |
| NCA | Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid |

| | |
|----------------|---|
| NMC | Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid |
| p2D | Pseudo-zweidimensionales Modell |
| PCM | Physikochemisches Modell |
| PHEV | Plug-in-Hybrid (engl.: plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) |
| REEV | Elektrofahrzeuge mit Reichweitenvergrößerung (engl.: range extended electric vehicle, REEV) |
| SEI | Passivierungsschicht der Anode (engl.: solid electrolyte interface, SEI) |
| Si | Silizium |
| SiC | Silizium-Graphit |
| SOC | Ladezustand (engl.: state of charge, SOC) |
| SOH | Gesundheitszustand (engl.: state of health, SOH) |
| SPI | Passivierungsschicht der Kathode (engl.: solid permeable interface, SPI) |
| ST | Anschlusspunkt (engl.: system terminal, ST) |
| THM | thermisches Modell |

Symbolverzeichnis

Lateinische Zeichen

| | |
|---------------------|--|
| a_s | Spezifische Oberfläche in m^{-1} |
| A_{act} | Makroskopische Aktivmaterialoberfläche in m^2 |
| A_{surf} | Oberfläche der Zelle in m^2 |
| B_1 | Produktionscharge 1 |
| B_2 | Produktionscharge 2 |
| c | Betrachtete Zelle |
| c_p | Spezifische Wärmekapazität in $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| c_l | Konzentration in der flüssigen Phase in mol m^{-3} |
| c_s | Konzentration in der festen Phase in mol m^{-3} |
| C_{akt} | Aktuelle Kapazität in Ah |
| C_{ini} | Initiale Kapazität in Ah |
| C_{min} | Minimale Kapazität in Ah |
| C_N | Nennkapazität in Ah |
| D_l | Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ |
| E_g | Gravimetrische Energiedichte in Wh kg^{-1} |
| E_{eq} | Gleichgewichtsspannung in V |
| \mathcal{F} | Faraday-Konstante, $96\,485 \text{ A s mol}^{-1}$ |
| f | Molarer Aktivitätskoeffizient |
| i_l | Stromdichte in der flüssigen Phase in A m^{-2} |
| i_s | Stromdichte in der festen Phase in A m^{-2} |
| i_0 | Austauschstromdichte in A m^{-2} |
| I_{app} | Applizierter Strom in A |
| I | Stromstärke in A |
| i_{app} | Applizierte Stromdichte in A m^{-2} |
| $I_{\text{Ch-CV}}$ | Ladeschlussstrom in A |
| $I_{\text{Ch-max}}$ | Maximaler Ladestrom in A |
| $I_{\text{Dch-CV}}$ | Entladeschlussstrom in A |

| | | |
|-------------------------------|-----------|--|
| $I_{\text{DCh}_{\text{max}}}$ | | Maximaler Entladestrom in A |
| I_{ges} | | Gesamtstrom in A |
| j_{n} | | Teilchenflussdichte an der Partikeloberfläche in $\text{mol m}^{-2} \text{s}$ |
| k | | Reaktionsratenkonstante in m s^{-1} |
| m | | Masse in kg |
| N_{M} | | MacMullin-Zahl |
| q_{l} | | Wärmestromdichte in der flüssigen Phase in W m^{-2} |
| q_{r} | | Reaktionswärmestromdichte in W m^{-2} |
| q_{rev} | | Reversible Wärmestromdichte in W m^{-2} |
| q_{s} | | Wärmestromdichte in der festen Phase in W m^{-2} |
| Q_{conv} | | Konvektiver Wärmestrom in W |
| Q_{gen} | | Erzeugter Wärmestrom in W |
| Q_{rad} | | Wärmestrahlung in W |
| Q_{stored} | | Gespeicherte Wärme in W |
| r_{p} | | Partikelradius in m |
| R | | Strangwiderstand in Ω |
| \mathcal{R} | | Universelle Gaskonstante, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| $R_{1\text{kHz}}$ | | Wechselstromwiderstand bei 1 kHz in Ω |
| R_{conn} | | Widerstand des seriellen Verbinders innerhalb eines Stranges in Ω |
| R_{i} | | Innenwiderstand der Zelle in Ω |
| R_{m} | | Querverbinderwiderstand in Ω |
| R_{n} | | Strangverbinderwiderstand zwischen Strängen am negativen Anschlusspunkt in Ω |
| R_{p} | | Strangverbinderwiderstand zwischen Strängen am positiven Anschlusspunkt in Ω |
| R_{wsn} | | Schweißverbinderwiderstand am negativen Anschlusspunkt in Ω |
| R_{wsp} | | Schweißverbinderwiderstand am positiven Anschlusspunkt in Ω |
| t | | Zeitschritt in s |
| t_{\pm} | | Überführungszahl |
| T_{Ch} | | Zugelassener Temperaturbereich während des Ladens in $^{\circ}\text{C}$ |
| T_{DCh} | | Zugelassener Temperaturbereich während des Entladens in $^{\circ}\text{C}$ |
| U_{c} | | Spannung der Zelle c in V |
| U_{cry} | | Kristallisationsüberspannung (engl.: crystallization overpotential, U_{cry}) in V |
| U_{CT} | | Ladungsdurchtrittsüberspannung (engl.: charge transfer overpotential, U_{CT}) in V |
| U_{Entropie} | | Durch Entropie verursachte Überspannung in V |

| | | |
|------------------------|-----------|---|
| $U_{\text{Hysterese}}$ | | Durch Hysterese verursachte Überspannung in V |
| U_{con} | | Konzentrationsüberspannung (engl.: concentration overpotential, U_{con}) in V |
| U_{max} | | Ladeschlussspannung in V |
| U_{min} | | Entladeschlussspannung in V |
| U_{N} | | Nennspannung in V |
| U_{OC} | | Ruhespannung in V |
| U_{ohmic} | | Ohmsche Überspannung (engl.: ohmic overpotential, U_{ohmic}) in V |
| U_{OP} | | Überspannung (engl.: overpotential, U_{OP}) in V |
| U_{Zelle} | | Klemmenspannung in V |
| X | | Anzahl seriell verschalteter Zellen |
| $X_s Y_p$ | | Anzahl X seriell und Y parallel verschalteter Zellen |
| Y | | Anzahl parallel verschalteter Zellen |

Griechische Zeichen

| | | |
|----------------------------|-----------|---|
| α_a | | Anodischer Ladungsdurchtrittsfaktor |
| α_{Brug} | | Bruggeman-Koeffizient |
| α_c | | Kathodischer Ladungsdurchtrittsfaktor |
| α_{conv} | | Konvektiver Wärmeübergangskoeffizient in $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ |
| ε_l | | Volumenanteil der flüssigen Phase |
| ε_{rad} | | Strahlungskoeffizient |
| ε_s | | Volumenanteil der festen Phase |
| η | | Überspannung in V |
| κ | | Variationskoeffizient der Standardnormalverteilung |
| κ_C | | Relative Standardabweichung der Kapazität in % |
| κ_l | | Leitfähigkeit des Elektrolyten in S m^{-1} |
| κ_R | | Relative Standardabweichung des Innenwiderstands in % |
| μ | | Mittelwert der Standardnormalverteilung |
| σ | | Standardabweichung der Standardnormalverteilung |
| σ_B | | Stefan-Boltzmann-Konstante, $5,67 \times 10^{-8} \text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$ |
| σ_s | | Leitfähigkeit der festen Phase S m^{-1} |
| τ | | Tortuosität |
| Φ_l | | Potential der flüssigen Phase V |
| Φ_s | | Potential der festen Phase V |

1 Einleitung

1.1 Motivation

Der Bedarf an batterieelektrischen Energiespeichern, die aus einzelnen Lithium-Ionen-Zellen (LIZ) aufgebaut werden, nahm in den letzten Jahren nicht zuletzt aufgrund der Klimaziele und drohender Sanktionen beim Verstoß gegen den vorgegebenen Flottenverbrauch kontinuierlich zu. Mit Fokus auf den Sektor batterieelektrische Fahrzeuge (engl.: battery electric vehicle, BEV), Hybridfahrzeuge (engl.: hybrid electric vehicle, HEV) und Elektrofahrzeuge mit Reichweitenvergrößerung (engl.: range extended electric vehicle, REEV) zeigt Abbildung 1.1 die Entwicklung der Absatzzahlen in Deutschland der letzten Jahre und gibt eine Prognose bis 2050 [1]. Damit sich vor allem BEV nachhaltig als Alternative zu Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren etablieren können, müssen die derzeit noch oft bestehenden Bedenken hinsichtlich der Reichweite, der Ausfallsicherheit und der Ladezeiten überwunden werden [2-4]. Hinsichtlich der Reichweite ist für Kunden und Hersteller neben der initialen Reichweite vor allem eine kalkulierbare Abnahme der Reichweite über die Lebensdauer von entscheidender Wichtigkeit [5]. Hier sollte für den Hersteller eine kalkulierbare Reichweitenabnahme über die Garantiedauer gewährleistet sein, damit er sich gegenüber den Kunden vor Regressionsklagen schützen kann und die garantierte Reichweite nicht durch überdimensionierte Anfangsspeicher realisiert werden muss, was Kosten- und Gewichtsnachteile mit sich bringen würde [6, 7].

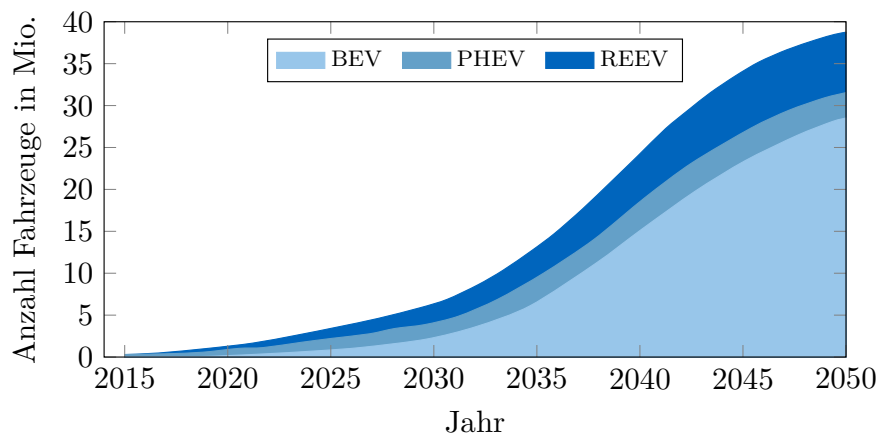


Abbildung 1.1: Modellbasierte Prognose der Entwicklung der Anzahl von BEV, PHEV und REEV von 2015 bis 2050 in Deutschland nach [1].

Die aktuelle Reichweite eines BEV hängt direkt mit der noch zur Verfügung stehenden Kapazität des Batteriesystems zusammen und wird oftmals mit dem Gesundheitszustand (engl.: state of health, SOH) beschrieben. Dieser gibt den prozentualen Anteil der noch zur Verfügung stehenden Kapazität des Energiespeichers gegenüber der initialen Kapazität an. Die langfristige Entwicklung des SOH eines Batteriemoduls oder -systems hängt dabei unter anderem von Faktoren wie der initialen Abweichung der Zellen, der individuellen Alterungsrate der Einzelzellen sowie der (in)homogenen Belastung der

Zellen ab [8–10].

In BEVs werden Einzelzellen in Serie verschaltet, um das gewünschte Spannungsniveau des Energiespeichers zu erreichen. In seriell verschalteten Systemen fließt durch jede Zelle der gleiche Strom. Initiale Abweichungen der Zellkapazitäten führen demnach zu einer inhomogenen Belastung der Einzelzellen und resultieren in inhomogenen Alterungsraten, da Zellen mit einer verminderten Kapazität in einem größeren Bereich des Ladezustands (engl.: state of charge, SOC) zyklisiert werden als Zellen mit einer höheren Kapazität [11–13].

Die parallele Verschaltung von Zellen wird genutzt, um die benötigte Kapazität des Energiespeichers zu erzielen, wenn die Kapazität der Einzelzelle im rein seriellen Betrieb nicht ausreicht. Dabei werden Zellen für gewöhnlich zunächst in Modulen verschaltet und diese dann in Serie geschaltet [14–16]. Durch die parallele Verschaltung von LIZ wird eine Stromaufteilung zwischen den verschalteten Zellen hervorgerufen, die oftmals inhomogen ist [9, 17–24]. Der Grad der Inhomogenität ist dabei abhängig von zellinternen und zellexternen Faktoren. Wie in Kapitel 3 beschrieben wird, werden unter zellinternen Faktoren in dieser Arbeit vor allem Innenwiderstands-, Ruhespannungs-, Hysterese-, Entropie- und Überspannungseinflüsse verstanden. Hier hat der BEV-Hersteller keinen Einfluss und ist auf eine gleichmäßige Qualität der gelieferten Einzelzellen des Zellherstellers angewiesen. Als zellexterne Faktoren sind die Kontaktierung der Einzelzellen, Zuleitungen und Zellverbindungen, die gewählte Verschaltungstopologie sowie der Anschlusspunkt (engl.: system terminal, ST) zu nennen. Wird der Modul- und Systemaufbau vom BEV-Hersteller selbst durchgeführt, können zellexterne Einflussfaktoren durch hohe Produktionsstandards zu einer homogeneren Belastung der Zellen beitragen.

Unabhängig davon, ob Zellen nur seriell oder auch parallel verschaltet werden, hat der BEV-Hersteller mit der Vorgabe des nutzbaren SOC-Fensters und der freigegebenen Lade- und Entladeraten ein weiteres Werkzeug zur Hand, um die langfristige Entwicklung der Reichweite zu beeinflussen.

1.2 Ziele und Abgrenzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, die Zusammenhänge von initialen Zellvariationen, zellindividuellen Alterungsraten sowie unterschiedlichen Lade- und Entladeprofilen für Einzelzellen und verschaltete Zellen unter Berücksichtigung der gewählten Systemtopologie zu untersuchen, um daraus Implikationen für den Aufbau und den Betrieb von Batteriemodulen abzuleiten.

Eine gleichbleibend hohe Qualität eines Batteriemoduls hängt maßgeblich von einer gleichbleibend hohen Qualität der Einzelzellen ab. Trotz hoher Qualitäts- und Produktionsstandards kommt es jedoch aufgrund von Fertigungstoleranzen zu initialen Zellvariationen [8, 10, 20, 25–28]. Dies gilt insbesondere für neuartige Materialkombinationen, bei denen der Zellhersteller womöglich noch nicht die ideale Zellauslegung gefunden hat, um sowohl eine hohe Lebenszeit als auch eine hohe Kapazität zu erreichen. Da dem Anwender solche Details oftmals nicht kommuniziert werden, ist es wichtig den Einfluss der Produktionscharge auf die initialen Zellvariationen von Kapazität und R_i zu quantifizieren und daraus Konsequenzen für den Modulaufbau und dessen Betrieb abzuleiten.

Eine steigende Energiedichte auf Zellebene wird in der untersuchten Zelle (LG INR18650MJ1) durch den Zusatz von Silizium (Si) in der Graphitanode und die Verwendung von nickelreichem Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC) (high-energy NMC, NMC-811) auf der Kathodenseite erreicht. Da bereits geringe Veränderungen dieser Materialkombination zu signifikanten Unterschieden der Zeleigenschaften und der individuellen Alterungsrate führen können, ist eine detaillierte Untersuchung

unterschiedlicher Materialanteile in verschiedenen Produktionschargen von großer Relevanz. Demnach soll die Abhängigkeit der individuellen Alterungsrate von der Temperatur und vom gewählten Ladeprofil umfangreich untersucht werden, indem Zellen aus zwei unterschiedlichen Produktionschargen im Bereich von 0 °C bis 40 °C mit unterschiedlichen Ladeprofilen zyklisiert werden. Neben dem Einfluss der Produktionscharge, der Temperatur und des Ladeprofils auf die individuellen Alterungsraten der Einzelzellen soll auch der Einfluss auf die langfristigen Zellvariationen analysiert werden, um Faktoren zu bestimmen, die zu einer erhöhten Lebensdauer und einer verringerten Zellvariation über die Lebensdauer hinweg beitragen.

Unterschiedliche individuelle Alterungsraten der Einzelzellen können in verschalteten Batteriemodulen auch durch eine ungleichmäßige Belastung der parallel verschalteten Zellen entstehen. Diese ungleichmäßige Belastung wird durch eine inhomogene Stromaufteilung zwischen den parallel verschalteten Zellen hervorgerufen, die durch unterschiedliche Zellparameter, Systemparameter oder einer Kombination aus beiden hervorgerufen werden kann. Die Einflüsse unterschiedlicher Systemparameter wie die Wahl des Anschlusspunktes oder der internen Verschaltung auf die Stromaufteilung zu kennen ist von entscheidender Bedeutung, da die Hersteller oftmals zwar die Einzelzellen zukaufen, den Modulaufbau jedoch selbst durchführen. Nur wenn diese Kenntnisse beim Modulhersteller vorhanden sind, hat er die Möglichkeit punktuell besondere Sorgfalt im Produktionsprozess walten zu lassen. Daher gilt es die Einflüsse unterschiedlicher Systemparameter auf die Stromaufteilung zu quantifizieren und daraus Empfehlungen für den Modulaufbau abzuleiten.

Um die Einflüsse unterschiedlicher Zellparameter auf die Stromaufteilung parallel verschalteter Zellen losgelöst von weiteren Faktoren wie der Verschaltung oder der Wahl des Anschlusspunktes untersuchen zu können, ist eine isolierte Variation initialer Kapazitäts- und Widerstandsdifferenzen entscheidend, um die individuelle Alterungsrate und die langfristige Zellvariation zu quantifizieren. Da in der Praxis ein effizientes Sortieren der Zellen (engl. Matching) vor dem Modulaufbau zeit- und kostenaufwendig ist, soll zudem quantifiziert werden, wie die individuelle Alterungsrate und die langfristige Zellvariation von der initialen Zellvariation abhängen und ob dieser Einfluss zumindest teilweise durch die Wahl der richtigen Betriebsstrategie kompensiert werden kann. Um die Ergebnisse der parallelen Alterungsstudie besser einzuordnen, ist es zudem nötig sie mit der individuellen Alterungsrate und der langfristigen Zellvariation der Studie an Einzelzellen zu vergleichen. Insgesamt soll dadurch herausgearbeitet werden, ob das Matching nach Kapazität dem Matching nach Widerstand vorzuziehen ist oder die richtige Betriebsstrategie den Einfluss initialer Zellvariationen in parallel verschalteten Modulen dominiert.

Alle praktischen Untersuchungen wurden mit kommerziell verfügbaren Zellen im Format 18650 durchgeführt, wobei die gewonnenen Erkenntnisse auf großformatige Zellen übertragbar sein sollten. Mögliche Einflüsse einer inhomogenen Zellkühlung, des Batteriemanagementsystems oder der Leistungselektronik auf die Stromaufteilung und somit auf die individuelle Alterungsrate und langfristige Zellvariationen liegen außerhalb des Fokus dieser Arbeit.

Zusammenfassend sollen im Verlaufe dieser Arbeit die folgenden Forschungsfragen beantwortet werden:

1. Wie lässt sich der Einfluss der Produktionscharge auf initiale Zellvariationen für eine Zelle mit Silizium-Graphit (SiC)/NMC-811-Elektrodenmaterial quantifizieren?
2. Welchen Einfluss haben die Produktionscharge, die Temperatur sowie das Ladeprofil auf die individuellen Alterungsraten der Einzelzellen und deren langfristige Zellvariationen?
3. Welche Systemparameter zeigen den größten Einfluss auf die resultierende Stromaufteilung und welche Empfehlungen lassen sich daraus für den Modulaufbau ableiten?

4. Ist das Zellmatching vor dem Modulaufbau weiterhin anzuraten oder werden die Effekte initialer Zellvariationen langfristig durch das Betriebsprofil dominiert?

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden mit den Ergebnissen vorhergehender Studien verglichen, um bestehende Erkenntnisse zu diskutieren und zu erweitern. Basierend auf den erweiterten Kenntnissen zu initialen Zellvariationen, individuellen Alterungsraten, dem Einfluss des Modulaufbaus und des Modulbetriebs werden konkrete Handlungsempfehlungen abgeleitet, die zukünftig Modulhersteller dabei unterstützen sollen, hochwertige Module mit einer erhöhten Lebensdauer zu produzieren.

1.3 Struktur der Arbeit

Der Aufbau dieser Arbeit ist in Abbildung 1.2 grafisch dargestellt. Zur Analyse der Einzelzellalterung und der Alterung parallel verschalteter Zellen werden zunächst in Kapitel 2 grundlegende Alterungsmechanismen von LIZ beschrieben. Der Fokus liegt dabei auf den Alterungsmechanismen, die für das in der untersuchten Zelle verwendete Material aus einer mit Silizium angereicherten Graphitanode und einer NMC-811-Kathode besonders relevant sind. Anschließend werden in Kapitel 3 die Grundlagen zur Stromaufteilung in parallel verschalteten Systemen diskutiert. Dabei wird zunächst die Entstehung der Stromaufteilung beschrieben, bevor detailliert auf zellinterne und zellexterne Faktoren eingegangen wird, die als Ursache für eine inhomogene Stromaufteilung gelten. Das anschließende Kapitel 4 beschreibt zunächst detailliert den Aufbau und die Besonderheiten der verwendeten Zelle. Im Anschluss folgt eine Einführung in das verwendete physikochemisch-elektrisch-thermisch gekoppelte Simulationsmodell, das zur Evaluation zellexterner Einflussfaktoren auf die Stromaufteilung parallel verschalteter Zellen genutzt wird. Bevor Kapitel 4 mit Überlegungen zum Aufbau von Alterungsexperimenten schließt, werden unterschiedliche Methoden zur Bestimmung initialer Zellvariationen beschrieben. Die Kapitel 5 bis 8 beantworten nacheinander die zuvor beschriebenen Forschungsfragen. Demnach beschreibt Kapitel 5 den Einfluss unterschiedlicher Produktionschargen auf die Variation initialer Kapazitäts- und Widerstandswerte. In Kapitel 6 wird anschließend eine umfassende Alterungsstudie an Einzelzellen durchgeführt, um den Einfluss von Produktionscharge, Temperatur und Ladeprofil auf die individuellen Alterungsraten und die langfristige Entwicklung von Zellvariationen zu untersuchen. Nachfolgend werden in Kapitel 7 mit dem zuvor beschriebenen Simulationsmodell unterschiedliche Systemeinflüsse auf die Stromaufteilung detailliert analysiert. Kapitel 8 überprüft schließlich die Erkenntnisse zu initialen Zellvariationen und individuellen Alterungsraten aus den Kapiteln 5 und 6 anhand einer umfangreichen Messreihe und quantifiziert den Einfluss des Ladeprofils auf die Alterungsrate sowie die langfristige Zellvariation parallel verschalteter Zellen unter Berücksichtigung initialer Zellvariationen. In Kapitel 9 werden die Erkenntnisse der vorhergehenden Kapitel zusammengefasst, die formulierten Forschungsfragen beantwortet und konkrete Implikationen für die Praxis abgeleitet, bevor die Arbeit mit Anregungen für weitere Untersuchungen schließt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Studien basieren auf der Analyse eines spezifischen Zelltyps. In anderen Zelltypen oder Systemen können das Design der Stromkollektoren, der Zellstapelaufbau oder die Kühlstrategie Faktoren sein, die Abweichungen zu den gewonnenen Erkenntnissen erzeugen. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren sollten die Ergebnisse dieser Arbeit jedoch auf andere Hochenergiezellen übertragbar sein, auch wenn aufgrund der genannten Faktoren andere Alterungsmechanismen dominieren können.

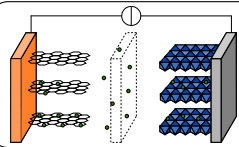
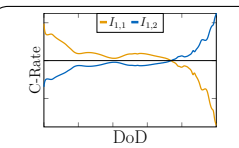
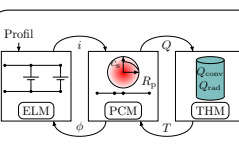
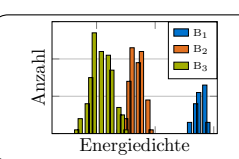
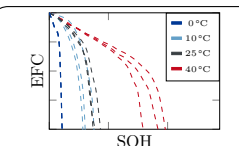
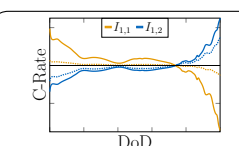
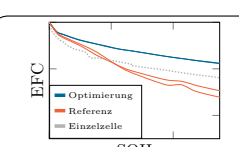
| | | |
|----|---|--|
| 1. | Einleitung | |
| 2. |  | Grundlagen der Batteriealterung |
| 3. |  | Grundlagen der Stromaufteilung |
| 4. |  | Methodik |
| 5. |  | Entwicklung initialer Zellvariationen über einen dreijährigen Produktionszeitraum |
| 6. |  | Chargen-, temperatur- und profilabhängiges Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Zellen |
| 7. |  | Zellexterne Einflussfaktoren auf die Stromaufteilung von parallel verschalteten Lithium-Ionen-Zellen |
| 8. |  | Optimierung des Alterungsverhaltens von parallel verschalteten Lithium-Ionen-Zellen |
| 9. | Zusammenfassung und Ausblick | |

Abbildung 1.2: Aufbau der Arbeit

2 Grundlagen der Batteriealterung

Dieses Kapitel beschreibt zunächst Grundlagen zu LIZ. Dabei wird im Besonderen auf die Eigenschaften von SiC-Anoden eingegangen sowie Alterungsmechanismen an Anode und Kathode erläutert. Die beschriebenen Grundlagen dienen im weiteren Verlauf der Arbeit dazu, die zuvor vorgestellten Forschungsfragen zu beantworten.

2.1 Aufbau von Lithium-Ionen-Zellen

Der Aufbau und die Funktionsweise von LIZ sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Demnach bestehen LIZ aus einer positiven und einer negativen Elektrode sowie einem Separator, der die beiden Elektroden elektronisch trennt. Die Bezeichnungen positiv und negativ beziehen sich hierbei auf den Unterschied der elektrochemischen Potentiale der Elektroden, wobei die Elektrode mit dem elektrochemisch positiveren (negativeren) Potential als die positive (negative) Elektrode bezeichnet wird. Weiterhin wird die Elektrode, an der eine elektrochemische Oxidation stattfindet, als Anode bezeichnet und die Elektrode, an der eine elektrochemische Reduktion stattfindet, als Kathode. Abhängig davon, ob die Zelle gerade geladene oder entladen wird, würde dies jedoch zu wechselnden Begrifflichkeiten führen, weshalb für diese Arbeit die Entladerichtung maßgebend für die Begriffsdefinition ist. Für den weiteren Verlauf der Arbeit wird daher die negative Elektrode als Anode und die positive Elektrode als Kathode bezeichnet. Das Aktivmaterial der Anode besteht für gewöhnlich aus Graphit und ist auf einen Stromableiter aus Kupfer aufgetragen [29–32]. Für den Stromableiter der Kathode kommt Aluminium zum Einsatz [31, 32]. Die kathodenseitig auf den Ableiter aufgetragenen Aktivmaterialien sind für gewöhnlich Lithium-Cobalt-Oxid (LCO), Lithium-Mangan-Oxid (LMO), Lithium-Eisen-Phosphat (LFP), Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (NCA) oder das bereits erwähnte NMC. Vor allem das zuletzt genannte NMC kommt in vielen Anwendungen zum Einsatz, wobei der Trend aktuell zu nickelreichen Kathodenmaterialien wie NMC-811 geht, da diese eine hohe Energiedichte liefern [33–36]. Den Aktivmaterialien werden zusätzlich noch Leitruß und Binder beigemischt. Der Binder trägt vor allem zur Stabilität der Elektrode bei und erhöht zudem die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials [7, 37]. Das Leitruß wird hingegen ausschließlich dazu eingesetzt, die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials zu verbessern [38].

Der Separator dient dazu, die beiden Elektroden elektronisch voneinander zu trennen und dadurch einen internen Kurzschluss zu verhindern. Der Separator ist in der Regel eine mechanisch stabile, permeable Polymerfolie. Das bedeutet einerseits, dass er für die im Elektrolyten gelösten Lithium-Ionen durchlässig ist und andererseits nicht durch die mechanische Belastung in Folge der Ausdehnung der Elektroden während des Betriebs geschädigt wird. Im Fehlerfall und in Verbindung mit hohen Temperaturen kann der Separator bei geeigneter Konstruktion zudem schmelzen und dadurch den Ionenfluss zwischen den Elektroden unterbrechen, um beispielsweise dem thermischen Durchgehen entgegenzuwirken und dadurch zur Sicherheit der LIZ beizutragen. [39]

Der Separator und die Aktivmaterialien haben eine poröse Struktur [31, 39]. In die vorhandenen Poren dieser Materialien dringt der in der Zelle vorhandene Elektrolyt ein. Der Elektrolyt besteht aus einem Solvent, Leitsalz und gegebenenfalls weiteren Additiven [40, 41]. Die Zusammensetzung des Elektrolyten kann anwendungsabhängig variiert und optimiert werden, beispielsweise hinsichtlich der zyklischen und kalendarischen Stabilität [42, 43]. Die Aufgabe des Elektrolyten ist es, Lithium-Ionen von einer Elektrode zur anderen zu transportieren. Im Entladefall wird das in der Anode eingelagerte Lithium oxidiert, wodurch es aus der Anode deinterkaliert und in den Elektrolyt übergeht. Durch Migration oder Diffusion wird das Lithium-Ion anschließend durch den Elektrolyt zur Kathode transportiert. Das während der Oxidation an der Anode freigewordene Elektron wandert über den externen Strompfad ebenfalls von der Anode zur Kathode. An der Kathode wird das Elektron wiederum genutzt, um das Lithium-Ion aus dem Elektrolyten wieder zu reduzieren, wodurch dieses als Lithium in die Struktur der Kathode interkaliert. Der beschriebene Prozess kehrt sich für den Ladefall um. [44]

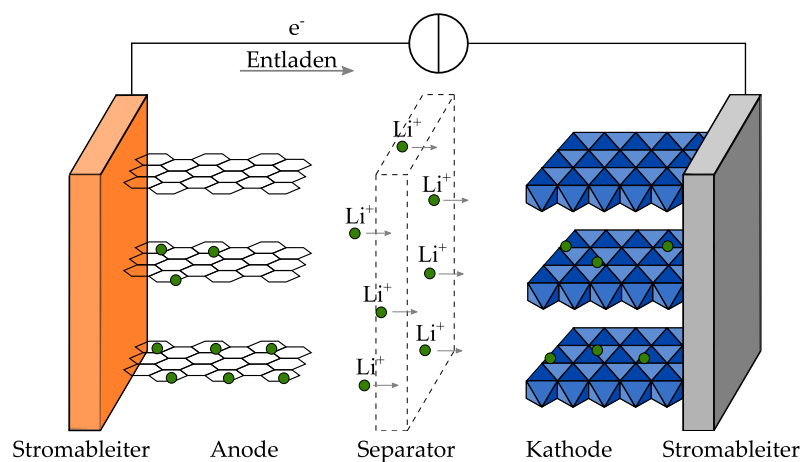


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle für den Entladefall nach [7].

Besonderheiten von Silizium-Graphit-Anoden

Um der geforderten Kapazitätserhöhung stationärer und vor allem mobiler Energiespeicher bei gleichbleibendem Platzbedarf nachzukommen, ist es nötig die Kapazität der Einzelzellen zu erhöhen [36, 45, 46]. Die Kapazität der Einzelzelle wird durch die Kapazitäten von Anode und Kathode sowie durch die Verschiebung der Elektrodenkennlinien zueinander (engl. electrode balancing) bestimmt. Die spezifische Kapazität der Kathode lässt sich unter anderem durch eine Steigerung des Nickelanteils erreichen [33, 34]. Verbesserungen in der Anode tragen ebenfalls zur Steigerung der Energiedichte auf Zellebene bei. Um die spezifische Kapazität von 372 mAh g^{-1} (LiC_6) des in der Anode verwendeten Graphits zu steigern, können dem Graphit Materialien mit einer erhöhten spezifischen Kapazität hinzugefügt werden [47–49]. Aufgrund seiner hohen spezifischen Kapazität von 3579 mAh g^{-1} ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) ist Silizium ein geeignetes Material [29, 33, 47, 49–51]. Zudem hat Silizium den Vorteil, dass es gut verfügbar, umweltverträglich und günstig in der Herstellung ist [29, 52].

Silizium unterscheidet sich im Betrieb von LIZ von Graphit dahingehend, dass Lithium-Ionen nicht in die Gitterstruktur interkalieren, sondern Siliziumpartikel legiert werden. Ein weiterer Unterschied zwischen Silizium und Graphit besteht in der jeweiligen Volumenausdehnung beim Beladen mit Lithium. Siliziumpartikel weisen eine Volumenausdehnung um bis zu 300 % ihres Anfangsvolumens aus [29, 33, 47, 51, 53], wohingegen Graphitpartikel sich nur um bis zu 10 % ausdehnen [54–56]. Die durchschnittliche Größe von Siliziumpartikeln liegt im Bereich von 0,11 bis $10 \mu\text{m}$, Graphitpartikel haben

typischerweise einen Durchmesser von 5 bis 20 μm , wobei auch Partikelgrößen bis 30 μm erreicht werden können [29, 50]. Da in kommerziellen SiC-Anoden nur ein geringer prozentualer Gewichtsanteil an Silizium enthalten ist, werden die Siliziumpartikel von Graphitpartikeln umgeben [29, 49, 57, 58]. Die um das Silizium entstehende Graphithülle wird auch als „Carbon-Matrix“ bezeichnet [29]. Die „Carbon-Matrix“ soll dabei eine mechanisch stabile Struktur um die Siliziumpartikel aufbauen, wodurch bei geringen Anteilen von Silizium dessen Volumenarbeit teilweise in der Porosität der Elektrode aufgenommen werden kann. Dies reduziert folglich den mechanischen Stress sowie Alterungseffekte des Aktivmaterials. [29, 49]

Betrachtet man die beiden Materialien in einer SiC-Anode getrennt voneinander, so zeigt Silizium gegenüber Graphit nach [29] und [57] vorteilhaftere kinetische und thermodynamische Eigenschaften. Das bedeutet konkret für SiC-Anoden, dass im Gleichgewichtszustand Silizium vor Graphit lithiiert wird. Dies gilt jedoch nur für Lade- und Entladeraten im Bereich kleiner 0,1 C, unter Annahme einer homogenen Partikelradienverteilung und bei Raumtemperatur. Lade- oder Entladeraten größer 0,5 C, eine inhomogene Partikelradienverteilung sowie sinkende Temperaturen verschieben jedoch die Arbeitspunkte der Materialien. Dies kann in Silizium-Graphit Anoden dazu führen, dass die Materialien entweder gleichzeitig (de-)lithiiert werden oder sogar Graphit bevorzugt wird. Es ist daher wichtig zu untersuchen, welche Auswirkungen unterschiedliche Temperaturen und Laderaten auf das Zellverhalten haben. [29, 57]

Silizium-Graphit Anoden werden als vielversprechendes Material bezeichnet und in Forschung und Industrie verstärkt eingesetzt [47, 53, 58–62]. Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden daher ebenfalls LIZ mit einer Silizium-Graphit Anode verwendet.

2.2 Alterungsmechanismen von Lithium-Ionen-Zellen

Alterungsmechanismen führen bei LIZ zu Kapazitäts- oder Leistungsverlust. Hierbei steht der Leistungsverlust in direktem Zusammenhang mit dem Anstieg des Innenwiderstands R_i , wohingegen der Kapazitätsverlust von LIZ durch eine Abnahme des SOH beschrieben wird. Dabei wird der aktuell gemessene Kapazitätswert C_{Akt} auf den initialen Kapazitätswert C_{Ini} bezogen und der Wert in Prozent ausgedrückt. Der Widerstandsanstieg wird gleichermaßen durch das Verhältnis von aktuellem Widerstand $R_{i,\text{Akt}}$ zu initialem Widerstand $R_{i,\text{Ini}}$ bestimmt und ebenfalls in Prozent angegeben. Unterschreitet der SOH eine zuvor festgelegte Grenze oder überschreitet die Widerstandszunahme einen definierten Wert, so kennzeichnet dies das Ende der Lebensdauer (engl.: end of life, EOL) der LIZ [30, 31, 63]. Die in dieser Arbeit verwendeten Grenzen werden am Ende dieses Kapitels festgelegt.

Eine Übersicht der Ursachen und Alterungsmechanismen in LIZ ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Demnach können Alterungsmechanismen den Kategorien Verlust von zyklisierbarem Lithium (engl.: loss of lithium inventory, LLI) sowie Verlust von Aktivmaterial (engl.: loss of active material, LAM) an Anode und Kathode zugeordnet werden. Dabei führt LLI primär zu einem Kapazitätsverlust, wohingegen LAM einen Kapazitätsverlust und Innenwiderstandsanstieg zur Folge hat.

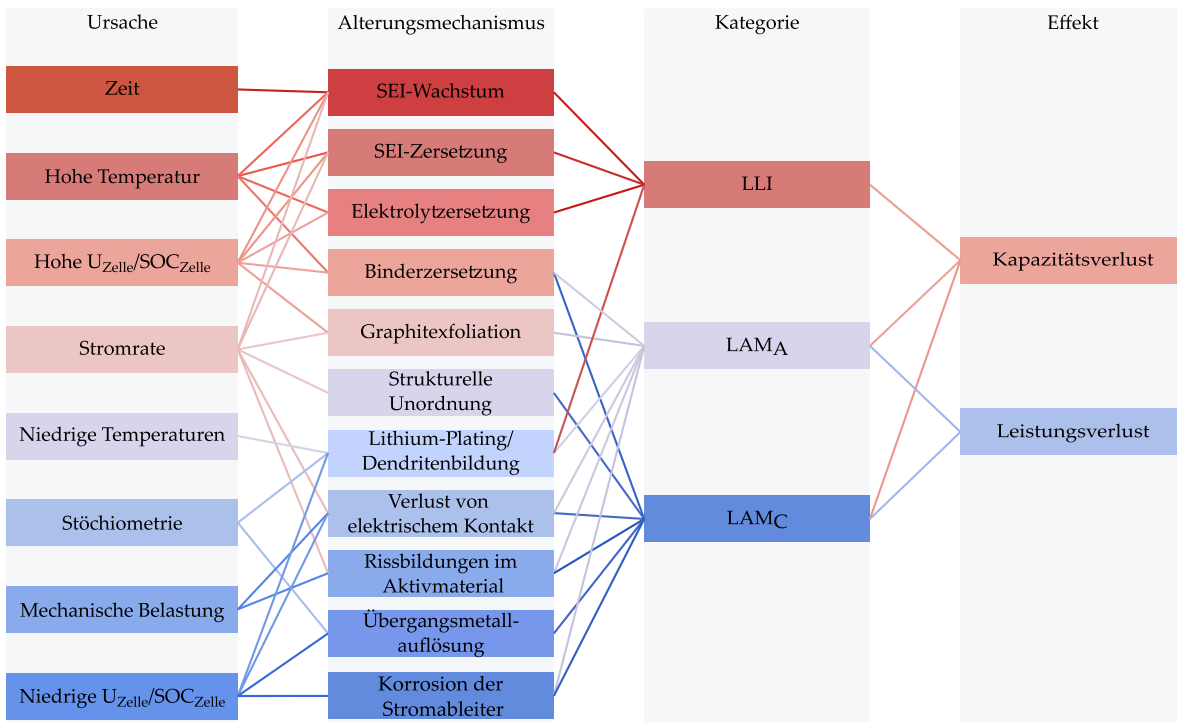


Abbildung 2.2: Ursache und Alterungseffekt unterschiedlicher Alterungsmechanismen sowie deren Zuordnung zu verschiedenen Alterungsmodi nach Birkel et al. [64].

Alterungsmechanismen der Anode

Nachfolgend wird auf die Bildung der Passivierungsschicht (engl.: solid electrolyte interface, SEI) der Anode sowie die Auswirkungen der Volumenausdehnung des Aktivmaterials und von Lithium-Plating genauer eingegangen, da diese Alterungsmechanismen der Anode von besonderer Bedeutung für diese Arbeit und die verwendete Zelle sind.

SEI-Bildung

Die SEI ist eine schützende Passivierungsschicht, die sich erstmals während der Formierung einer Batteriezelle ausbildet [65]. Dabei reagiert der Elektrolyt mit dem Lithium des Aktivmaterials der Anode, was zu Elektrolytzersetzung und LLI führt [65–68]. Nachdem die SEI ausgebildet ist, sollte sie eine geringe elektronische und eine hohe ionische Leitfähigkeit aufweisen. Die geringe elektronische Leitfähigkeit sorgt dafür, dass nur wenige Elektronen die SEI Schicht passieren können und dadurch die Zunahme der Schichtdicke begrenzt wird. Andererseits ermöglicht eine hohe ionische Leitfähigkeit eine schnelle (De-)Interkalation der Lithium-Ionen. [66, 69] Somit stellt die SEI Schicht einen zusätzlichen Widerstand dar, der von (de-)interkalierenden Lithium-Ionen überwunden werden muss, weshalb die SEI maßgeblich zum Innenwiderstand der Zelle beiträgt [70–74]. Weiterhin sollte eine stabile Verbindung zwischen Aktivmaterial und SEI bestehen und die SEI eine hohe mechanische Festigkeit aufweisen, damit Rissbildungen durch Volumenausdehnung des Aktivmaterials vermieden werden. Um eine homogene Stromverteilung zu fördern, sollte die SEI zudem einen einheitlichen morphologischen und chemischen Aufbau besitzen. [40, 67, 68]

Volumenausdehnung des Aktivmaterials

Interkalieren Lithium-Ionen in die Gitterstruktur des Graphit oder werden Siliziumpartikel lithiiert, nimmt das Partikelvolumen zu. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben können sich Siliziumpartikel um bis zu 300 % und Graphitpartikel um bis zu 10 % ihres Anfangsvolumens ausdehnen. Da der ma-

ximal nutzbare Lithiierungsbereich der Anode jedoch nicht völlig ausgenutzt wird [58], kommt es für gewöhnlich nur zu einer Ausdehnung von bis zu 5 % der Graphitpartikel [56, 75]. Die Ausdehnung der Partikel ist eine mechanische Belastung für die Partikel selbst und zudem für die Verbindungen zwischen Partikeln, zwischen Partikeln und Stromableiter sowie zwischen Partikeln und der ausgebildeten SEI. In der Folge können Partikel brechen (engl. *particle cracking*), den Kontakt zueinander oder zum Stromableiter verlieren sowie Rissbildungen in der SEI Schicht entstehen [56, 70, 71]. Diese Prozesse führen zu einer Beschädigung des Aktivmaterials und zur Abnahme des SOH oder zu einem Widerstandsanstieg der Zelle. In den folgenden Absätzen wird daher genauer auf diese Alterungsmechanismen eingegangen.

Bilden sich in der SEI Schicht Risse, kommt erneut Aktivmaterial mit Elektrolyt in Kontakt. Durch die wiederum ablaufende Reaktion dieser Komponenten wird die SEI Schicht erneuert und wieder geschlossen [76–81]. Da an der Reaktion sowohl zyklisierbares Lithium als auch Aktivmaterial und Elektrolyt beteiligt sind, kommt es durch die Erneuerung der SEI Schicht zu LAM und LLI, messbar durch einen abnehmenden SOH und einen ansteigenden Innenwiderstand.

Die Volumenänderung der Graphitpartikel ist bei niedrigen Lithiierungsgraden von weniger als 10 % des Anodenaktivmaterials am größten [82]. Niedrige Lithiierungsgrade des Anodenaktivmaterials entsprechen dabei niedrigen SOC [58]. Vor allem an den Kanten der Graphenschichten kann die Volumenausdehnung zu einem Verbindungsverlust der Partikel führen [82]. Neben der Volumenausdehnung ist eine mögliche (Co-)Interkalation von Bestandteilen des Solventen während der Graphitinterkalation, was als Graphitexfoliation bezeichnet wird, eine weitere Ursache für den Kontaktverlust zwischen Partikeln [76, 83]. Beide Alterungsmechanismen führen zu einem Kapazitätsverlust durch LAM.

Aufgrund der beschriebenen Volumenänderung kann es neben dem Kontaktverlust zwischen Aktivmaterialpartikeln auch zu einem Kontaktverlust zwischen Aktivmaterialpartikeln und Stromableiter kommen [77, 84]. Ein Abreißen von Aktivmaterialpartikeln vom Stromableiter entspricht nach Abbildung 2.2 LAM und führt vor allem zu einer Erhöhung des Innenwiderstands.

Lithium-Plating

Neben dem Wachstum der SEI ist Lithium-Plating einer der Hauptalterungsmechanismen in LIZ [66]. Als Lithium-Plating wird die Abscheidung von metallischem Lithium an der Oberfläche des Anodenaktivmaterials bezeichnet. Dabei entsteht das Lithium-Metall durch die Reduktion von gelösten Lithium-Ionen, die sich im Elektrolyt befinden. Diese Reaktion tritt auf, wenn Lithium-Ionen nicht ausreichend schnell in die Gitterstruktur der Anode interkalieren können und das Anodenpotential an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt einen bestimmten Grenzwert (Gleichgewichtspotential der metallischen Lithium-Abscheidung) unterschreitet [85–89]. Dieser Grenzwert wird für das Anodenpotential oftmals mit 0 V gegenüber Li/Li^+ angenommen [85, 87, 88], wobei unterschiedliche Faktoren zu einem höheren [90] oder niedrigeren [91] Grenzwert führen können. Metallisches Lithium benötigt in der Anode mehr Platz als interkaliertes Lithium und kann zu Dendritenwachstum führen [92–94]. Durch Lithium-Plating entsteht eine zusätzliche mechanische Belastung, die unter Umständen zur Deformation des Separators und bei verstärktem Dendritenwachstum zum internen Zellkurzschluss führen kann. Im möglichen Falle eines dadurch verursachten thermischen Durchgehens (engl. *thermal runaway*) der LIZ verstärkt metallisches Lithium die Wärmegeneration in den Zellen, weshalb Lithium-Plating den sicheren Betrieb der LIZ erheblich beeinträchtigen kann [93].

Aufgrund ihres niedrigen Gleichgewichtspotentials bei hohen SOC sind Graphit- und Silizium-Graphit-Anoden anfällig für Lithium-Plating [58, 95]. Generell gilt, dass die Gefahr von Lithium-Plating mit

steigenden SOC, abnehmenden SOH, erhöhten Laderaten sowie sinkenden Temperaturen zunimmt [86, 96, 97]. Weiterhin fördern Elektroden mit einer geringen Porosität das Auftreten von Lithium-Plating [58, 98]. Da durch Lithium-Plating zudem Lithium-Ionen mit Elektrolyt in Kontakt kommen, trägt dies zum Wachstum der SEI bei und führt zu LLI. Kommt es aufgrund von Lithium-Plating zum Kontaktverlust zwischen Partikeln oder werden diese sogar abgetrennt, so kann Lithium-Plating zudem zur Abnahme der aktiven Anodenoberfläche führen, was LAM entspricht. [64, 66, 72, 96]. Kommt es in einer nachfolgenden Phase zur Auflösung des abgeschiedenen Lithiums und zur Interkalation des Lithiums in die Gitterstruktur des Graphits, so wird dies als Lithium-Stripping bezeichnet [85, 88].

Alterungsmechanismen der Kathode

Für die Degradation des Kathodenmaterials sind hauptsächlich strukturelle Veränderungen im Aktivmaterial, Übergangsmetallauflösung und Deckschichtbildung verantwortlich [99]. Auf diese Effekte wird nachfolgend eingegangen. Die in dieser Arbeit untersuchte Zelle basiert auf einem NMC-811-Kathodenmaterial, weshalb im Besonderen die Eigenschaften und Alterungsmechanismen dieses Aktivmaterials beschrieben werden.

SPI-Bildung

Die Bildung einer Deckschicht tritt innerhalb von LIZ auch an der Kathode auf und wird als solid electrolyte interface (SPI) bezeichnet [100–104]. Durch die Reaktion von Elektrolyt mit Lithium aus dem Aktivmaterial der Kathode kommt es auch hier zu LLI und LAM [64]. Im Unterschied zur Anode wird der Wachstumsprozess der Kathodendeckschicht jedoch durch die SPI nicht so stark gehemmt wie durch die SEI an der Anode [105–107]. Die Volumenarbeit von NMC-Kathodenmaterialien ist geringer als die von Graphit (oder Silizium) und spielt hinsichtlich der Aktivmaterialdegradation daher für gewöhnlich eine untergeordnete Rolle [55, 108]. Dennoch kann es durch die Volumenarbeit an der Kathode ebenfalls zu Partikelbrüchen sowie zum Kontaktverlust zwischen Partikeln oder zwischen Partikeln und Stromableiter kommen [71, 109]. Verursacht die Volumenarbeit Risse in der SPI, kommt es, wie an der Anode, zu nachgelagerten Reparaturprozessen. Während des Reparaturprozesses oxidiert Elektrolyt an der Kathodenoberfläche, wodurch die SPI weiter anwächst [64]. Wie die SEI an der Anode tragen die SPI und ihr Wachstum zum Innenwiderstand der Zelle sowie dessen Erhöhung bei [64, 70–74, 99].

Auflösung von Übergangsmetallen

Im NMC-Aktivmaterial der Kathode kann es zur Auflösung der Übergangsmetalle von Nickel, Mangan und Cobalt kommen. Die dadurch aus dem Aktivmaterial der Kathode oxidierten Metallionen wandern anschließend zur Anode und tragen dort zu einem verstärkten Wachstum der SEI bei [72, 110–112]. Für LIZ mit NMC-Kathoden konnten mit abnehmendem SOH der Zelle sowohl abgeschiedenes Nickel als auch Mangan und Cobalt an der Anode nachgewiesen werden, wobei Mangan am häufigsten auftrat [99, 113]. Das Anodenmaterial wird durch die Metallabscheidung offenbar nicht geschädigt, die Abscheidung verschlechtert jedoch die Ionenkinetik und erhöht dadurch den Innenwiderstand der Zelle [114–118]. Auf dem Weg von der Kathode zur Anode kann es zudem vorkommen, dass ein Teil der oxidierten Metallionen den Separator nicht passieren kann und dadurch dessen Poren verschließt. Dieser Porenverschluss lässt wiederum den Innenwiderstand der Zelle ansteigen [66]. Insgesamt führt die Auflösung der Übergangsmetalle zu LLI und LAM, womit Kapazitäts- und Leistungsverlust der LIZ verbunden sind.

Strukturelle Veränderungen des Aktivmaterials

Neben der Bildung der SPI und der Auflösung von Übergangsmetallen sind strukturelle Veränderungen des Kathodenaktivmaterials hauptverantwortlich für die Degradation der Kathode [119]. Wird das NMC-811-Kathodenmaterial stark delithiiert, was in LIZ bei hohen SOC eintritt [58], so kann dies irreversible strukturelle Veränderungen des Kathodenaktivmaterials verursachen [72, 99]. Strukturelle Veränderungen entstehen in Lithium-Nickel-Oxiden, indem Nickelatome während der Delithiierung der Kathode frei gewordene Gitterplätze von Lithium-Ionen einnehmen und eine Schicht aus Salzkristallen zwischen dem Aktivmaterial und der SPI ausbilden [120, 121]. Dabei wird Sauerstoff freigesetzt, der zu einer Oxidation des Elektrolyts und einem Anwachsen der SPI führt [66, 122, 123]. Irreversible Strukturveränderungen des NMC-Kathodenmaterials sind demnach ebenfalls mit Kapazitäts- und Leistungsverlust aufgrund von LLI und LAM verbunden.

Alterungsmechanismen von Elektrolyt, Separator und Stromableitern

Der Elektrolyt ist als Reaktionspartner an den zuvor beschriebenen Zersetzungsreaktionen und der Bildung von SEI und SPI beteiligt. Durch die Zersetzungsreaktionen verändert sich die Konzentration des Leitsalzes im Elektrolyten, wodurch die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten abnimmt [124]. Gleichzeitig führt die abnehmende Leitfähigkeit des Elektrolyten zu einem Anstieg des ohmschen Widerstandes der LIZ [125, 126]. Weiterhin werden bei der Elektrolytzersetzung gasförmige Reaktionsprodukte freigesetzt, wodurch der Zellinnendruck erhöht wird [72, 127]. Wird der Elektrolyt kontinuierlich zersetzt, so droht die Zelle langfristig auszutrocknen [128, 129].

Lagern sich in den Poren des Separators die Reaktionsprodukte der Elektrolytzersetzung ab, so können die Poren des Separators verstopfen. Verstopfte Poren verringern die ionische Leitfähigkeit der Zelle und hemmen die Transportmechanismen Migration und Diffusion. Dies kann zur Folge haben, dass Teile des Aktivmaterials nicht mehr für Lithium-Ionen erreichbar sind. [66, 103] Dies erhöht wiederum das lokale Überpotential und kann zu Lithium-Plating führen [95, 130]. Wie bereits erwähnt kann der Separator durch Dendritenbildung und -wachstum mechanisch durchstoßen werden, was zu einem internen Kurzschluss in den LIZ führt [92–94].

Wie aus Abbildung 2.2 ersichtlich wird, altern Stromableiter hauptsächlich durch Korrosion. An der Kathode kommt es am Aluminiumableiter zu Korrosion, wenn Aluminium mit Reaktionsprodukten wie beispielsweise Fluorwasserstoff in Kontakt kommt [118, 119]. Zudem kann es an der Anode zur Korrosion des Kupferableiters kommen, indem die LIZ tiefentladen werden und dabei das Anodenpotential gegenüber Li/Li^+ auf über 3,2 V ansteigt [131]. Ein weiterer Alterungsmechanismus der Stromableiter ist die mechanische Verformung, die durch die bereits beschriebene Volumenausdehnung der Aktivmaterialien verursacht werden kann. Durch die Verformung kann es folglich zum Kontaktverlust zwischen Aktivmaterial und Stromableiter kommen, wodurch Teilbereiche des Aktivmaterials inaktiv werden und nicht mehr zur Zellkapazität beitragen [132, 133].

2.3 Kalendarische und zyklische Batteriealterung

Die Alterungsmechanismen von LIZ können wie in Abbildung 2.2 gezeigt den unterschiedlichen Komponenten der LIZ zugewiesen werden. Neben der Kategorisierung der Alterungsmechanismen wird zusätzlich zwischen kalendarischer und zyklischer Alterung unterschieden [134]. Der SOH von LIZ nimmt bei der zyklischen Alterung durch Alterungsmechanismen ab, die durch das Laden und Entladen der

LIZ verursacht werden. Als Beispiel wäre hier Lithium-Plating zu nennen, das wie oben beschrieben im Betrieb der Zelle auftritt, wenn das Anodenpotential gegenüber Li/Li^+ unter 0 V fällt. Sobald LIZ funktionsfähig aufgebaut und formiert sind, können auch ohne aktiven Betrieb der LIZ unerwünschte Nebenreaktionen ablaufen. Die damit verbundene Abnahme des SOH wird als kalendarische Alterung bezeichnet [134]. Kalendarische Alterung wird durch unerwünschte Nebenreaktionen zwischen den Aktivmaterialien an Anode und Kathode sowie dem Elektrolyten verursacht [135]. Das bedeutet, kalendarische Alterung entsteht maßgeblich durch die Oxidation sowie Reduktion des Elektrolyten, die zu einem Wachstum von SEI und SPI führen. Die Intensität der Nebenreaktionen ist abhängig von der Temperatur, dem SOC und der Dauer der Lagerung [136]. Wird eine Zelle zyklisiert, überlagern sich kalendarische und zyklische Alterung, was dem Prinzip der Superposition folgt [135, 137, 138]. Mit steigender Dauer von zyklischen Alterungsexperimenten wird es daher zunehmend schwieriger, Alterungsmechanismen eindeutig der kalendarischen oder der zyklischen Alterung zuzuordnen.

2.4 Einflussfaktoren der Batteriealterung

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, führen sowohl kalendarische als auch zyklische Alterung zur Abnahme der nutzbaren Kapazität sowie zu einem Anstieg des Innenwiderstands. Mit welcher Intensität kalendarische und zyklische Alterungsmechanismen auftreten, hängt jedoch von unterschiedlichen Faktoren ab. Nachfolgend soll daher untersucht werden, welchen Einfluss das Ladeprofil, gewählte Spannungsgrenzen und Zyklisierfenster, eine veränderte konstant Spannung (engl.: constant voltage, CV) Phase, der Ladungsdurchsatz sowie die Temperatur auf die Alterungsmechanismen von LIZ haben. Da vom Hersteller für die verwendete Zelle eine deutlich größere Stromrate für den Entladeprozess spezifiziert wurde (siehe Tabelle 4.1), wird das Entladeprofil in diesem Abschnitt nicht genauer betrachtet.

Ladeprofile

Das konstant Strom - konstant Spannung (engl.: constant current - constant voltage, CC-CV) Ladeprofil ist eines der am häufigsten verwendeten Ladeprofile für LIZ [139]. Das CC-CV-Ladeprofil teilt sich in zwei Phasen auf. Zunächst werden die LIZ während der konstant Strom (engl.: constant current, CC) Phase mit einem konstantem Strom bis zu einem definierten Spannungskriterium geladen. Sobald das Spannungskriterium erreicht ist, endet die CC-Phase und es folgt die CV-Phase. In der CV-Phase wird der Ladestrom so geregelt, dass die Spannung der Zelle konstant bleibt. Überschreitet die CV-Phase einen zuvor festgelegten Zeitraum oder unterschreitet der Ladestrom den zuvor festgelegten Grenzstrom $I_{\text{Ch-CV}}$, wird die CV-Ladephase beendet. Die Dauer der CC-Phase wird maßgeblich durch die gewählte C-Rate definiert. Mit steigender C-Rate nimmt die Dauer der CC-Ladephase ab und die CC-Ladezeit sinkt. Gleichzeitig nimmt bei steigenden C-Raten und bei hohen SOC die Gefahr von Lithium-Plating zu, was unbedingt zu vermeiden ist [140]. Während des Ladevorgangs kommt es aufgrund lokaler Potentialunterschiede zu einer inhomogenen Lithiierung des Anodenaktivmaterials. Werden die Aktivmaterialpartikel lokal inhomogen belastet, fördert dies die lokale Alterung im Anodenaktivmaterial. Da steigende C-Raten die inhomogene Lithiierung zusätzlich verstärken, erhöhen steigende C-Raten auch die Gefahr lokal inhomogener Alterung. [141] Die C-Rate sollte somit idealerweise so gewählt werden, dass sie die Ladedauer möglichst minimiert, ohne dabei die Alterungsrate zu steigern. Die Auswirkungen der CV-Phase werden später in diesem Kapitel beschrieben.

Um eine geringe Ladezeit zu ermöglichen und dennoch der Gefahr von Lithium-Plating bei konstanten Ladestromraten zu entgehen, kann das sogenannte Multistufenladen (engl.: multistage constant current

charging, MSCC) verwendet werden. Das MSCC ist eine adaptierte Form des CC-CV Ladens. Dabei wird auf die CV-Phase gänzlich verzichtet und die vormalige CC-Ladephase mit konstanter C-rate in mehrere CC-Ladephasen mit abnehmender Stromrate aufgeteilt [142, 143]. Die genauen Stufen sind zellindividuell zu ermitteln. Da sich die Überpotentiale innerhalb der LIZ mit abnehmendem SOH verändern, nimmt die Gefahr von Lithium-Plating auch für das MSCC Ladeverfahren wieder zu, weshalb die Stufen an den Alterungsverlauf angepasst werden sollten.

Eine Alternative zu CC-CV- und MSCC-Ladeprofilen sind Puls-ladeverfahren. Diese Puls-ladeverfahren basieren auf einem kontinuierlichen Wechsel der Stromrate sowie in einigen Fällen auch der Pulsrichtung [144]. Der Ladestrom kann demnach reduziert oder sogar durch einen Entladepuls ersetzt werden, bevor nach einer möglichen Ruhephase die Zelle weiter geladen wird. Ruhephasen oder Entladepulse werden eingesetzt, um die Überpotentiale innerhalb der Zelle für die nächste Ladephase zu reduzieren und somit eine bessere Ausnutzung des Aktivmaterials zu erreichen. Ob Puls-ladeverfahren keinen [145, 146], einen positiven [145, 147, 148] oder negativen [144, 149] Einfluss auf die Alterungsrate haben, ist nicht abschließend geklärt.

Eine Weiterentwicklung der beschriebenen Ladeverfahren sind anodenpotentialgesteuerte Ladeverfahren. Die Herausforderung dieser Ladeverfahren liegt darin, mit Hilfe echtzeitfähiger Modelle das Anodenpotential der Zellen im Batteriemanagementsystem abzubilden und die Ladephasen danach auszurichten. Eine mögliche Implementierung eines anodenpotentialgesteuerten Ladeverfahrens wird von Remmlinger et al. [150] erläutert. Dabei wird das beschriebene CC-CV-Verfahren durch eine zusätzliche Phase mit konstantem Anodenpotential (engl.: constant anode potential, CP) zwischen CC- und CV-Phase ergänzt. In der CC-Phase wird bei diesem Verfahren die Zelle zunächst mit einem konstanten Ladestrom geladen und die Zellspannung unterhalb der Ladeschlussspannung sowie das Anodenpotential über 0 V gegenüber Li/Li⁺ gehalten. In der anschließenden CP-Phase wird der Ladestrom so geregelt, dass sich ein konstantes Anodenpotential mit einem Wert oberhalb von 0 V einstellt, um Lithium-Plating zu vermeiden. In der abschließenden CV-Phase nimmt der Ladestrom kontinuierlich ab und das Anodenpotential steigt laut Remmlinger et al. [150] für gewöhnlich wieder an. Insgesamt soll durch dieses Verfahren Lithium-Plating in allen Ladephasen vermieden werden. Echtzeitfähige Modelle sollten dabei auch Alterungseffekte der Anode berücksichtigen, um auch bei gealterten LIZ mit diesem Verfahren Lithium-Plating zu vermeiden.

Neben den genannten Ladeverfahren werden auch spannungsgesteuerte Ladeverfahren (z.B. Voltage Trajectory [151]) oder Mischformen aus strom- und spannungsgesteuerten Ladeverfahren eingesetzt. Auf diese Ladeverfahren wird nachfolgend nicht im Detail eingegangen, da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich CC-CV Ladeprofile mit variierendem Grenzstrom in der CV-Phase eingesetzt werden.

Spannungsgrenzen und Zyklisierfenster

Im Datenblatt von LIZ spezifiziert der Zellhersteller die zulässige minimale und maximale Zellspannung. Innerhalb dieser Spannungsgrenzen ist ein sicherer Betrieb der LIZ gewährleistet. Wird die untere Spannungsgrenze unterschritten, kommt es zur Tiefentladung der LIZ. Das Überschreiten der oberen Spannungsgrenze wird als Überladen bezeichnet. In beiden Fällen kommt es zu irreversiblen Schäden innerhalb der LIZ und zu erhöhten Alterungsraten, wie in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben. Bei der Wahl des Betriebsprofils sind Tiefentladung und Überladung der LIZ demnach unbedingt zu vermeiden. [31] Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass die LIZ innerhalb der zugelassenen Spannungsgrenzen betrieben werden. Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, kann auch der Betrieb im spezifizierten Spannungsbereich zu erhöhten Alterungsraten führen. Dabei werden erhöhte Alterungsraten offenbar bevorzugt hervorgerufen, wenn die LIZ in den Randbereichen des zugelas-

nen Spannungsbereichs betrieben werden. Um diese Randbereiche zumindest teilweise auszuschließen, bieten sich daher hauptsächlich zwei Möglichkeiten an. Erstens: Die untere Spannungsgrenze wird angehoben und gleichzeitig die obere Spannungsgrenze reduziert. Zweitens: Es wird nur diejenige Spannungsgrenze angepasst, die für die Alterungsrate kritischer erscheint. Die Vorteile der ersten Variante sind, dass beide kritischen Spannungsbereiche vermieden werden. Popp et al. [53] haben hierzu unterschiedliche Zyklisierfenster für die in dieser Arbeit verwendete Zelle untersucht und herausgefunden, dass ein Zyklisierfenster zwischen 20 % und 80 % SOC die niedrigste Alterungsrate verursachte. Nach [152] und [153] sollte bei der Wahl des Zyklisierfensters zudem beachtet werden, dass Phasenübergänge des Graphitmaterials möglichst vermieden werden, da ansonsten auch eng gewählte Zyklisierfenster zu erhöhten Alterungsraten führen können. Werden beide Spannungsgrenzen gleichzeitig eingeschränkt, kann nicht mehr klar unterschieden werden, ob die Einschränkung der oberen oder unteren Spannungsgrenze verantwortlich für eine veränderte Alterungsrate ist. Aus diesem Grund liegt der Fokus dieser Arbeit auf der beschriebenen zweiten Variante. Da sich bei hohen Spannungen die Volumenarbeit der Anode mit möglichen strukturellen Veränderungen des Kathodenmaterials überlagert, wird eine Anpassung der oberen Spannungsgrenze gegenüber der unteren Spannungsgrenze favorisiert. Der Einfluss der oberen Spannungsgrenze auf das Alterungsverhalten von Einzelzellen wird daher in Kapitel 6 für zwei unterschiedliche Spannungsgrenzen untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse werden für das Design der Alterungsstudie an parallel verschalteten Zellen genutzt, die in Kapitel 8 beschrieben wird. Zusätzlich wird in Kapitel 8 der Einfluss einer herabgesetzten Spannungsgrenze in Kombination mit unterschiedlichen initialen Zellvariationen überprüft.

CV-Phase

In der CV-Phase wird die an den Klemmen der LIZ messbare Spannung konstant gehalten und der Strom fällt ab. Fällt der Strom unter eine zuvor definierte Grenze, wird die CV-Phase beendet. Die Länge der CV-Phase ist demnach abhängig vom definierten Grenzstrom. Dabei nimmt die Dauer der CV-Phase mit abnehmenden Grenzströmen zu. Hinsichtlich der Zellalterung bedeutet dies, dass mit zunehmender Länge der CV-Phase auch die Verweilzeit bei erhöhten Zellspannungen zunimmt. Wie von Jung et al. [154] gezeigt, kann es zur Instabilität von NMC-811-Materialien bei hohen SOC kommen. Eine verlängerte CV-Phase birgt demnach für das verwendete NMC-811-Kathodenmaterial eine erhöhte Gefahr für strukturelle Veränderungen. Während der CC-Ladephase kommt es in der Anode zu einer inhomogenen Stromverteilung, wodurch das Aktivmaterial inhomogen lithiiert wird [141]. Aufgrund des abnehmenden Stroms in der CV-Phase sinken die Überpotentiale zwischen fester und flüssiger Phase. Reduziert sich das Überpotential, trägt der Spannungsabfall weniger zur messbaren Klemmenspannung bei und die LIZ können weiter innerhalb der angegebenen Spannungsgrenzen betrieben werden. Das bedeutet konkret, dass weiterhin Lithium-Ionen in das Aktivmaterial interkalieren können und die CV-Phase dadurch insgesamt eine homogenere Lithiierung des Aktivmaterials fördert [141]. Hierdurch können im nachfolgenden Entladezyklus die Partikel gleichmäßiger belastet werden, weshalb eine homogenere Alterung des Anodenaktivmaterials vermutet wird [141]. Durch eine Variation der Länge der CV-Phase kann demnach untersucht werden, ob die negativen Einflüsse der Kathode zu einer erhöhten Alterungsrate führen oder eine vermutete, homogenere Lithiierung des Anodenaktivmaterials die Alterungsrate verringert.

Ladungsdurchsatz

Die durch zyklische Alterung verursachte Alterungsrate ist abhängig vom erzielten Ladungsdurchsatz [6, 64, 155]. Demnach nimmt der SOH mit zunehmendem Ladungsdurchsatz ab. Der Ladungsdurchsatz ist abhängig von der gewählten C-Rate und der Anzahl an durchgeführten Zyklen. Die in einem Zyklus umgesetzte Ladungsmenge sinkt mit abnehmendem SOH, da die nutzbare Kapazität der Zelle

abnimmt [6]. Um die insgesamt erreichte Zyklenzahl unterschiedlicher Zellen, Profile und Umgebungsbedingungen miteinander vergleichen zu können, wird die während der Zyklisierung umgesetzte Ladung kumuliert und die Anzahl an äquivalenten Vollzyklen (ÄVZ, engl.: equivalent full cycles, EFC) berechnet.

Ladungsumsatz entsteht innerhalb von LIZ durch die Bewegung von Lithium-Ionen zwischen Anode und Kathode. Wie bereits beschrieben sind damit (De-)Lithierungs- und Alterungsprozesse verbunden. Sofern aufgrund des gewählten Ladeprofiles Lithium-Plating vermieden wird, geht mit einem erhöhten Ladungsumsatz vor allem die wiederkehrende Volumenarbeit der Aktivmaterialpartikel einher. Diese führt wiederum zu Rissbildungen und einem Wachstum der SEI durch die einsetzenden Reparaturprozesse. Zusammenfassend ist somit mit einem erhöhten Ladungsumsatz vor allem verstärktes SEI Wachstum verbunden.

Temperatur

Die wichtigsten temperaturabhängigen Größen, die sowohl die Aktivmaterialpartikel als auch den Elektrolyten beeinflussen, sind deren Leitfähigkeiten, Diffusivitäten und die molare Aktivität des Elektrolyten [58, 156]. Ebenfalls temperaturabhängig ist der (De-)Lithierungsprozess der Lithium-Ionen an der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial. Der entscheidende Parameter für die Wechselwirkung zwischen diesen Phasen ist die temperaturabhängige Austauschstromdichte. Da in den verwendeten LIZ sowohl Graphit als auch Silizium als Aktivmaterial eingesetzt werden, kann für die Alterungsrate entscheidend sein, ob bei veränderten Temperaturbedingungen veränderte Lithierungsprozesse für die Materialien vorliegen. Dies bedeutet konkret, ob mit steigenden oder fallenden Temperaturen der (De-)Interkalationsprozess bevorzugt für eines der Materialien abläuft. Richter et al. [57] und Lory et al. [29] haben hierzu Silizium-Graphit-Anoden untersucht und herausgefunden, dass bei sinkenden Temperaturen die Lithium-Ionen bevorzugt in das Graphitgitter interkalieren. Dies führt zu erhöhten Konzentrations- und Potentialgradienten zwischen Silizium- und Graphitpartikeln im Anodenaktivmaterial, die sich aufgrund der trägeren Transportprozesse nachfolgend langsamer ausgleichen [29, 57, 157, 158]. Weiterhin führen die bei sinkenden Temperaturen trägeren Transportprozesse in der festen und flüssigen Phase sowie die ebenfalls reduzierte Elektrodenkinetik zu einem erhöhten Überpotential zwischen den Phasen, was, wie bereits beschrieben, das Auftreten von Lithium-Plating fördert [125, 156, 159–161].

Die Gefahr von Lithium-Plating steigt somit bei fallender Temperatur und sinkt bei steigender Temperatur. Dies ist für steigende Temperaturen hauptsächlich auf die verbesserten Eigenschaften des Elektrolyten zurückzuführen. Die verbesserten Elektrolyteigenschaften fördern jedoch unerwünschte Nebenreaktionen zwischen Elektrolyt und Aktivmaterialien sowie innerhalb des verwendeten NMC-811-Kathodenmaterials. Demnach fördern steigende Temperaturen das zusätzliche Wachstum von SEI und SPI durch verstärkte Oxidation und Reduktion des Elektrolyten sowie die Auflösung von Übergangsmetallen an der Kathode [112, 162–164]. Dies führt insgesamt zu LAM und LLI und verursacht Kapazitätsverlust und Innenwiderstandsanstieg. Wie sich fallende oder steigende Temperaturen gegenüber der Referenztemperatur von 25 °C hinsichtlich der Alterungsrate der verwendeten LIZ auswirken, wird daher für die Temperaturen 0 °C, 10 °C und 40 °C evaluiert.

2.5 Definition der Lebensdauer

Damit die Lebensdauer der LIZ einheitlich bewertet und verglichen werden kann, ist es nötig ein Kriterium für das EOL zu definieren. Das EOL von LIZ ist in der Regel erreicht, wenn die aktuelle Kapazität soweit abgesunken ist, dass ein SOH von 80 % unterschritten wird. In automobilen Anwendungen wird teilweise 70 % als Grenze eingesetzt. Ein alternatives Kriterium ist die Zunahme des Innenwiderstands um mindestens 20 % des initialen Wertes. [30, 31, 63, 165–168]

Für diese Arbeit wird daher definiert, dass das EOL einer gealterten Zelle erreicht ist, wenn ihre aktuelle Kapazität C_{akt} 80 % des initialen Kapazitätswertes C_{ini} unterschreitet. Eine alternative Definition des SOH wäre auch durch den Bezug auf die Nennkapazität C_N möglich. Aufgrund initialer Zellvariationen (siehe Kapitel 5) würde dies jedoch zur schlechteren Vergleichbarkeit der Entwicklung der SOH führen. Folglich wird der SOH im weiteren Verlauf der Arbeit stets mit Bezug auf die initiale Kapazität der jeweiligen Zelle ermittelt, wie in Gleichung 4.25 beschrieben.

3 Grundlagen der Stromaufteilung

In parallel verschalteten Systemen kann sich der Strom zwischen den parallel verschalteten Zellen inhomogen aufteilen. Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, teilen sich die Ströme jedoch nicht zwingend ideal auf, sondern es kommt zu einer inhomogenen Stromaufteilung. In welchem Verhältnis sich die Ströme aufteilen, hängt von unterschiedlichen Faktoren ab. Diese Faktoren lassen sich in zellinterne und zellexterne Faktoren unterteilen. Als zellinterne Faktoren gelten Faktoren, die die Klemmenspannung U_{Zelle} beeinflussen, wobei sich die Klemmenspannung U_{Zelle} aus der Ruhespannung (engl.: open-circuit-potential, U_{OC}) und unterschiedlichen Überspannungen (engl.: overpotential, U_{OP}) zusammensetzt. Als zellexterne Faktoren sind alle Leitungs- und Übergangswiderstände sowie die Wahl des Anschlusspunktes und das Schaltungsdesign der seriell und parallel verschalteten Zellen zu nennen. Das nachfolgende Kapitel beschreibt daher zunächst allgemein die Entstehung der Stromaufteilung in parallel verschalteten Systemen und geht im Anschluss auf die Ursachen für eine inhomogene Stromaufteilung ein.

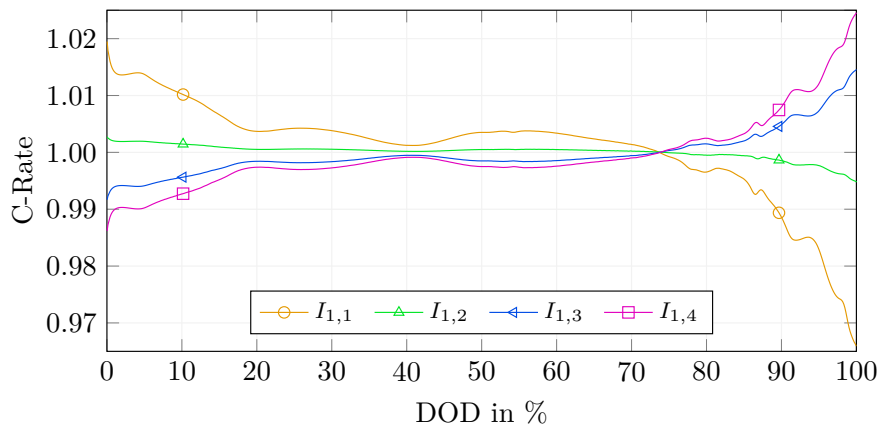


Abbildung 3.1: Simulierte Stromaufteilung zwischen vier parallel verschalteten LG INR18650MJ1 Zellen während einer Entladung mit 1C pro Zelle. Für alle Zellen wurde ein SOH von 100 % angenommen und die Entladung wurde bei 25 °C mit einer seitlichen Kontaktierung durchgeführt.

3.1 Entstehung der Stromaufteilung

In Abbildung 3.2 ist ein vereinfachtes Ersatzschaltbild von zwei parallel verschalteten Zellen mit den Klemmenspannungen $U_{c,1,1}$ und $U_{c,1,2}$ dargestellt. Die Widerstände $R_{1,1}$ und $R_{1,2}$ fassen in dieser vereinfachten Betrachtung alle externen Faktoren zusammen, also alle im Strompfad des jeweiligen Stranges befindlichen Widerstände. Eine Temperaturabhängigkeit der genannten Parameter ist für diesen vereinfachten Ansatz, der zudem nur einen statischen Zustand beschreibt, nicht berücksichtigt. Der Anschlusspunkt des Systems liegt jeweils mittig zwischen den Strängen. Nach der kirchhoffschen Knotengleichung ergibt sich der Gesamtstrom I_{ges} aus der Summe der Strangströme I_1 und I_2 . [41, 44, 128, 143, 149] Gleichung 3.1 gibt den mathematischen Zusammenhang an:

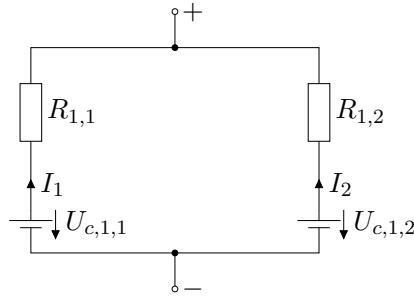


Abbildung 3.2: Vereinfachtes Ersatzschaltbild von zwei parallel verschalteten Zellen. Die Widerstände $R_{1,1}$ und $R_{1,2}$ vereinen alle Widerstände der jeweiligen Stränge. Die Spannungen $U_{c,1,1}$ und $U_{c,1,2}$ entsprechen den Klemmenspannungen der Zellen $c_{1,1}$ und $c_{1,2}$.

$$I_{\text{ges}} = I_1 + I_2 \quad (3.1)$$

In welchem Verhältnis sich die Ströme aufteilen, kann mit Hilfe der kirchhoffschen Maschengleichung aus Gleichung 3.2 berechnet werden, indem diese unter Einsatz des ohmschen Gesetzes aus Gleichung 3.5 nach I_1 aufgelöst wird. Dadurch ergibt sich die nachfolgend angegebene Gleichung 3.3:

$$U_{R_{1,1}} + U_{c,1,1} = U_{R_{1,2}} + U_{c,1,2} \quad (3.2)$$

$$I_1 = \frac{U_{c,1,1} - U_{c,1,2} + R_{1,2} \cdot I_2}{R_{1,1}} = \frac{1}{R_{1,1}} \underbrace{(U_{c,1,1} - U_{c,1,2})}_{\text{interne Faktoren}} + \underbrace{\frac{R_{1,2}}{R_{1,1}}}_{\text{externe Faktoren}} I_2 \quad (3.3)$$

Demnach teilt sich der Gesamtstrom I_{ges} für das hier betrachtete, vereinfachte Modell zweier parallel verschalteter Zellen nach Gleichung 3.3 unter anderem dann homogen auf I_1 und I_2 auf, wenn sowohl $U_{c,1,1}$ und $U_{c,1,2}$ als auch $R_{1,1}$ und $R_{1,2}$ übereinstimmen. Eine homogene Stromaufteilung zwischen den parallel verschalteten Zellen würde zudem entstehen, wenn die Summanden aus Gleichung 3.3 zwar betragsmäßig gleich, jedoch mit unterschiedlichen Vorzeichen versehen wären. Dabei hängen die Klemmenspannungen $U_{c,1,1}$ und $U_{c,1,2}$ von der Ruhespannung U_{OC} , der Spannungshysterese $U_{\text{Hysterese}}$, dem Einfluss der Entropie U_{Entropie} und der gesamten U_{OP} ab. Welche Widerstände im Detail unter den in Abbildung 3.2 dargestellten Widerständen $R_{1,1}$ und $R_{1,2}$ zusammengefasst wurden und wie diese externen Faktoren die Stromaufteilung beeinflussen, wird im nachfolgenden Abschnitt genauer betrachtet.

3.2 Ursachen für eine inhomogene Stromaufteilung

3.2.1 Zellinterne Faktoren

Ruhespannung

Der größte Anteil der Klemmenspannung U_{Zelle} wird durch die Ruhespannung U_{OC} verursacht [23]. Die Ruhespannung U_{OC} liegt dann zwischen den Zellpolen an, wenn außer der Selbstentladung keine Ausgleichsprozesse mehr innerhalb der Zelle stattfinden [169]. Die Form von U_{OC} hängt von der Stöchiometrie der verwendeten Elektrodenmaterialien sowie dem Balancing der Elektroden ab [58, 170].

Abbildung 3.3 zeigt die Form von U_{OC} von Graphit (C)/LFP und C/NCA gegenüber der verwendeten Zelle mit SiC/NMC. Die C/LFP-Zelle fällt durch ihr ausgeprägtes Spannungsplateau im Bereich zwischen 10 % und 95 % SOC besonders auf. Im Vergleich zu U_{OC} von C/LFP hat U_{OC} der verwendeten Zelle durchweg eine größere Steigung. Durch parallele Verschaltung der verwendeten SiC/NMC-Zelle wird eine unterschiedliche Ruhespannung aufgrund der gezeigten Form von U_{OC} durch unterschiedliche SOC der Zellen hervorgerufen. Ein unterschiedlicher SOC resultiert wiederum aus einer vorhergehenden inhomogenen Strombelastung der Zellen oder einem Unterschied der aktuellen Zellkapazitäten. Hinsichtlich der resultierenden Stromaufteilung führt ein unterschiedlicher SOC der Zellen zu unterschiedlichen U_{OC} und somit zu einer inhomogenen Stromaufteilung. Vor allem in den Randbereichen bei hohen und niedrigen SOC führen bereits kleine Unterschiede im SOC der Zellen aufgrund der erhöhten Steigung von U_{OC} in diesen Bereichen zu einer verstärkten inhomogenen Stromaufteilung.

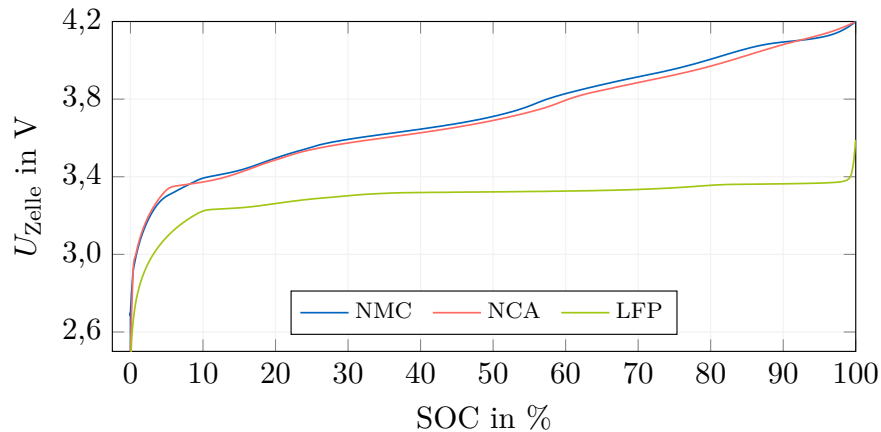


Abbildung 3.3: Ruhespannungskennlinien von Lithium-Ionen-Zellen mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien.

Hysterese

Werden LIZ mit der gleichen, sehr kleinen Stromrate geladen und anschließend entladen, entstehen unterschiedliche Spannungskurven. Der resultierende Spannungsunterschied bei gleichem SOC wird als Hysterese bezeichnet. Abhängig von den verwendeten Elektrodenmaterialien ist die Hysterese in LIZ unterschiedlich stark ausgeprägt [171]. Abbildung 3.4 zeigt die entstehende Hysterese bei der verwendeten SiC/NMC-811-Zelle für eine Stromrate von 0,01 C.

Für SOC größer 30 % zeigt sich eine nahezu konstante Hysterese mit einer maximalen Abweichung von 50 mV bei ca. 60 % SOC. Im Bereich von unter 30 % SOC kommt es sowohl in Form als auch Betrag zu größeren Abweichungen zwischen der Lade- und Entladekurve. Da Zellen im parallelen Verbund entweder gleichzeitig ge- oder entladen werden, befinden sich somit beide Zellen entweder auf dem Lade- oder Entladeast der Ruhespannungskennlinie. Da in dieser Arbeit lediglich CC-Entlade- und CC-CV-Ladeverfahren zum Einsatz kommen, wird die Auswirkung der Hysterese auf die Differenz der Klemmenspannungen verschalteter Zellen (siehe Gleichung 3.3) als gering eingeschätzt.

Entropie

Die Entropie beschreibt den Teil der in einem System vorhandenen Energie, der nicht in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann. Die Entropie gilt daher auf makroskopischer Ebene als Maß für die Unordnung in einem System, die mit den Aktivmaterialpartikeln auf Molekularebene verbunden ist. Dabei kann die Entropie in einem System nur dann verringert werden, wenn sich die Entropie eines anderen Systems mindestens um den gleichen Wert erhöht. Im Hinblick auf LIZ beschreibt die

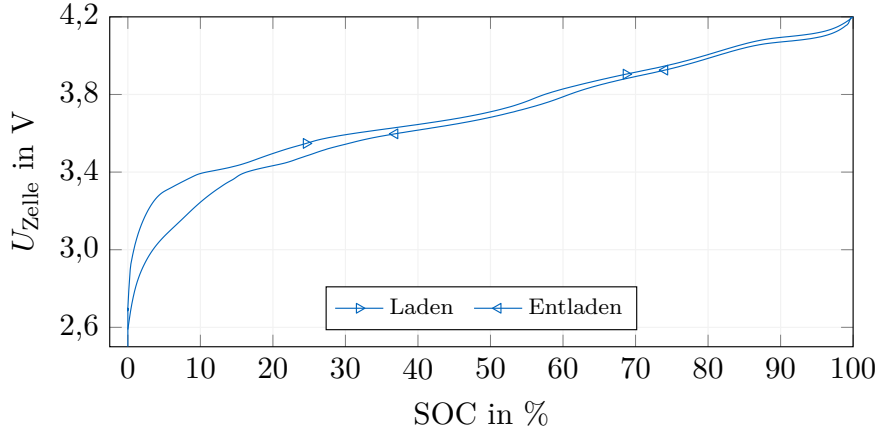


Abbildung 3.4: Entstehende Hysterese bei einer Stromrate von 0,01 C für die verwendete LG INR18650MJ1 Zelle bei einer Temperatur von 25 °C.

Entropie die reversible Wärmegeneration. [172] Der Zusammenhang zur Änderung der Ruhespannung $dU_{OC}(x)$ ist in Gleichung 3.4 angegeben. Dabei beschreibt n die an der Reaktion beteiligte Anzahl von Elektronen, x den Lithierungsgrad (Li_xC_6), F die Faraday-Konstante und dT die Temperaturdifferenz.

$$\Delta S(x) = n \cdot F \cdot \frac{dU_{OC}(x)}{dT} \quad (3.4)$$

Demnach ist der Entropiekoeffizient $\Delta S(x)$ unter konstantem Druck und bei konstanter Lithiumkonzentration proportional zum Quotienten der Änderung der Ruhespannung dU_{OC} gegenüber der Änderung der Temperatur dT [173, 174]. Der Entropiekoeffizient kann gemessen werden, sofern alle Nebenreaktionen innerhalb der Zelle abgeklungen sind. Dies wurde von Zilberman et al. [172] für die verwendete Zelle durchgeführt. Dabei wurde die Spannungsantwort der Zelle bei einer Temperaturänderung von 55 °C auf 40 °C ermittelt. Die gemessene Spannungsdifferenz bei einem SOC von 90 % betrug $-1,5$ mV, was bei der Temperaturdifferenz von -15 K einem Entropiekoeffizienten von $0,1$ mV K⁻¹ entspricht. Zusätzlich ergab sich für die Variation des Entropiekoeffizienten für 24 Zellen ein Wert von weniger als 100 μ V. Die Zellen stammen aus der Produktionscharge, die in dieser Arbeit mit B₁ bezeichnet wird, weshalb davon ausgegangen wird, dass produktionsbedingte Schwankungen der Entropie keinen Einfluss auf die erzielten Ergebnisse haben. Da die parallel verschalteten Zellen zudem stets bei einer konstanten Umgebungstemperatur von 25 °C betrieben wurden, können Unterschiede von U_{OC} aufgrund der Entropie nur von unterschiedlichen, zellindividuellen Erwärmungen im Betrieb abhängen. Der Einfluss der Entropie auf die Stromaufteilung wird daher im Vergleich zu U_{OC} ebenfalls als gering eingeschätzt.

Überspannungen

Die größte Abweichung der Klemmenspannung von der U_{OC} wird durch die in der Zelle entstehende Überspannung verursacht. Die Überspannung einer Zelle setzt sich aus der ohmschen Überspannung (engl.: ohmic overpotential, U_{ohmic}), der Ladungsdurchtrittsspannung (engl.: charge transfer overpotential, U_{CT}), der Konzentrationsüberspannung (engl.: concentration overpotential, U_{con}) und der Kristallisationsüberspannung (engl.: crystallization overpotential, U_{cry}) zusammen. Ohmsche Überspannungen U_{ohmic} treten instantan auf und hängen nach Gleichung 3.5 vom R_i und der aufgeprägten I ab. Die ohmsche Überspannung tritt in den Stromableitern, dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten auf, da diese Komponenten einen ohmschen Widerstand für den elektrischen bzw. ionischen Strom I

darstellen. [175–177]

$$U_{\text{ohmic}} = R_i \cdot I \quad (3.5)$$

Ladungsdurchtrittsüberspannungen U_{CT} werden verursacht, wenn ein Lithium-Ion ein Elektron aufnimmt (Lithiierung) oder abgibt (Delithiierung). Dabei entscheidet das Vorzeichen von U_{CT} , ob es sich an der jeweiligen Elektrode um eine anodische oder kathodische Reaktion handelt. Der Durchtritt an der Phasengrenze findet nur unter Stromfluss statt und stellt einen Widerstand für die Lithium-Ionen dar. Dieser Stromfluss kann sowohl durch die erwünschte Hauptreaktion oder durch unerwünschte Nebenreaktionen verursacht sein. [31, 178] Dieser Zusammenhang kann mit Hilfe der Butler-Volmer-Kinetik beschrieben werden, auf die genauer in Unterabschnitt 4.1.1 eingegangen wird.

Konzentrationsüberspannungen U_{con} sind abhängig von der Lithiumkonzentration und lassen sich in Diffusions- und Reaktionsüberspannungen unterteilen. Diffusionsüberspannungen treten im flüssigen Elektrolyten aufgrund von Konzentrationsunterschieden auf. Weiterhin können Konzentrationsgradienten innerhalb von Partikeln, also innerhalb der festen Phase, entstehen. Lokal unterschiedliche Konzentrationen resultieren in lokal unterschiedlichen Potentialen und somit in einer Potentialdifferenz. Reaktionsüberspannungen hingegen rufen durch der Hauptreaktion vor- und nachgelagerte Reaktionen eine Konzentrationsveränderung hervor. Da in Lithium-Ionen Batterien der Hauptreaktion vor- und nachgelagerte Reaktionen jedoch nicht auftreten, entspricht die Konzentrationsüberspannung bei Lithium-Ionen Batterien der Diffusionsüberspannung. Die resultierende Überspannung U_{con} hängt sowohl von der Temperatur als auch von den Diffusionskoeffizienten der festen und flüssigen Phase ab. [175, 179, 180]

Kristallisationsüberspannungen U_{cry} entstehen beim Aufbau von Metallschichten, beispielsweise durch die Ablagerung von metallischem Lithium und die damit verbundene Dendritenbildung an der Anode [180]. Im regulären Betrieb einer Lithium-Ionen Zelle treten somit keine Kristallisationsüberspannungen auf. Die Ursachen und Folgen von Lithium-Plating sind in Abschnitt 2.2 genauer beschrieben. Gleichung 3.6 fasst die Beiträge von U_{OP} abschließend zusammen:

$$U_{\text{OP}} = U_{\text{ohmic}} + U_{\text{CT}} + U_{\text{con}} + U_{\text{cry}} \quad (3.6)$$

Da alle beschriebenen Größen U_{OC} , $U_{\text{Hysterese}}$, U_{Entropie} und U_{OP} nach Gleichung 3.7 zur Klemmenspannung U_{Zelle} beitragen, wird die Stromaufteilung zwischen parallel verschalteten Zellen ebenso von all diesen Größen beeinflusst, wobei U_{OC} den größten Einfluss hat.

$$U_{\text{Zelle}} = U_{\text{OC}} + U_{\text{Hysterese}} + U_{\text{Entropie}} + U_{\text{OP}} \quad (3.7)$$

3.2.2 Zellexterne Faktoren

Unter zellexternen Faktoren werden in dieser Arbeit alle Widerstände verstanden, die durch Leitungen oder Kontaktierung verursacht werden. Weiterhin wird genauer auf den Einfluss der internen Verschaltung und der Wahl des Anschlusspunktes (engl.: system terminal, ST) eingegangen, die in dieser Arbeit ebenfalls als zellexterne Faktoren betrachtet werden.

Zur Anbindung einer Zelle an umliegende Zellen oder das ST werden elektrische Verbindungen eingesetzt. Im Besonderen muss der positive und negative Systemanschlusspunkt mit den parallel geschalte-

ten Zellen verbunden werden. Diese elektrischen Verbindungen stellen für das System einen elektrischen Widerstand dar und müssen daher hinsichtlich der resultierenden Stromaufteilung berücksichtigt werden. Werden zusätzlich zwischen den seriell und parallel verschalteten Zellen sogenannte Querverbinder eingesetzt, sind diese ebenfalls mit einzubeziehen.

Mögliche Verfahren zur Kontaktierung der Zellen sind Schweißen, Löten, Klemmen oder Schrauben, wobei in industriell gefertigten Batteriemodulen vorwiegend Laserschweißen eingesetzt wird [181, 182]. Bei der Kontaktierung der Zellen entsteht am positiven und negativen Tab der Zelle ein Übergangswiderstand [9]. Dieser Übergangswiderstand unterliegt trotz hoher Produktions- und Fertigungsstandards Schwankungen [182]. Es ist daher wahrscheinlich, dass es aufgrund dieser Abweichungen zu Inhomogenitäten zwischen den parallel verschalteten Zellen kommt und dadurch eine inhomogene Stromaufteilung hervorgerufen wird. Um den Einfluss der beschriebenen Widerstände zu quantifizieren, ist es nötig definierte Variationen des Widerstands reproduzierbar einstellen zu können. Da dies mit den gegebenen Möglichkeiten nur unzureichend möglich gewesen wäre, wird der Einfluss der genannten Widerstände in dieser Arbeit simulativ untersucht.

Speziell für Batteriesysteme die aus mehreren Modulen bestehen, wird der Anschlusspunkt der Module oftmals durch die nötige Integration in das Batteriesystem vorgegeben. In dieser Arbeit wird daher konkret auf eine seitliche Kontaktierung (ST-side), eine mittige Kontaktierung (ST-mid) sowie eine Kreuzkontaktierung (ST-cross) eingegangen. Abbildung 3.5 veranschaulicht die Anschlussvarianten für ein 2s2p-System. Demnach ist die Anschlussvariante ST-side so zu verstehen, dass sowohl das positive als auch das negative Terminal auf der gleichen Seite angebracht sind.

Wie in Abbildung 3.5 zu erkennen ist, sind die im 2s2p-System befindlichen Zellen bei dieser Anschlussvariante unterschiedlich weit vom ST entfernt. Da mit den unterschiedlichen Leitungslängen unterschiedliche Leitungswiderstände verbunden sind, resultiert für das hier beschriebene 2s2p-System bereits durch die Wahl von ST-side eine inhomogene Stromaufteilung zwischen den parallel verschalteten Zellen. Werden die Anschlusspunkte hingegen mittig zwischen die parallelen Stränge gesetzt (ST-mid), wird eine inhomogene Stromaufteilung aufgrund gleicher Leitungslängen verhindert. Für den Fall ST-cross ergibt sich für die dargestellte Verschaltung mit Querverbinder (siehe nächster Absatz) ebenfalls eine inhomogene Stromaufteilung zwischen den parallel geschalteten Zellen, wie in Kapitel 7 gezeigt wird. Es ist daher unerlässlich, die Wahl des ST bei der Entstehung inhomogener Stromaufteilungen in parallel verschalteten Systemen zu berücksichtigen.

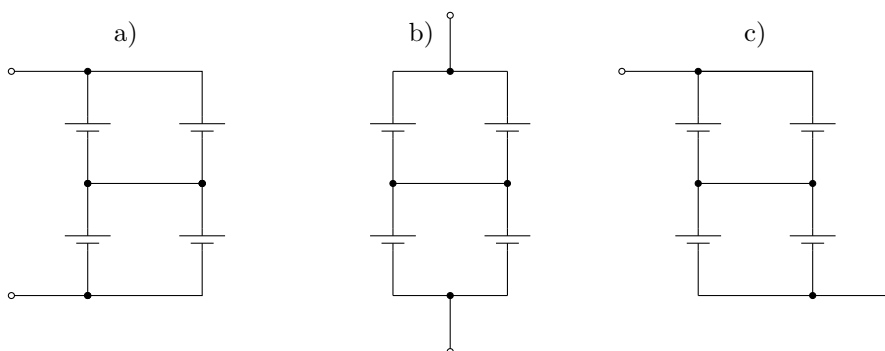


Abbildung 3.5: Varianten zur Gestaltung des Anschlusspunktes von Batteriemodulen. a) seitliche Kontaktierung, b) mittige Kontaktierung, c) Kreuzkontaktierung.

Ein weiterer systembedingter Einflussfaktor sind Querverbinder zwischen X seriell und Y parallel verschalteten Zellen ($XsYp$ -System). Querverbinder können in einem $XsYp$ -System eingesetzt werden,

sofern $X, Y \geq 2$ gilt. Abbildung 3.6 zeigt ein 2s2p-System ohne und mit Querverbinder. Ohne Querverbinder fließt durch die Zelle (engl: cell, c) $c_{1,1}$ und die Zelle $c_{2,1}$ der Strangstrom I_{S1} . Dieser lässt sich wie folgt berechnen:

$$I_{S1} = \frac{1}{R_{1,1} + R_{2,1}} \cdot [(U_{c,1,1} + U_{c,2,1}) - (U_{c,1,2} + U_{c,2,2})] + \frac{R_{1,2} + R_{2,2}}{R_{1,1} + R_{2,1}} \cdot I_{S2} \quad (3.8)$$

Eine homogene Stromaufteilung entsteht demnach, wenn die jeweiligen Strangspannungen und Strangwiderstände übereinstimmen. Für den wahrscheinlichen Fall, dass sich die Strangspannungen ($(U_{c,1,1} + U_{c,2,1})$ und $(U_{c,1,2} + U_{c,2,2})$) und/oder die Strangwiderstände ($(R_{1,1} + R_{2,1})$ und $(R_{1,2} + R_{2,2})$) unterscheiden, resultiert eine inhomogene Stromaufteilung. Vergleicht man jedoch den Grad der Inhomogenität der resultierenden Stromaufteilung, so sinkt dieser mit der Anzahl in einem Strang befindlicher Zellen, da die relative Abweichung der Parameter schwächer ins Gewicht fällt. Zur Verdeutlichung wird folgendes Beispiel betrachtet: Die Zellspannungen aller im System befindlicher Zellen seien identisch und $R_{1,1}$ sei aufgrund produktionsbedingter Abweichungen um 2% gegenüber den anderen Widerständen erhöht. Die weiteren Widerstände haben den Wert R . Somit reduzieren sich Gleichung 3.3 und Gleichung 3.8 und I_1 und I_{S1} können wie folgt berechnet werden:

$$I_1 = \frac{R}{1.02 \cdot R} \cdot I_2 \approx 0.98 \cdot I_2 \quad (3.9)$$

$$I_{S1} = \frac{2 \cdot R}{2.02 \cdot R} \cdot I_{S2} \approx 0.99 \cdot I_{S2} \quad (3.10)$$

Somit folgt bei identischem Gesamtstrom $|I_1| < |I_{S1}|$, was einer inhomogeneren Stromaufteilung im 1s2p-System aus Abbildung 3.2 gegenüber der Stromaufteilung aus Abbildung 3.6 a) entspricht. Für den hier betrachteten Fall eines erhöhten Widerstandes $R_{1,1}$ scheint eine rein serielle Verbindung demnach vorteilhaft für die Homogenität der Stromaufteilung zu sein. Neben einer möglichst homogenen Stromaufteilung ist ein möglicher Fehlerfall ein weiteres Szenario, das bei der Entwicklung der internen Verschaltung mit berücksichtigt werden muss. Um die Bedeutung von Querverbindern in verschalteten Systemen hervorzuheben, wird nachfolgend der Fehlerfall betrachtet, dass Zelle $c_{1,1}$ aufgrund eines Kontaktverlustes an einem Zellpol ausfällt.

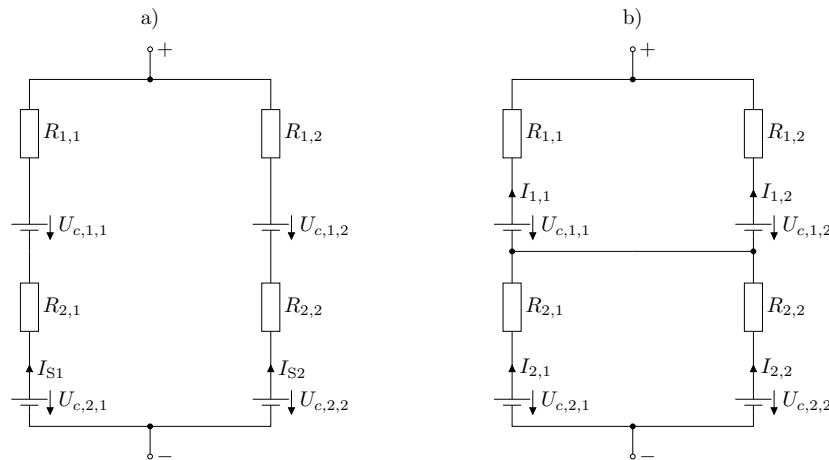


Abbildung 3.6: Vergleich eines 2s2p-Systems. a) ohne Querverbinder, b) mit Querverbinder. Die Spannungen $U_{c,1,1}$, $U_{c,1,2}$, $U_{c,2,1}$ und $U_{c,2,2}$ geben die Klemmenspannungen der Zellen $c_{1,1}$, $c_{1,2}$, $c_{2,1}$ und $c_{2,2}$ wieder.

Für den Fall ohne Querverbinder aus Abbildung 3.6 a) kann durch den Kontaktverlust kein Strom mehr durch Strang 1 fließen und Strang 2 wird mit dem Gesamtstrom belastet. Nach einer zuvor homogenen Stromaufteilung entlädt sich das Modul demnach in der Hälfte der Zeit. Durch den Einbau von Querverbindern wird das obere Zellpaket mit den Zellen $c_{1,1}$ und $c_{1,2}$ vom unteren Zellpaket mit den Zellen $c_{2,1}$ und $c_{2,2}$ entkoppelt. Fällt Zelle $c_{1,1}$ nun aufgrund eines Kontaktverlustes aus, fließt der Gesamtstrom im oberen Zellpaket über Zelle $c_{1,2}$, wodurch diese ebenfalls in der Hälfte der Zeit entladen wird. Hinsichtlich der Nutzungsdauer kann durch den Einbau von Querverbindern demnach kein Vorteil erzielt werden. Die Vorteile von Querverbindern werden daher erst in Kombination mit der im Modul verbauten Sensorik deutlich, wenn davon ausgegangen werden kann, dass die Spannung der seriell verschalteten Zellpakete einzeln überwacht werden. Demnach wird im Fall ohne Querverbinder lediglich die Gesamtspannung überwacht, wodurch im Fehlerfall $c_{1,2}$ oder $c_{2,2}$ tiefentladen werden könnte, ohne dass dies detektiert werden kann [11]. Für den Fall mit Querverbinder werden das obere und das untere Zellpaket hingegen separat überwacht, wodurch das Erreichen der unteren Spannungsgrenze von Zelle $c_{1,2}$ erkannt und eine Tiefentladung vermieden wird. Da im Fehlerfall die Zellpaketspannung des oberen Zellpakets gegenüber der Zellpaketspannung des unteren Zellpakets schneller absinkt, kann durch den Einsatz von Querverbindern und die Entwicklung der Zellpaketspannungen zudem das verursachende Zellpaket erkannt werden, was die nachfolgende Suche nach der Fehlerursache vereinfacht. Ob der Einsatz von Querverbindern weitere Vorteile mit sich bringt und welchen Einfluss Systemwiderstände sowie das Zusammenspiel zwischen der Wahl des ST und des Systemdesigns auf die Stromaufteilung in parallel verschalteten Systemen haben, wird detailliert in Kapitel 7 untersucht.

3.2.3 Zellvariationen

Variationen der Zellparameter Kapazität und Innenwiderstand können bereits initial bestehen oder sich während der Lagerung oder des Betriebs aufgrund unterschiedlicher Alterungsraten ausbilden [10, 62, 183]. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist es, initiale Parameterabweichungen der untersuchten Zelle zu quantifizieren und den Einfluss dieser Abweichungen auf die Stromaufteilung sowie die langfristige Entwicklung von SOH und Parameterabweichungen zu untersuchen. Der nachfolgende Abschnitt geht daher explizit auf die zu erwartenden Einflüsse initialer Widerstands- und Kapazitätsabweichungen ein und legt damit die Grundlage für die in Kapitel 8 vorgestellte zyklische Alterung parallel verschalteter Zellen.

Zellvariationen interner Widerstände beeinflussen die Stromverteilung parallel verschalteter Zellen in der gleichen Weise wie die zuvor beschriebenen zellexternen Faktoren. Demnach erhöht die Zelle mit dem höheren internen Widerstand den Strangwiderstand, was nach Gleichung 3.3 zu einem geringeren Strangstrom führt. Aufgrund der inhomogenen Stromaufteilung entwickelt sich auch der SOC der Zellen inhomogen, wobei ein größerer Strom zu einer größeren Änderung des SOC führt. Da der Widerstand der verwendeten Zelle vom SOC abhängt [184], verändern sich die Widerstandsverhältnisse dynamisch. Vor allem bei hohen und niedrigen SOC steigt der Widerstand der Zellen an, wodurch die initiale Widerstandsdifferenz kompensiert oder das Widerstandsverhältnis sogar umgekehrt werden kann. In der in Abbildung 3.1 gezeigten Stromaufteilung kreuzen sich die Ströme der Zellen zwischen 70 % und 80 % DoD. Am Kreuzungspunkt der Ströme liegt kurzzeitig eine homogene Stromaufteilung zwischen den parallel verschalteten Zellen vor. Das bedeutet, dass die Summen der Spannungsabfälle, die durch zellinterne und zellexterne Faktoren der Zellen verursacht werden, in diesem Punkt übereinstimmen. Da es bis zum Ende der Stromaufteilung keinen weiteren Kreuzungspunkt gibt, haben sich die initialen Verhältnisse aufgrund der dynamischen Widerstandsverhältnisse in Kombination mit

der Entwicklung der Zellspannungen umgekehrt. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, hängt die langfristige Entwicklung der Innenwiderstände unter anderem vom Ladungsdurchsatz ab. Da die Zelle mit niedrigerem Innenwiderstand initial mit höheren Strömen beaufschlagt wird, gilt es demnach zu untersuchen, ob es für die untersuchte Zelle während einer zyklischen Alterung zu einem Angleichen der Stromaufteilungen kommt und wie sich initiale Widerstandsdifferenzen auf die Entwicklung der SOHs der Zellen auswirken.

Nachfolgend wird unter der Voraussetzung, dass die Widerstände der parallel verschalteten Zellen die gleichen Werte haben und die gleiche SOC-Abhängigkeit zeigen, beschrieben, wie sich eine initiale Kapazitätsdifferenz auf die Stromaufteilung auswirkt. Werden demnach beide Zellen ab einem SOC von 100 % entladen, teilt sich der Strom zu Beginn homogen auf die Zellen auf, sofern keine zellexternen Einflussfaktoren die Stromaufteilung zusätzlich beeinflussen. Aufgrund der Kapazitätsdifferenz nimmt der SOC der Zelle mit verminderter Kapazität bei gleicher Strombelastung schneller ab, was die unterschiedliche Entwicklung der dynamischen Zellwiderstände und der Zellspannungen verstärkt. Aufgrund der entstehenden Widerstands- und Spannungsdifferenz entsteht folglich eine inhomogene Stromaufteilung, wobei die Zelle mit geringerer Kapazität aufgrund des zunächst schneller abnehmenden SOC einen geringeren Widerstand sowie eine geringere Spannung besitzt und mit einem höheren Strom entladen wird. Dieses Belastungsverhältnis kann sich mit abnehmendem SOC verändern, was vor allem für niedrige SOC zu erwarten ist, da hier nach [184] der Widerstand wieder ansteigt und die Spannung stark abfällt. Wie sich die entstehende Stromaufteilung im Verlaufe einer zyklischen Alterung verändert und ob es langfristig zu einem Angleichen der Kapazitäten kommt, ist nicht abschließend in der Literatur diskutiert und wird daher für die verwendete Zelle in Kapitel 8 ausführlich untersucht.

4 Methodik

In diesem Kapitel wird zunächst die verwendete Zelle beschrieben, bevor auf die Modellierung der Zelle detailliert eingegangen wird. Die einzelnen Bestandteile des physikochemisch-elektrisch-thermisch gekoppelten Simulationsmodells werden separat erläutert und die Limitationen des Modells von Rumpf et al. [9] aufgezeigt. Anschließend werden unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Zellkapazität und des Innenwiderstands aufgezeigt, die in praktischen Untersuchungen genutzt werden können, um initiale Zellvariationen zu bestimmen. Die Bestimmung der Energiedichte ist in diesem Abschnitt eingeschlossen. Abschließend gibt das Kapitel einen Überblick über nicht-destruktive Analysemethoden und das verwendete Studiendesign.

In allen Untersuchungen dieser Arbeit wird ausschließlich die Zelle LG INR18650MJ1 des Herstellers LG Chem verwendet, um die eingangs formulierten Forschungsfragen zu beantworten. Tabelle 4.1 fasst die vom Hersteller zur Verfügung gestellten Spezifikationen der Zelle zusammen. Demnach besitzt die Zelle einen Durchmesser von 18 mm und eine Höhe von 650 mm. Der Betriebsbereich der Zelle liegt zwischen der minimalen Spannung U_{\min} von 2,5 V und der maximalen Spannung U_{\max} von 4,2 V. Die Nennspannung U_N beträgt 3,635 V. Als maximaler Ladestrom $I_{Ch_{\max}}$ werden 3,5 A und als maximaler Entladestrom $I_{DCh_{\max}}$ werden 10 A spezifiziert. Bezogen auf die Nennkapazität C_N von 3,5 Ah entspricht dies einer maximalen C-Rate von 1 C im Lade- und ca. 3 C im Entladefall. Der Hersteller garantiert eine minimale Kapazität C_{\min} von 3,35 Ah am Beginn der Lebensdauer (engl.: begin of life, BOL). Das maximale Zellgewicht wird mit 49 g angegeben. Bezogen auf die Nennkapazität ergibt sich hieraus eine minimale gravimetrische Nennenergiedichte E_N von 259 Wh kg⁻¹. Während des Ladens darf die Zelle in einem Temperaturbereich T_{Ch} von 0 °C bis 45 °C und beim Entladen in einem Temperaturbereich T_{DCh} zwischen -20 °C und 60 °C betrieben werden.

Tabelle 4.1: Spezifikationen des Herstellers der verwendeten Zelle LG INR18650MJ1.

| Parameter | Symbol | Spezifikation |
|----------------------------|------------------|------------------|
| Minimale Zellspannung | U_{\min} | 2,5 V |
| Maximale Zellspannung | U_{\max} | 4,2 V |
| Nennspannung | U_N | 3,635 V |
| Maximaler Ladestrom | $I_{Ch_{\max}}$ | 3,5 A |
| Maximaler Entladestrom | $I_{DCh_{\max}}$ | 10 A |
| Nennkapazität | C_N | 3,5 Ah |
| Minimale Kapazität | C_{\min} | 3,35 Ah |
| Temperaturbereich Laden | T_{Ch} | 0 °C bis 45 °C |
| Temperaturbereich Entladen | T_{DCh} | -20 °C bis 60 °C |

Für den Aufbau des im nachfolgenden Abschnitt beschriebenen physikochemischen Modells (PCM) wurde die Zelle von Sturm et al. [58] eingehend charakterisiert. Dazu wurden Vollzellen geöffnet und aus den Aktivmaterialien von Anode und Kathode Knopfzellen aufgebaut, um die Eigenschaften beider Elektroden zu bestimmen. Anhand der aufgenommenen Halbzellenkurven wurde das Elektrodenbalancing ermittelt. Demnach ist die Kathode mit ca. 9,4 % überdimensioniert und die Anode wird zu mehr

als 99 % ausgenutzt, was maßgeblich zur hohen Energiedichte der Zelle beiträgt. Der Siliziumanteil in der SiC-Anode beträgt ca. 3,5 Gew.-%. Das Verhältnis von Nickel, Mangan und Cobalt im Aktivmaterial der Kathode wurde zu 82 %:6,3 %:11,7 % bestimmt, was die nickelreiche Auslegung der Zelle bestätigt, jedoch von der erwarteten 80 %:10 %:10 % Verteilung abweicht. Sowohl das Verhältnis der Kathodenmaterialien als auch der Siliziumanteil wurden mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt. Die Dicke des auf den Stromableiter aufgetragenen Anoden- und Kathodenmaterials beträgt 86,7 μm und 66,2 μm . Für Anode und Kathode ergaben sich weiterhin Porositäten von 21,6 % und 17,1 %. [58] Die effektive Elektrodenlänge beträgt 61,5 cm und die effektive Elektrodenhöhe 5,8 cm. Eine vollständige Übersicht über alle Parameter des nachfolgend beschriebenen PCM ist in Kapitel 7 aufgeführt.

4.1 Physikochemisch-elektrisch-thermisch gekoppelte Simulation

4.1.1 Grundlagen des physikochemischen Modells

In dieser Arbeit wird das von Doyle, Fuller und Newman entwickelte pseudo-zweidimensionale Simulationsmodell verwendet. [169, 185–187]. Das Modell basiert auf den Theorien zu porösen Elektroden und konzentrierten Lösungen. Weiterhin berücksichtigt das Modell sowohl Ladungs- als auch Massenbilanzen, wie von Thomas [188] beschrieben. Erkenntnisse, die nicht von Doyle, Fuller, Newman oder Thomas stammen, sind separat gekennzeichnet.

Das physikochemische Modell (PCM) reduziert die LIZ zu einer elektrochemischen Einheitszelle und beschreibt die ablaufenden Prozesse entlang der Schichtdicken von Anode, Separator und Kathode. Entlang der Schichtdicken wird daher auch die erste Modelldimension festgelegt. Sie beginnt am Übergang von negativem Ableiter und negativer Elektrode, von wo aus sie durch die Schichtdicken bis zum positiven Ableiter verläuft. Diese erste Dimension wird als x -Koordinate definiert und beschreibt die Normale zur Ableiterfläche in y - und z -Richtung. Für diese y - und z -Richtung wird eine unendliche Ausdehnung angenommen, weshalb die Randbereiche in diesen Richtungen vernachlässigt werden. Die pseudo-Dimension wird in radialer (r) Richtung definiert, da eine sphärische Form der Aktivmaterialpartikel in diesem Modellansatz angenommen wird. Im Gegensatz zu einer echten geometrischen Kopplung mit einem Gradient in der Aktivmaterialkonzentration in x -Richtung, wird hier die Partikeldimension durch einen Skalar angeschlossen und die Diffusionsgleichung im Partikel separat berechnet. Mit Hilfe der pseudo-Dimension kann demnach die Lithium-Konzentration c_s in den Partikeln des Aktivmaterials beschrieben werden. Im Gegensatz dazu sind die Aktivmaterialpartikel entlang der x -Koordinate nicht miteinander gekoppelt, weshalb kein Gradient von c_s entlang dieser Koordinatenachse definiert ist. Der Gradient von c_s kann jedoch trotzdem entlang der x -Koordinate berechnet werden, da durch den molaren Fluss die flüssige und die feste Phase an jedem Ort entlang der x -Koordinate miteinander gekoppelt sind. Durch die Kopplung der beiden geometrischen Dimensionen kann folglich das elektrochemische Verhalten der Zelle beschrieben werden. Dabei wird angenommen, dass es zu keiner Festkörperdiffusion zwischen zwei Partikeln kommt, da die Pseudodimensionen der jeweiligen Partikel in keinem direkten Kontakt stehen. Eine Festkörperdiffusion entlang der x -Koordinate innerhalb der Elektrode wird somit vernachlässigt. Weiterhin wird angenommen, dass sich entlang der x -Koordinate an jedem Ort eine homogene Komposition aus fester und flüssiger Phase befindet und demnach sowohl Elektrolyt (flüssige Phase) als auch Aktivmaterial und inaktives Material oder Separatormaterial (feste Phase) verfügbar ist. Das Verhältnis der Volumenanteile von Elektrolyt ε_1 zu Aktivmaterial ε_s und

inaktivem Material $\epsilon_{s,na}$ kann für die jeweilige Domäne wie folgt beschrieben werden:

$$\epsilon_l + \epsilon_s + \epsilon_{s,na} = 1 \quad (4.1)$$

Unter inaktiven Materialien sind hierbei vor allem Binder und Leitzusätze zu verstehen [189]. Da in der Separator-domäne keine Aktivmaterialpartikel vorhanden sind, reduziert sich Gleichung 4.1 für diese Domäne um den Anteil von ϵ_s

Für jeden Ort entlang der x -Koordinate werden in jedem Zeitschritt t die Lösungsvariablen c_s , c_l , Φ_s und Φ_l gelöst. Diese beschreiben die Konzentrationen c_s und c_l der Lithium-Ionen sowie die Potentiale Φ_s und Φ_l in der festen (engl.: solid, s) und der flüssigen (engl.: liquid, l) Phase. Der molare Fluss j_n an der Partikeloberfläche beschreibt die physikalische Kopplung zwischen fester und flüssiger Phase. In der flüssigen Phase findet der Ionentransport durch Migration und Diffusion statt. Die nachfolgende partielle Differentialgleichung gibt den physikalischen Zusammenhang für die Anoden- und Kathodendomäne wieder:

$$\epsilon_l \frac{\partial c_l(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1^{\text{eff}} \frac{\partial c_l(x,t)}{\partial x} + \frac{i_1(x,t) (1 - t_+^0)}{\mathcal{F}} \right) \quad (4.2)$$

In der Separator-domäne reduziert sich die Gleichung wie folgt, da hier keine Aktivmaterialpartikel vorliegen und dadurch keine lokalen Reaktionen stattfinden können:

$$\epsilon_l \frac{\partial c_l(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1^{\text{eff}} \frac{\partial c_l(x,t)}{\partial x} - \frac{i_1(x,t) t_+^0}{\mathcal{F}} \right) \quad (4.3)$$

Dabei repräsentiert die Überführungszahl t_{\pm} den Anteil des durch die Kationen transportierten Stroms. Zur Vollständigkeit sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Anzahl der Kationen in dem verwendeten Modell der Anzahl der Anionen entspricht, da von einem binären Elektrolyten ausgegangen wird. Weiterhin werden mit i_1 die Stromdichte und mit D_1 der Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase bezeichnet. Der Parameter D_1 ist dabei von der Konzentration der im Elektrolyt gelösten Lithium-Ionen [125] sowie von der Temperatur [156] abhängig. Der Diffusionskoeffizient D_1 muss für poröse Domänen durch den Zusammenhang zwischen dem Volumenanteil ϵ_l und der Tortuosität τ korrigiert werden. Dabei quantifiziert die Tortuosität die Veränderung der Weglänge aufgrund der porösen Struktur der Elektrode. Das Verhältnis zwischen τ und ϵ_l kann allgemein durch die sogenannte MacMullin-Zahl N_M ausgedrückt werden:

$$N_M = \frac{\tau}{\epsilon_l} \quad (4.4)$$

Dadurch lässt sich der effektive Diffusionskoeffizient wie folgt berechnen:

$$D_1^{\text{eff}} = \frac{\epsilon_l}{\tau} \cdot D_1 = N_M^{-1} \cdot D_1 \quad (4.5)$$

Für eine realitätsnahe Modellierung von LIZ wird der Einsatz der MacMullin Zahl von Landesfeind et al. [190] vor allem für Elektrodenmaterialien empfohlen, deren Aktivmaterialpartikel von einer sphärischen Form abweichen, was beispielsweise auf die „flakeartige“ Struktur von Graphit zutrifft. Für poröse Elektroden, die aus sphärischen Partikeln aufgebaut sind, kann auch der sogenannte Bruggeman-Koeffizient α_{Brugg} verwendet werden, für den empirisch ein Wert von 1,5 ermittelt wurde [191]. Für den

effektiven Diffusionskoeffizienten folgt mit $\tau = \epsilon_1^{1-\alpha_{\text{Brug}}}$ und $\alpha_{\text{Brug}} = 1,5$ folglich:

$$D_1^{\text{eff}} = \epsilon_1^{1,5} \cdot D_l \quad (4.6)$$

Das Potential $\Phi_1(x,t)$ der flüssigen Phase kann nach Gleichung 4.7 beschrieben werden und ist gegenüber einem frei wählbaren Referenzpotential entlang der x -Koordinate definiert. Als Referenzpotential wird in der Regel das Potential an der Grenze zwischen Aktivmaterial und Stromableiter der positiven Elektrode verwendet und zu null gesetzt. Weiterhin beschreibt κ_1 die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten und f den Aktivitätskoeffizienten. Der Aktivitätskoeffizient beschreibt die Interaktion zwischen den im Elektrolyt gelösten Kationen und den Anionen des Solventen. Identisch wie für D_1 wird auch für κ_1 aufgrund der porösen Struktur eine effektive ionische Leitfähigkeit κ_1^{eff} berechnet. Sowohl κ_1 als auch f sind abhängig von der Temperatur und der Lithium-Ionen-Konzentration [125, 156]. Mit \mathcal{R} ist die allgemeine Gaskonstante und mit \mathcal{F} die Faraday-Konstante bezeichnet.

$$\frac{\partial \Phi_1(x,t)}{\partial x} = -\frac{i_1(x,t)}{\kappa_1^{\text{eff}}} + \frac{2\mathcal{R}T}{\mathcal{F}}(1-t_+) \left(1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_1(x,t)}\right) \frac{\partial \ln c_1(x,t)}{\partial x} \quad (4.7)$$

Für die Definition des Potentials der festen Phase $\Phi_s(x,t)$ wird das ohmsche Gesetz zusammen mit der kirchhoffschen Knotengleichung verwendet. Die kirchhoffsche Knotengleichung stellt hier den Zusammenhang zwischen der von außen applizierten Stromdichte $i_{\text{app}}(t)$ sowie den Stromdichten $i_s(x,t)$ und $i_1(x,t)$ der flüssigen und festen Phase her. Die applizierte Stromdichte $i_{\text{app}}(t)$ errechnet sich dabei aus dem Quotienten des applizierten Stroms I_{app} und der makroskopischen Aktivmaterialoberfläche A_{act} . Der Parameter σ_s beschreibt die elektronische Leitfähigkeit in der festen Phase.

$$\frac{\partial \Phi_s(x,t)}{\partial x} = -\frac{i_{\text{app}}(t) - i_1(x,t)}{\sigma_s} \quad \text{mit} \quad i_{\text{app}}(t) = i_s(x,t) + i_1(x,t) \quad \forall x,t \quad (4.8)$$

Die Stromdichten $i_1(x,t)$ und $i_s(x,t)$ der flüssigen und festen Phase sind weiterhin aufgrund der Ladungserhaltung wie folgt miteinander gekoppelt:

$$\frac{\partial i_1(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial i_s(x,t)}{\partial x} = 0 \quad (4.9)$$

Wie bereits in Unterabschnitt 3.2.1 angemerkt, kann die Reaktionskinetik an der Grenze zwischen flüssiger und fester Phase mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden. Die Butler-Volmer-Gleichung ist in Gleichung 4.10 angegeben:

$$j_n(x,t) = \frac{i_0(x,t)}{\mathcal{F}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a \mathcal{F}}{\mathcal{R}T} \cdot \eta(x,t)\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c \mathcal{F}}{\mathcal{R}T} \cdot \eta(x,t)\right) \right] \quad (4.10)$$

Da in dieser Arbeit davon ausgegangen wird, dass der (De-)Interkalationsprozess an beiden Elektroden gleichermaßen abläuft, werden α_a und α_c mit 0,5 angenommen. Die in der Butler-Volmer-Gleichung enthaltene Überspannung $\eta(x,t)$ kann als die treibende Kraft für die Reaktion angesehen werden. Die Überspannung beschreibt den Spannungsabfall zwischen fester und flüssiger Phase gegenüber der Gleichgewichtsspannung E_{eq} . Die Überspannung $\eta(x,t)$ setzt sich somit wie folgt zusammen:

$$\eta(x,t) = \Phi_s(x,t) - \Phi_1(x,t) - E_{\text{eq}}(x,t) \quad (4.11)$$

Die Austauschstromdichte $i_0(x,t)$ gibt die Stromdichte an der Elektrodenoberfläche im Gleichgewichtszustand an und kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$i_0(x,t) = \mathcal{F} k_a^{\alpha_c} k_c^{\alpha_a} (c_{s,\max} - c_{s,\text{surf}}(x,t))^{\alpha_a} (c_{s,\text{surf}}(x,t))^{\alpha_c} \left(\frac{c_1(x,t)}{c_{1,\text{ref}}} \right)^{\alpha_a} \quad (4.12)$$

Dabei beschreibt $c_{s,\max}$ die maximale Konzentration von Lithium-Ionen in der festen Phase, $c_{s,\text{surf}}$ die Konzentration an der Oberfläche (engl.: surface, surf) der Lithium-Ionen-Aktivmaterialpartikel und c_1 die Konzentration von Lithium-Ionen im Elektrolyt. Die Referenzkonzentration $c_{1,\text{ref}}$ entspricht in dieser Arbeit 1 mol m^{-3} . Die Reaktionsratenkonstante ist durch k berücksichtigt.

Um abschließend auch die Massenbilanz zwischen fester und flüssiger Phase beschreiben zu können, muss zunächst noch der physikalische und geometrische Zusammenhang zwischen der x -Koordinate und der pseudo-Dimension hergestellt werden. Gleichung 4.13 gibt daher die Verbindung des molaren Flusses j_n mit der Änderung der Stromdichte i_s entlang der x -Koordinate an. Gleichung 4.14 beschreibt das geometrische Verhältnis a_s zwischen Oberfläche und Volumen der sphärischen Partikel multipliziert mit dem Volumenanteil des Aktivmaterials ϵ_s . Mit r_p ist der Partikelradius bezeichnet.

$$\frac{\partial i_s(x,t)}{\partial x} = -\frac{3\epsilon_s}{R_p} \mathcal{F} j_n(x,t) = -\frac{\partial i_l(x,t)}{\partial x} \quad (4.13)$$

$$a_s = \epsilon_s \frac{4R_p^2\pi}{\frac{4}{3}R_p^3\pi} = \frac{3\epsilon_s}{R_p} \quad (4.14)$$

Somit kann abschließend die Massenbilanz in Kugelkoordinaten angegeben werden:

$$\frac{\partial c_s(x,t,r)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial c_s(x,t,r)}{\partial r} \right) \quad (4.15)$$

Die angesprochene Temperaturabhängigkeit einzelner Parameter [192] wird im Modell durch eine Arrhenius-Charakteristik berücksichtigt [193]. Der nachfolgende Abschnitt beschreibt die dazu nötige Berechnung der Temperaturentwicklung der LIZ.

4.1.2 Thermisches Modell

Die während des Betriebs von LIZ entstehende Wärme wird aufgrund der Wärmekapazität der Zellen teilweise gespeichert und teilweise an die Umgebung abgegeben [58, 194]. Da die Wärmeabgabe nur an der Oberfläche der Zellen erfolgt, entsteht ein Temperaturgradient zwischen dem Zellkern und der Zelloberfläche, was einer inhomogenen Temperaturverteilung innerhalb der Zellen entspricht [195, 196]. Bei der Auslegung des thermischen Modells ist daher vor allem darauf zu achten, welche Wärmetransport- und Wärmeaustauschmechanismen durch das Modell berücksichtigt werden sollen.

Ein null-dimensionales Thermisches Modell (THM) im Sinne einer Blockkapazität ist das einfachste Modell, um die Temperatur von LIZ zu berechnen. Mit diesem Modell wird zwar lediglich ein Temperaturwert berechnet, das Modell ist dafür jedoch sehr schnell lösbar. Mit steigender Anzahl an Modelldimensionen nimmt folglich der Rechenaufwand zu, gleichzeitig können aber auch mehr Inhomogenitäten und Temperaturgradienten abgebildet werden, wodurch die Genauigkeit des Modells zunimmt. Bei der Wahl des THM sollte demnach immer das Ziel der Analyse einbezogen werden, um die passende Balance zwischen Rechenzeit und Modellgenauigkeit zu finden. Da in dieser Arbeit

lediglich Temperaturgradienten zwischen unterschiedlichen Zellen einen Einfluss auf die entstehende Stromaufteilung haben, können Temperaturgradienten innerhalb einer Zelle vernachlässigt werden. Die Temperaturentwicklung wird daher einzeln für jede im System befindliche Zelle mit Hilfe eines null-dimensionalen THM berechnet, was die Lösbarkeit des gekoppelten Modells fördert. [197]

Für jede einzelne Zelle berechnet das null-dimensionale thermische Modell demnach die entstehende Wärmeentwicklung Q_{gen} aufgrund von ohmschen Verlusten in der festen (q_s) und flüssigen (q_l) Phase sowie durch Reaktionsüberspannungen (q_r). Der Beitrag der Entropieänderung (q_{rev}) zur Wärmeentwicklung fließt ebenfalls mit ein und kann sowohl positiv als auch negativ sein [7]. Die in der Zelle gespeicherte Wärme wird durch Q_{stored} berechnet. Die Wärmeabgabe an die Umgebung wird über Konvektion (Q_{conv}) und Strahlung (Q_{rad}) berücksichtigt. Die Wärmeleitung über die Anschlussleitungen der Zellen wird nicht berücksichtigt. Insgesamt muss die erzeugte Wärme (Q_{gen}) der Summe aus der gespeicherten Wärme (Q_{stored}) und der abgegebenen Wärme (Q_{conv} und Q_{rad}) entsprechen. [58] Die Gleichungen zur Berechnung der einzelnen Werte sind nachfolgend angegeben, wobei durch q jeweils eine spezifische Wärmegeneration mit der Einheit W m^{-2} und mit Q eine absolute Wärmegeneration mit der Einheit W bezeichnet ist:

$$q_s = \int_{x^*} i_s \cdot \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} dx \quad (4.16)$$

$$q_l = \int_{x=0}^{L_{\text{neg}}+L_{\text{sep}}+L_{\text{pos}}} i_l \cdot \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} dx \quad (4.17)$$

$$q_r = \frac{3\varepsilon_s \mathcal{F}}{r_P} \int_{x^*} j_n \cdot \eta dx \quad (4.18)$$

$$q_{\text{rev}} = \frac{3\varepsilon_s \mathcal{F}}{r_P} \int_{x^*} j_n \cdot \frac{\partial E_{\text{eq}}}{\partial T} \cdot T dx \quad (4.19)$$

$$Q_{\text{gen}} = (q_s + q_l + q_r + q_{\text{rev}}) A_{\text{act}} \quad (4.20)$$

$$Q_{\text{stored}} = m c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.21)$$

$$Q_{\text{conv}} = \alpha_{\text{conv}} A_{\text{surf}} (T - T_{\infty}) \quad (4.22)$$

$$Q_{\text{rad}} = \varepsilon_{\text{rad}} \sigma_B A_{\text{surf}} (T^4 - T_{\infty}^4) \quad (4.23)$$

$$Q_{\text{gen}} = Q_{\text{stored}} + Q_{\text{conv}} + Q_{\text{rad}} \quad (4.24)$$

Dabei ist m die Masse der Zelle und c_p die spezifische Wärmekapazität der Zelle. Mit x^* werden für die Anode die Grenzen des Domänenbereichs mit $[0, L_{\text{neg}}]$ und für die Domäne der Kathode mit $[L_{\text{neg}} + L_{\text{sep}}, L_{\text{neg}} + L_{\text{sep}} + L_{\text{pos}}]$ spezifiziert. Die Variable α_{conv} beschreibt den konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten, ε_{rad} den Strahlungskoeffizienten und σ_B die Stefan-Boltzmann-Konstante. Die Oberfläche der Zelle wird mit A_{surf} bezeichnet. Innerhalb von LIZ ist die Wärmeleitung der einzige Wärmetransportmechanismus. Aufgrund des geschichteten Aufbaus von Anode, Separator und Kathode sowie der Wicklung der Elektroden ist die Leitfähigkeit in radialer Richtung kleiner (ca. Faktor 25 [198]) als in axialer Richtung entlang der Schichten des Zellstapels [199–201]. Da das gekoppelte Simulationsmodell ein null-dimensionales THM verwendet, hat dies im weiteren Verlauf jedoch keinen Einfluss auf die Ergebnisse dieser Arbeit und wird nicht weiter betrachtet. In realen Systemen kann

aufgrund der elektrischen Kontaktierung zusätzlich Wärmeleitung zwischen den Zellen stattfinden. Aufgrund der physischen Nähe können sich Zellen in realen Systemen zudem durch Wärmestrahlung gegenseitig erwärmen. Das verwendete Modell errechnet die Zelltemperaturen jedoch zellindividuell und daher losgelöst von einem möglichen Wärmeaustausch durch Wärmeleitung oder Wärmestrahlung. Da diese Mechanismen im verwendeten thermischen Modell nicht berücksichtigt werden, stellt dies eine weitere Vereinfachung des Modells dar.

4.1.3 Elektrisches Modell

Das in dieser Arbeit verwendete elektrische Modell (ELM) baut auf dem von Rumpf et al. [9] vorgestellten Gleichungssystem auf. Das Gleichungssystem basiert auf den kirchhoffschen Knoten- und Maschengleichungen und berücksichtigt X seriell und Y parallel verschaltete Zellen eines $XsYp$ -Systems, wobei zunächst seriell und dann parallel verschaltet wird. Neben der Anzahl seriell und parallel verschalteter Zellen berücksichtigt das ELM die in Tabelle 4.2 genannten Komponenten eines Batteriemoduls, die Einfluss auf die Stromaufteilung haben. Diese Komponenten sind der Innenwiderstand R_i der Einzelzellen, die Schweißwiderstände R_{wsp} und R_{wsn} am positiven und negativen Tab der Zelle, die Widerstände der Strangverbinder R_p und R_n am positiven und negativen Tab sowie der Widerstand R_{conn} des seriellen Verbinders innerhalb eines Stranges. Die genaue Positionierung dieser Elemente kann aus Kapitel 7, Abbildung 1 entnommen werden.

Das ELM des gekoppelten Simulationsmodells aus Abbildung 4.1 wurde von Rumpf et al. [9] genutzt, um unter anderem den Einfluss von R_{conn} , von R_i , von variierenden Kapazitäten sowie von Temperaturgradienten auf die Stromverteilung von parallel geschalteten LFP-Zellen zu untersuchen. Die Lage des Systemanschlusspunktes war dabei beschränkt auf eine seitliche (ST-side) und eine mittige (ST-mid) Kontaktierung. Die Berechnung von Systemen mit Querverbindern, wie beispielsweise in Abbildung 3.6 b) dargestellt, ist mit dem entwickelten Gleichungssystem ebenfalls nicht möglich gewesen. Da eine flexible Gestaltung des Anschlusspunktes und die Verwendung von Querverbindern in der Praxis wichtige Freiheitsgrade darstellen und unter anderem zur Ausfallsicherheit des Systems beitragen (siehe Unterabschnitt 3.2.2), wurde das Modell in dieser Arbeit aufgegriffen und wie in Kapitel 7 beschrieben erweitert. Der durch die Erweiterung des Modells entstehende Widerstand R_m des Querverbinders ist bereits in Tabelle 4.2 mit enthalten.

Tabelle 4.2: Beschreibung der Komponenten eines Batteriemoduls, die zusätzlich zu den X seriell und Y parallel verschalteten Zellen durch das ELM berücksichtigt werden.

| Variable | Beschreibung |
|------------|---|
| R_i | Innenwiderstand der Einzelzelle |
| R_{wsp} | Widerstand des Schweißverbinders am positiven Tab |
| R_{wsn} | Widerstand des Schweißverbinders am negativen Tab |
| R_p | Widerstand des Strangverbinders am positiven Tab |
| R_n | Widerstand des Strangverbinders am negativen Tab |
| R_{conn} | Widerstand des seriellen Verbinders innerhalb eines Stranges |
| R_m | Widerstand des Querverbinders zwischen zwei parallelen Strängen |

4.1.4 Modellkopplung

Abbildung 4.1 zeigt den von Rumpf et al. [9] entwickelten Modellaufbau ohne die in [9] zusätzlich gezeigten Details zu Stromprofil und thermischem Modell. Demnach wird die in der Anoden-, Separator- und Kathodendomäne entstehende Wärme Q_{gen} durch das PCM berechnet und an das THM übergeben. Das THM berechnet anschließend, wie in Unterabschnitt 4.1.2 beschrieben, die resultierende Zelltemperatur T_{Zelle} und gibt diese an das PCM zurück. Die errechnete Zelltemperatur fließt innerhalb des PCM wiederum in die temperaturabhängigen Prozessen ein.

Für die Kopplung von PCM und ELM wird in jedem Zeitschritt innerhalb des PCM das Potential $\Phi_{s,x,y}$ zwischen dem positiven und dem negativen Pol der Zelle berechnet und an das ELM übergeben. Dies geschieht für jede Zelle des XsYp-Systems separat. Das ELM erwartet als Eingangsgröße den Modulgesamtstrom I_{app} und errechnet daraus die Stromdichten $i_{x,y}$ der einzelnen Zellen des XsYp-Systems. Die errechneten Stromdichten sind wiederum die Eingangsgröße für das PCM der jeweiligen Zelle. Der Modulstrom I_{app} kann dabei je nach Anwendungsfall als konstantes oder als dynamisches Profil ausgelegt werden.

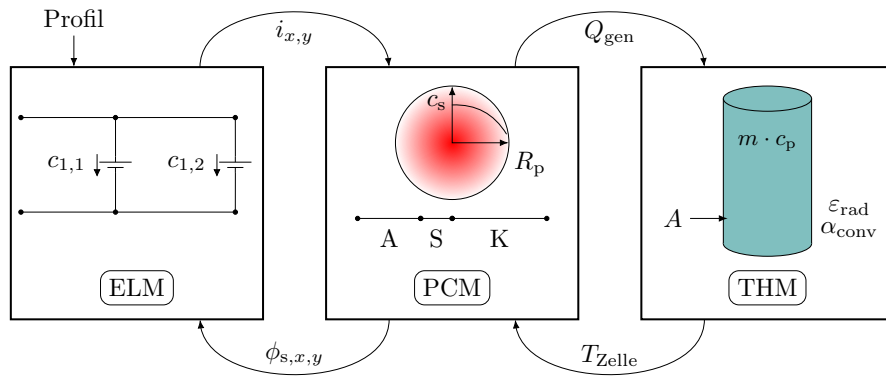


Abbildung 4.1: Aufbau des physikochemisch-elektrisch-thermisch gekoppelten Simulationsmodells nach [9]. Zur Berechnung der Temperaturentwicklung übergibt das physikochemische Modell (PCM) die erzeugte Wärme Q_{gen} an das thermische Modell (THM), das anschließend die berechnete Zelltemperatur T_{Zelle} an das PCM zurückgibt. Das elektrische Modell (ELM) übergibt die berechnete Stromdichte $i_{x,y}$ der Zelle $c_{x,y}$ und erhält das vom PCM berechnete Potential $\Phi_{s,x,y}$ der entsprechenden Zelle zurück.

4.2 Bestimmung von Zellvariationen

Um die Zellvariationen einer Produktionscharge auch auf Fertigungstoleranzen in der Zellherstellung zurückführen zu können, ist es wichtig die gemessenen Zellvariationen nicht durch externe Faktoren zu verursachen. Daher ist darauf zu achten, nur unzyklisierte Zellen aus der gleichen Produktionscharge miteinander zu vergleichen, einheitliche Liefer- und Lagerbedingungen einzuhalten, unterschiedliche kalendarische Alterung zu vermeiden und stets das gleiche Messverfahren bei konstanten Umgebungsbedingungen anzuwenden. [10] Die Wahl des Messverfahrens kann sich dabei entscheidend auf die Bestimmung initialer Zellvariationen auswirken. Dieser Abschnitt beschreibt daher unterschiedliche Verfahren und Einflussfaktoren, um die Kapazität und den Innenwiderstand einer Zelle zu messen. Zusätzlich wird beschrieben, wie die Energiedichte einer Zelle bestimmt wird und Zellvariationen anhand statistischer Kenngrößen quantifiziert werden können.

4.2.1 Kapazitätsmessung

Damit eine Aussage über initiale Zellvariationen der Kapazität sowie den Verlauf des SOH möglich ist, muss die aktuelle Kapazität C_{akt} in regelmäßigen Abständen gemessen werden. Bei der ersten Kapazitätsmessung entspricht die aktuelle Kapazität der initialen Kapazität C_{ini} , so dass sich nach Gleichung 4.25 ein SOH von 100 % am BOL ergibt. Im Allgemeinen wird zwischen Ladekapazität, Entladekapazität oder gemittelter Lade-/Entladekapazität unterschieden [62]. Beim Lade- und Entladeprofil kann wie in [8, 18, 28, 183, 202–206] gezeigt ein reines CC-Profil verwendet oder wie in [10, 17, 26, 27, 62] ein CC-CV-Verfahren angewandt werden.

$$\text{SOH} = \frac{C_{\text{akt}}}{C_{\text{ini}}} \quad (4.25)$$

Der Einfluss des gewählten Profils wird nachfolgend anhand der Entladekapazität beschrieben. Bei einem reinen CC-Entladeprofil wird die vollgeladene Zelle mit einem konstanten Strom bis zur definierten Entladeschlussspannung U_{min} entladen. Nach dem Erreichen der Entladeschlussspannung steigt die Zellspannung in der anschließenden Relaxationsphase wieder an und die Zelle kann nochmals entladen werden [207]. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender C-Rate, weshalb zur Bestimmung der maximalen Entladekapazität mit einem CC-Entladeprofil ein niedriger Entladestrom benötigt wird [6]. Um aufgrund niedriger Entladeströme eine unnötig lange Messdauer zu vermeiden, kann ein CC-CV-Entladeprofil verwendet werden. Dieses ermittelt zusätzlich zur CC- auch die CV-Entladekapazität, da die Zelle in der CV-Phase so lange weiter entladen wird, bis der Entladestrom den Entladeschlussstrom $I_{\text{Dch-CV}}$ erreicht. Für die Variation der gemessenen Kapazität wurde von [10] und [208] gezeigt, dass die CC-CV-Entladekapazität im Vergleich zur reinen CC-Entladekapazität deutlich geringere Schwankungen aufweist. Die geringeren Schwankungen der CC-CV-Entladekapazität zeigen daher, dass durch die zusätzliche CV-Phase Schwankungen der CC-Entladung ausgeglichen werden. Solche Schwankungen können durch zellindividuelle Inhomogenitäten wie beispielsweise initiale Widerstandsdifferenzen oder unterschiedliche Zelltemperaturen während der Messung verursacht werden [9, 62]. Hier sollte bei der Positionierung der Zellen in einer Klimakammer vor allem darauf geachtet werden, dass keine externen Faktoren wie eine unterschiedliche Anströmung der Zellen zu einer inhomogenen Zellkühlung führen [6]. Insgesamt bietet das CC-CV-Entladeverfahren ein sehr robustes und zuverlässiges Messverfahren zur Bestimmung der tatsächlichen Kapazität der Zellen. Daher werden in dieser Arbeit sowohl die initialen Zellvariationen als auch die langfristige SOH-Entwicklung mit diesem Verfahren bestimmt.

Um zusätzlich den Einfluss der Formierung und unterschiedlicher Lager- und Lieferbedingungen zu minimieren, wurden die Zellen vorkonditioniert, bevor die beschriebene CC-CV-Entladekapazität ermittelt wurde. Dabei wurden zunächst zwei Vollzyklen inkl. CV-Phase nach dem Laden und Entladen durchgeführt, um die Kinetik der Zelle zu reaktivieren. Von Dubarry et al. [8] wurde zudem der positive Einfluss von drei bis sechs zusätzlichen Konditionierungszyklen gezeigt, die den Einfluss der Formierung und unterschiedlicher Lagerzeiten auf die gemessene CC-CV-Entladekapazität minimieren sollen. Die Zellen wurden daher vor der Kapazitätsmessung fünfmal ohne CV-Phase ge- und entladen, um die genannten Einflüsse zu minimieren, die Zellen aber nicht durch lange CV-Phasen unnötig zu belasten. Um die gewonnenen Ergebnisse sowohl untereinander als auch mit Untersuchungen aus der Literatur besser vergleichen zu können, wurden die Vorkonditionierung und die Kapazitätsmessungen stets in einer Klimakammer bei 25 °C durchgeführt.

4.2.2 Widerstandsmessung

Zur Bestimmung des Widerstands einer Zelle können sowohl Wechselstrom (engl.: alternating current, AC) als auch Gleichstrom (engl.: direct current, DC) Messverfahren eingesetzt werden. Unter den AC-Messverfahren ist die Bestimmung des Widerstands bei 1 kHz ($R_{1\text{kHz}}$) [27] und die elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS)-Messung [10, 26, 202] weit verbreitet. Bei den DC-Messverfahren kommen häufig Entladepulse mit unterschiedlicher Länge zum Einsatz [8, 17, 203–205].

Um den Widerstand $R_{1\text{kHz}}$ zu ermitteln, wird die Zelle mit einem Wechselstrom mit einer Amplitude von meist 1 A und einer Frequenz von 1 kHz angeregt. Der durch dieses Verfahren ermittelte Widerstand korreliert nach [10] und [27] stark mit dem Widerstand bei $\text{Im}(Z) = 0$ der EIS. Bei der EIS wird zwischen der galvanostatischen und der potentiostatischen Messmethode unterschieden, wobei die LIZ bei der galvanostatischen Methode mit einem Wechselstrom und bei der potentiostatischen Methode mit einer Wechselspannung in einem definierten Frequenzbereich angeregt werden. In dieser Arbeit wird die galvanostatische EIS verwendet und hierfür ein Bereich von 10 mHz bis 10 kHz festgelegt. Um den Einfluss des relativen Messfehlers zu minimieren, aber den quasi-statischen Bereich nicht zu verlassen, wurde die Anregungsamplitude empirisch zu 140 mA bestimmt. Aus dem Betrag und der Phase der Spannungsantwort lassen sich für die galvanostatische EIS anschließend der Real- ($\text{Re}(Z)$) und Imaginärteil ($\text{Im}(Z)$) der Impedanz berechnen. Zur Bestimmung initialer Zellvariationen wird in den nachfolgenden Untersuchungen jeweils der Schnittpunkt mit der realen Achse ($\text{Im}(Z) = 0$) ausgewertet. Dieser entspricht dem rein ohmschen Anteil und wird als Innenwiderstand R_i der Zelle definiert. [209, 210]

Zur Bestimmung des Innenwiderstands können alternativ auch DC-Pulse eingesetzt werden. Dabei wird die Zelle mit einem definierten Strompuls belastet und die Spannungsantwort zu einem festgelegten Zeitpunkt gemessen. Mit Hilfe des ohmschen Gesetzes lässt sich anschließend der Widerstand der Zelle berechnen. Die Methode kann während des Betriebs an jeder steigenden bzw. fallenden Stromflanke angewendet werden [211]. Zudem kann das Verfahren auf Zell-, Modul- und Systemebene eingesetzt werden. Während der Elektronenfluss bereits quasi-instantan nach dem DC-Puls einsetzt und innerhalb einiger μs einen messbaren Spannungsabfall hervorruft, tragen elektrochemische Prozesse wie Reaktionen an der Grenze zwischen fester und flüssiger Phase sowie die Ausbildung der elektrischen Doppelschicht erst ab ca. 1 ms zum gemessenen Spannungsabfall bei [178, 212]. Nachgelagert beeinflussen migrative und diffusive Massentransporteffekte ab ca. 0,5 s den gemessenen Spannungsabfall ebenfalls [23, 178]. Zur Bestimmung des rein ohmschen Anteils empfiehlt es sich daher, die Pulsdauer im Bereich einiger μs zu halten.

Unabhängig vom Verfahren ist es wichtig bei der Bestimmung des Innenwiderstandes auf eine konstante Temperatur, identische Relaxationszeiten und eine identische Zellkontaktierung zu achten [208]. Zur Bestimmung des Innenwiderstandes wurde daher stets ein definierter Prüfablauf verwendet und die Messungen in einer Klimakammer bei 25 °C durchgeführt.

4.2.3 Bestimmung der Energiedichte

Um die gravimetrische Energiedichte E_g einer Zelle bestimmen zu können, muss zunächst das Zellgewicht m mit Hilfe einer Präzisionswaage gemessen werden. Die Zelle sollte dabei vollflächigen Kontakt mit der Präzisionswaage haben und weder beklebt noch kontaktiert sein. Aufgrund der hohen Sensitivität der Messeinrichtung ist die Präzisionswaage auf einem festen, ebenen Untergrund aufzustellen und

auszurichten. Befindet sich eine Lüftung im Raum, so ist der Messplatz so zu wählen, dass weder die Messeinrichtung noch die darauf abgestellte Zelle im Luftstrom stehen. Um die gravimetrische Energiedichte der Zelle zu berechnen, muss zusätzlich die initiale Kapazität der Zelle C_{ini} bestimmt werden und die Nennspannung U_N der Zelle bekannt sein. Die Energiedichte der Zelle kann anschließend wie folgt berechnet werden:

$$E_g = \frac{C_{\text{ini}} U_N}{m} \quad (4.26)$$

4.2.4 Statistische Kennzahlen

Schwankende Aktivmaterialzusammensetzungen, variierende Schichtdicken des Aktivmaterials sowie lokale Unterschiede in der Porosität des Aktivmaterials sind nur einige mögliche Gründe, die im Produktionsprozess von LIZ zu initialen Variationen der Zellkapazität, des Innenwiderstands oder der Energiedichte führen können [183]. Die Streuung dieser Größen kann durch statistische Kennzahlen beschrieben werden. Dieser Abschnitt führt die statistischen Kennzahlen des Mittelwertes μ , der Standardabweichung σ und des Variationskoeffizienten κ nach Fahrmeir et al. [213] ein. Mit Hilfe dieser Kennzahlen können anschließend die ermittelten initialen Zellvariationen mit statistischen Größen quantifiziert werden. Dabei wird für gewöhnlich angenommen, dass die Streuung produktionsbedingter Schwankungen einer Normalverteilung folgen [10, 25–27, 62]. Für eine Normalverteilung lässt sich der Mittelwert μ des Parameters x wie folgt berechnen:

$$\mu_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.27)$$

Mit Bezug auf die Vermessung von LIZ ist n die Anzahl der insgesamt vermessenen Zellen. Für eine Normalverteilung kann mit Hilfe des Mittelwertes nachfolgend die Standardabweichung σ berechnet werden:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu_x)^2} \quad (4.28)$$

Dabei liegen 68,1% aller Werte innerhalb des Intervalls $[\mu \pm \sigma]$ und 95,5% innerhalb des Intervalls $[\mu \pm 2\sigma]$ [213]. Um unterschiedliche Produktionschargen miteinander vergleichen zu können, kann zudem der sogenannte Variationskoeffizient κ berechnet werden. Der Variationskoeffizient ist ein relatives Maß für die Streuung der ermittelten Werte mit Bezug auf ihren Mittelwert. Demnach ergibt sich der Variationskoeffizient für einen Parameter x aus dem Quotienten der Standardabweichung σ_x und dem Mittelwert μ_x , wie in der nachfolgenden Gleichung beschrieben:

$$\kappa_x = \frac{\sigma_x}{\mu_x} \quad (4.29)$$

4.3 Differenzielle Analysemethoden

Im Allgemeinen wird zwischen destruktiven und nicht-destruktiven Analysemethoden für LIZ unterschieden. Bei destruktiven Methoden wird die Zelle geöffnet und die Materialien voneinander getrennt. Anschließend können die Komponenten für weitere Untersuchungen genutzt und beispielsweise Halbzellen im Knopfzellenformat aufgebaut werden. Da destruktive Analysemethoden keine weiteren Untersuchungen der Vollzelle erlauben, wurden in dieser Arbeit ausschließlich nicht-destruktive Analysemethoden eingesetzt. Zu den nicht-destruktiven Analysemethoden zählen neben der differentiellen Spannungsanalyse (engl.: differential voltage analysis, DVA) und der differentiellen Kapazitätsanalyse (engl.: differential capacity analysis, DCA) unter anderem die Coulometrie, die Kalorimetrie sowie Neutronenmessungen. Da in dieser Arbeit ausschließlich auf DVA und DCA zurückgegriffen wurde, werden nachfolgend nur diese Methoden beschrieben.

Die differenzielle Spannungsanalyse ist eine weit verbreitete Analysemethode, die 2005 von Bloom et al. [214] beschrieben und nachfolgend unter anderem von Smith [215–217], Dahn [218], Keil [6, 208, 219], Lewerenz [220] und Zilberman [221] zur Bestimmung von Alterungsphänomenen genutzt wurde. Die Arbeit von Zilberman et al. hat besondere Bedeutung für diese Arbeit, da sie für ihre Untersuchungen die gleiche Zelle verwendet haben. Die DVA wird genutzt, um aus der an den Klemmen der Zelle messbaren Spannung Informationen über die in der Zelle an Anode und Kathode stattfindenden Alterungsprozesse zu erhalten oder ein verändertes Elektrodenbalancing zu detektieren, ohne die Zelle dafür zerstören zu müssen [170, 222]. Dafür wird zunächst die Lade- oder Entladekurve aufgenommen und anschließend die Spannungsänderung dU nach der Änderung der Ladungsmenge dQ differenziert:

$$\text{DVA} = \frac{dU}{dQ} \quad (4.30)$$

Da die in der DVA enthaltenen Peaks deutlicher sichtbar werden, wenn die analysierte Spannungskurve mit einem kleinen Zellstrom aufgenommen wurde, empfiehlt es sich Lade- oder Entladeströme mit einer Amplitude von 0,05 C oder kleiner zu verwenden [114, 223]. Der Grund hierfür ist, dass steigende Lade- oder Entladeströme eine inhomogene Konzentrations- und Temperaturverteilung innerhalb der LIZ hervorrufen, wodurch Gradienten in der gemessenen Spannungskurve verschwimmen [58, 141]. In dieser Arbeit wird daher stets ein Lade- und Entladestrom von 0,01 C verwendet, um Spannungskurven für nachfolgende DVA und DCA Analysen aufzunehmen.

Das Resultat des Kehrwertes von Gleichung 4.30 ist die differenzielle Kapazität (DCA, auch inkrementelle Kapazität, engl. incremental capacity, IC). Die DCA kann ebenfalls zur Diagnose von Alterungsmechanismen oder einem veränderten Balancing der Elektroden herangezogen werden [224–226] und kann wie folgt berechnet werden:

$$\text{DCA} = \frac{dQ}{dV} \quad (4.31)$$

Neben der Detektion von Alterungsmechanismen können DVA und DCA auch genutzt werden, um veränderte Materialzusammensetzungen zwischen unterschiedlichen Produktionschargen aufzudecken. Hierzu wird in dieser Arbeit die Untersuchung von Zilberman et al. [221] genutzt, die beschrieben haben, welche Peaks der DVA den Materialien Silizium, Graphit und NMC zuzuordnen sind. Eine solche Unterscheidung ist für die genannten Materialien möglich, da es keine Überschneidungen der charakteristischen Peaks in der DVA gibt. Verschieben sich demnach die Peaks zwischen unterschied-

lichen Produktionschargen, kann daraus geschlossen werden, dass sich die Materialzusammensetzung verändert hat, sofern ein verändertes Elektrodenbalancing ausgeschlossen werden kann. Ein verändertes Elektrodenbalancing würde sich durch eine Verschiebung der Peaks der DCA erkennen lassen. In welchem Umfang sich die Materialzusammensetzung zwischen unterschiedlichen Produktionschargen verändert, wird in Kapitel 5 für drei unterschiedliche Produktionschargen mit Hilfe der vorgestellten DVA- und DCA-Methoden analysiert. Welche Auswirkungen die veränderte Materialzusammensetzung auf das Alterungsverhalten hat wird in Kapitel 8 untersucht.

5 Entwicklung initialer Zellvariationen über einen dreijährigen Produktionszeitraum

Eine konstante Qualität der gelieferten Einzelzellen ist ein entscheidender Faktor, um ausfallsichere und langlebige Batteriemodule und -systeme zu fertigen. Initiale Variationen von Kapazität und Widerstand können durch den Zellhersteller reduziert werden, indem hohe Fertigungsstandards umgesetzt werden. Trotz hoher Fertigungsstandards können produktionsbedingte Schwankungen nicht gänzlich vermieden werden. Da es für den Zellhersteller zudem Jahre dauern kann, bis er für neuartige Elektrodenmaterialien die optimale Zellauslegung gefunden hat, können initiale Zellvariationen der LIZ ebenfalls über Jahre des Produktionszeitraums schwanken. Anhand der Kenntnis über die Entwicklung initialer Zellvariationen über mehrere Jahre des Produktionszeitraums hinweg können die Modulhersteller daher fundierter entscheiden, ob ein initiales Zellmatching vor der Modulassembly gerechtfertigt werden kann.

Nachfolgend werden daher 408 Zellen mit SiC/NMC-811 Aktivmaterial aus drei unterschiedlichen Produktionschargen über einen Zeitraum von nahezu drei Jahren analysiert und die initialen Variationen von Kapazität, Innenwiderstand und Energiedichte bestimmt. Um Umwelteinflüsse weitestgehend zu reduzieren, werden die initialen Zellvariationen mit Hilfe eines standardisierten Verfahrens ermittelt. Das entwickelte Verfahren trägt dazu bei, die Ergebnisse dieser Studie sowohl mit Literaturwerten als auch mit nachfolgenden Untersuchungen besser vergleichen zu können. Zusätzlich werden Möglichkeiten aufgezeigt, die Testzeit zu reduzieren, sofern nur begrenzt Testressourcen oder Testzeit zur Verfügung stehen. Die Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Produktionschargen werden mit Hilfe von DVA und DCA analysiert.

Initiale Zellvariationen können sowohl durch variierende Aktivmaterialzusammensetzungen, veränderte Additive oder Binder sowie eine schwankende Qualität der verwendeten Aktivmaterialien selbst verursacht werden [183]. Für den Anwender sind die genauen Ursachen oftmals weder zugänglich, noch entscheidend. Entscheidend sind hingegen die Auswirkungen auf die nutzbare Kapazität der Zellen, deren Innenwiderstand und deren Zyklenstabilität, da diese die kurz- und langfristige Leistungsfähigkeit des Moduls oder Systems beeinflussen. Anwendern sollte auf Basis der Ergebnisse dieser Studie daher bewusst sein, dass sich die Zellauslegung über die Jahre des Produktionsprozesses verändern können, auch wenn dies nicht explizit durch den Zellhersteller kommuniziert wird.

Um die Entwicklung initialer Zellvariationen zwischen unterschiedlichen Produktionschargen oder Materialkombinationen zu vergleichen, können die Variationskoeffizienten κ_C und κ_R der Kapazität und des Widerstands herangezogen werden. Hierzu hat eine umfassende Literaturrecherche ergeben, dass vor allem für etablierte Materialkombinationen wie beispielsweise LFP lediglich geringe Variationskoeffizienten zu erwarten sind, wohingegen diese für neuartigere Materialkombinationen wie SiC/NMC-811 noch nicht erforscht wurden. Für diese Materialkombination lagen die in der durchgeführten Untersuchung ermittelten Variationskoeffizienten für alle Produktionschargen im Bereich der Literaturwerte für etablierte Materialkombinationen. Im Vergleich der ermittelten Variationskoeffizienten der drei Pro-

duktionschargen untereinander zeigten sich jedoch teilweise deutliche Schwankungen. Die steigenden Werte von κ_C und κ_R über den analysierten Zeitraum von nahezu drei Jahren deuten jedoch darauf hin, dass es für die Zellhersteller einige Jahre in Anspruch nehmen kann, die richtige Zellauslegung für Zellen mit einer hohen Kapazität und einer hohen Zyklenstabilität zu produzieren. Da sowohl für die in der Literatur vorhandenen als auch für die selbst ermittelten Variationskoeffizienten stets ein deutlich geringerer Wert für κ_C ermittelt wurde, kann zudem die Kapazität als der entscheidende Parameter für ein initiales Zellmatching seitens des Zellherstellers vermutet werden.

Weiterhin wurden DVA und DCA dazu genutzt, die Ursachen für initiale Zellvariationen genauer zu spezifizieren. Da die beschriebene Methodik auf andere Studien übertragbar ist, bieten diese Methoden für viele Anwender eine zerstörungsfreie Analysemöglichkeit, um Hinweise auf eine veränderte Zellauslegung oder ein verändertes Elektrodenbalancing zu erhalten. Ein verändertes Elektrodenbalancing lässt sich dabei durch eine Verschiebung der DVA und DCA Kurven erkennen. Veränderte Maxima und Minima deuten wiederum auf eine veränderte Zellauslegung hin.

Für die analysierten Produktionschargen konnte daher durch DVA und DCA gezeigt werden, dass sich die Zellauslegung über den Produktionszeitraum verändert hat und die abnehmende Kapazität auf einen reduzierten Siliziumgehalt im Anodenaktivmaterial zurückzuführen ist und nicht durch ein verändertes Elektrodenbalancing verursacht wurde. Diese Erkenntnisse werden durch die gemessene, signifikante Abnahme der Energiedichte weiter unterstützt. Die beschriebenen Methoden liefern demnach für Anwender und Wissenschaftler Hinweise auf die möglichen Ursachen für die gemessenen Zellvariationen, die sich mit Methoden wie der Massenspektroskopie verifizieren lassen. Weiterhin ist anzumerken, dass die Ergebnisse dieser Studie auf der Analyse kommerziell erwerbbarer Zellen basieren und möglicherweise geringere Variationen bei Zellen für industrielle Anwendungen auftreten können.

Insgesamt quantifiziert dieses Kapitel den Einfluss unterschiedlicher Produktionschargen auf die Variation initialer Kapazitäts- und Widerstandswerte und beantwortet damit die erste Forschungsfrage. Die Ergebnisse dieser Studie dienen im weiteren Verlauf der Arbeit sowohl dazu, das Alterungsverhalten von Einzelzellen als auch von verschalteten Zellen zu untersuchen.

Autorenbeitrag

Das Studiendesign wurde von Markus Schindler entwickelt. Die initiale Charakterisierung der Zellen aus der ersten Produktionscharge wurde von Johannes Sturm und Sebastian Ludwig durchgeführt. Die initiale Charakterisierung der Zellen aus der zweiten Produktionscharge wurde von Markus Schindler durchgeführt. Die initiale Charakterisierung der Zellen aus der dritten Produktionscharge wurde von Markus Schindler und Julius Schmitt durchgeführt. Die Datenauswertung und die Interpretation der Ergebnisse wurde von Markus Schindler durchgeführt. Das Manuskript wurde von Markus Schindler geschrieben und von Johannes Sturm, Sebastian Ludwig, Julius Schmitt und Andreas Jossen kommentiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden von allen Autoren diskutiert, was maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Evolution of Initial Cell-to-Cell Variations During a Three-Year Production Cycle

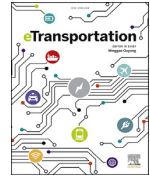
Markus Schindler, Johannes Sturm, Sebastian Ludwig, Julius Schmitt, and Andreas Jossen

Journal of eTransportation 7 (2021), 100102, 2021

Permanent weblink:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.etrans.2020.100102>

Reproduced under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License
(CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of
the work in any medium, provided the original work is properly cited.



Evolution of initial cell-to-cell variations during a three-year production cycle

M. Schindler^{*}, J. Sturm, S. Ludwig, J. Schmitt, A. Jossen

Institute for Electrical Energy Storage Technology, Technical University of Munich (TUM), Arcisstr. 21, 80333, Munich, Germany



ARTICLE INFO

Article history:
Received 23 July 2020
Received in revised form
18 November 2020
Accepted 23 December 2020
Available online 1 January 2021

Keywords:
Lithium-ion battery
Cell-to-cell variation
Manufacturing quality
Differential voltage analysis
Cell matching

ABSTRACT

Consistent quality of the battery system in battery electric vehicles (BEVs) is highly dependent on constant quality of the supplied individual cells. Especially for promising, relatively novel material combinations, cell-to-cell parameter variations may vary over years, since cell manufacturers might have not yet found the ideal composite to produce cells with high capacity and cycle stability. This study investigates the development of cells' capacity, internal resistance and energy density over a time span of nearly three years for three different batches of the same cell. The cell under investigation is commercially available and offers a promising material combination of silicon-graphite and nickel-rich NMC. Differential voltage and differential capacity analysis are used to explain possible reasons for cell-to-cell variations. As a result, we found significant differences in cell-to-cell variations between the batches. For BEV manufacturers, this means in particular that they should consider how they can counter the influence of these cell-to-cell variations through an operating strategy in order to protect themselves in the long term against regress claims by customers.

© 2021 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

For manufacturers of battery modules and packs, the analysis of cell-to-cell variations is increasingly becoming a key feature to guarantee the efficiency of their battery modules and packs over a lifetime by evaluating and matching the physical properties of single cells to ensure consistency across the module. The aim of these analyses is to quantify the variance of the cells' capacity (C), the internal resistance (R_i) and the open-circuit-voltage (OCV) characteristics of the investigated lithium-ion batteries (LIBs) [1]. As a result, battery module and pack manufacturers can reconsider their so-called cell-matching strategies [2] with our findings in terms of long-term cell manufacturing variance.

Since the typical production period of vehicle models covers several years, the cell-to-cell variations can change significantly during this period due to modified or optimized cell production processes. In this context, experimental data are often unavailable and assumptions about the impact of cell manufacturing variance are based on values from the literature [3]. In particular studies on possible changes in cell property variance during a long term

production cycle have not yet been presented in the literature. This work may help to fill in this gap by presenting cell-to-cell variations for three different batches over a time span of almost three years.

Cell-to-cell variations often fit a normal distribution [4]. In this work, the mean values μ_C and μ_R of the measured C and R_i are evaluated together with their standard deviations σ_C and σ_R . The smaller the values for σ_C and σ_R , the smaller the dispersion of the analyzed batch. We apply relative coefficients of variation κ_C and κ_R , which represent the percentage by which the standard deviation varies with respect to the mean value, $\kappa = \sigma/\mu$. If one aims to compare different studies, κ_C and κ_R can be seen as the important parameters to compare different data sets [5]. However, only a few publications provide sufficient statistical information about relevant cell-to-cell variations to determine these values. Table 1 gives an overview of the present analysis in the literature. Investigations based on simulation (Refs. [6,7]) have to be differentiated from measurement studies. As the presented results are based on measurement data, studies based on simulation data are listed in order to preserve integrity but will not be discussed further.

As indicated within Table 1, different measurement techniques can be used to determine the cells' capacities and internal resistances. Generally, capacity measurement can be done using either constant current (CC) [8–11,15–19] or constant current - constant voltage (CC-CV) [1,5,12,13] measurement. Furthermore,

^{*} Corresponding author.
E-mail address: markus.ms.schindler@tum.de (M. Schindler).

Table 1

Overview of the latest studies from literature analyzing cell-to-cell variations of capacity and impedance behavior of LIBs.

| Reference | Sample Size | Chemistry | μ_C in Ah | κ_C in % | μ_R in m Ω | κ_R in % | Factor κ_R/κ_C |
|------------------|-------------|-------------------------|-------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|----------------------------|
| Shin* [6] | 10,000 | — | 0.29 | 2.9 | 0.28 ^c | 4.4 | 1.5 |
| Paul* [7] | 20,000 | C/LFP ^{II} | 4.40 | 1.3 | — | 5.8 | 4.5 |
| Rumpf [1] | 600 | C/LFP | 3.02 ^a | 0.2 | 17.6 ^d | 1.8 | 7.7 |
| Rumpf [1] | 500 | C/LFP | 3.03 ^a | 0.3 | 17.7 ^d | 0.7 | 2.1 |
| Zheng [8] | 96 | C/LFP | >70 ^b | — | 0.53 ^d | 19.5 | — |
| Dubarry [9] | 100 | C/LCO ^{III} | 0.30 ^b | 1.9 | — | — | — |
| Devie [10] | 51 | C/LCO-NMC ^{IV} | 2.86 ^b | 0.4 | 73.2 ^e | 3.6 | 9.0 |
| Dubarry [11] | 10 | C/LCO-LMO ^V | 1.89 ^b | 0.2 | 67.1 ^e | 5.7 | 36 |
| Campestrini [12] | 250 | C/NCA ^{VI} | 2.88 ^a | 0.2 | 21.7 ^f | 0.7 | 4.5 |
| Baumann [13] | 164 | C/NCA | 2.88 ^a | 0.4 | 36.0 ^e | 0.9 | 2.6 |
| An [14] | 5,473** | C/NCA-NMC | 5.41 ^b | 0.5 | — | — | — |
| An [15] | 7739 | C/NMC | — | — | — | — | — |
| Rothgang [16] | 700 | C/NMC | 5.06 ^b | 2.4 | 3.0 ^e | 2.9 | 1.2 |
| Schuster [5] | 484 | C/NMC | 1.97 ^a | 0.8 | 71.2 ^d | 1.9 | 2.4 |
| Barreras [17] | >200 | C/NMC | 51.8 ^a | 0.3 | 1.42 ^e | 5.6 | 18.7 |
| Baumhöfer [18] | 48 | C/NMC | 1.85 ^a | 0.5 | — | — | — |
| Zou [19] | 248 | — | 3.01 ^b | 0.4 | 13.8 ^c | 1.0 | 2.6 |

* Results are based on simulation data. ** Only 198 cells were evaluated for μ_C and κ_C ^I Graphite (C). ^{II} Lithium Iron Phosphate (LFP). ^{III} Lithium Cobalt Oxide (LCO)^{IV} Nickel Manganese Cobalt oxide (NMC). ^V Lithium Manganese Oxide (LMO). ^{VI} Nickel Cobalt Aluminum oxide (NCA)^a CC-CV discharge capacity. ^b CC discharge capacity. ^c No information on the measurement procedure available^d EIS ($\text{Im}(Z) = 0$). ^e DC pulse. ^f AC (1 kHz)

either charging, discharging or charging–discharging capacities can be evaluated. On the other hand, direct current (DC) pulses [10,11,13,16,17], alternating current (AC) measurement at 1 kHz ([12]) or electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [1,5,8] are normally used to determine the internal resistance of the cell [13].

For the determination of the cell capacity, the measuring method and C-rate applied have an impact, as does whether the measurement is conducted in the charging or discharging direction. Within Table 1, the cells' capacity was defined mainly by the CC discharge capacity for a defined C-rate of 0.2C [10,15,19], 0.3C [8], 0.5C [9,11] or 1C [16–18], except for [18] which evaluated the 1C CC charging capacity. The CC-CV capacities were always measured using a 1C discharge rate and a cut-off current amplitude of 0.05C [1,5,12,13]. Since there is no standard method in the literature to determine the cell capacity, cell capacity in this study refers to the CC-CV discharge capacity unless otherwise specified.

For the evaluation of the internal resistance via DC pulses, the pulse duration has a major influence on the result. It can be assumed that as the pulse duration increases, the measured result for R_i also includes other resistance fractions, such as the diffusion polarization resistance in addition to the purely ohmic resistance [1,16,20]. Measurement results that are based on a pulse duration of several seconds [13,16,20], can therefore only be compared to a limited extent with results obtained by evaluating the voltage response recorded up to 1 s after the current pulse [10,11,17,20]. On the other hand, EIS measurement results depicted from the zero crossing of $\text{Im}(Z)$ [1,5,8] correlate highly with the determined values at 1 kHz [12] which is why these measurement techniques can be seen as equivalent and well comparable [1]. Therefore, EIS measurement evaluated at $\text{Im}(Z)$ is used to evaluate the cells internal resistances within this study.

Nevertheless, in order to be able to compare different studies, the values for κ_C and κ_R can be used according to Rumpf et al. [1]. If in the literature the necessary values for μ and σ of C and R_i were given to calculate κ_C and κ_R , it turns out that there are always lower values for κ_C compared to κ_R (see Table 1). According to An et al. [15], this result is expected because C is the most commonly used characteristic by cell manufacturers for a LIB, normally used as the decisive criterion for cell matching. In general, κ_C and κ_R are within the range of 0.2% to 2.4% and 0.7% to 5.7% respectively. The relative coefficient κ_R of Zheng et al. [8] (19.5%) appears relatively high and can be seen as an outlier. The exact reasons could not be determined due to the data provided by Zheng et al. [8]. Additionally, it is worth highlighting

that except from Ref. [8] ($\mu_C > 70$ Ah) and [17] ($\mu_C = 51.8$ Ah), only cells with a maximum capacity around 5.5 Ah are analyzed within the literature. A possible reason for this phenomenon is that large format cells are more cost intensive and additionally, the required measurement equipment might not be available.

As illustrated by Table 1, the cells examined in the literature show a variety of analyzed material combinations on the cathode side, ranging from LFP, LCO, NCA and NMC-111 to blends like LCO-NMC, LCO-LMO or NCA-NMC. However, current trends for the cathode incorporated especially nickel-rich types such as NMC-811 (nickel-rich NMC) or NCA. In order to compensate for the gravimetric capacity on the anode side, silicon is often added to the graphite electrode [11,21]. Consequently, investigations of cell-to-cell variations for material combinations of silicon-graphite SiC/NMC-811 are of particular interest but currently missing in the literature. Furthermore, none of these investigations has so far accompanied the same cell type in a long-term manner, and analysis of possible changes of C and R_i are neither present nor their causes explained. Therefore, this paper aims to close this gap by presenting cell-to-cell variations for three batches of a commercially available 18650 cell (SiC/NMC-811), bought over a period of almost three years. Additionally, differential voltage analysis (DVA) and differential capacity analysis (DCA) as well as an energy density metric are used to investigate the reasons for the development of C and R_i during this section of the product life cycle.

2. Experimental

The cell under investigation has a nominal capacity of 3.35 Ah and has the form factor 18650. The anode material consists of SiC and the cathode material is based on nickel-rich NMC-811. Over a period of almost three years, three different orders with different cell quantities were taken from a commercial supplier. The first order included 48 cells (Batch 1, B₁), the second 160 (Batch 2, B₂) and the third 200 cells (Batch 3, B₃). Consequently, a total of 408 cells were examined. Every order requested cells of the same production batch to ensure that all cells within a batch were manufactured under equal conditions. Requests for modified cell compositions as compared to former orders were denied by the supplier. Within a batch, cells were signed with a production code allowing the determination of production dates of different batches. Table 2 summarizes the information of the investigated batches.

Since measurement equipment and climate chambers are limited, the cells were stored at the delivery status without any charging or discharging at 5 °C and 30% state of charge (SOC) to reduce side reactions and improve comparability. Subsequently, the measurement was performed within climate chambers (KT115, Binder) at 25 °C using terminal boards, including gold-plated spring contact pins and four-wire configuration (F840, Feinmetall). A cycler (CTS, BaSyTec) and a potentiostat (VMP3, BioLogic) were used to apply the steps summarized in Table 3 and described in the following. As the cells were stored at 5 °C, an initial resting time of 6 h was applied to ensure sufficient time to reach a homogeneous cell temperature of 25 °C (step 1) before performing measurements. Initially, 2 full cycles (FC) including CC and constant voltage (CV) charge (Ch) and discharge (Dch) phases were performed to reactivate the cells' kinetics (step 2). Additionally, 5 conditioning FC without CV phases were performed to create equal initial conditions (step 3) and reduce deviations within the formation of the cells without possibly damaging the cells by extensive CV phases. Dubarry et al. [11] showed that applying initial conditioning leads to a similar initial reference state for all cells, and reduces possible remaining variances evoked by the manufacturer's formation and the different storage periods afterward. With reference to the examined cells, it should be noted that according to the data sheet, a higher loss of capacity per cycle is to be expected during the first cycles. As Table A.6 shows, the difference between the capacity loss per cycle decreases during the conditioning cycles from values above 12 mAh to values under 1.5 mAh. Therefore, it can be assumed that the conditioning cycles contribute to improving the consistency of the measurement of the CC-CV discharge capacity, which is evaluated during the second FC of step 4 of the test sequence.

Subsequently, the parameter R_i was determined at a SOC of 50% using galvanostatic EIS (step 5). The measurement was performed within the frequency range of 10 mHz to 10 kHz with a current amplitude of 140 mA. Finally, R_i was evaluated at $\text{Im}(Z) = 0$, the zero crossing of the imaginary part. Fig. A.7 illustrates the measured EIS curves for a representative cell of each analyzed batch.

Within all cycles, the cell voltage limits were set to 4.2 V and 2.5 V, as recommended by the manufacturer. The applied charge $I_{\text{Ch-CC}}$ and discharge $I_{\text{Dch-CC}}$ currents as well as the cut-off current of 50 mA during CV charging $I_{\text{Ch-CV}}$ were selected according to the data sheet of the cells. The cut-off criteria during CV discharging $I_{\text{Dch-CV}}$ was accordingly based on $I_{\text{Ch-CV}}$. The number of cycles for activation and capacity check were adopted from previous studies [1,22]. The number of conditioning cycles is based on the findings of [11], who showed that typically 3–6 conditioning cycles are sufficient to stabilize the capacity of the cells between two consecutive cycles.

Finally, the OCV was measured (step 6) to perform the DVA and DCA of the cells (discharge direction) in the following. Table 3 summarizes the test procedure, including current amplitudes and cut-off criteria. The same procedure was also used in former studies by Zilberman et al. [22].

The total test time of the test procedure shown in Table 3 is approximately 8.5 days, including pauses. The total test time appears to be relatively long as compared to only the capacity check (approximately 1 day). However, the test time can be justified, since in addition to activation and conditioning cycles to improve results,

EIS and OCV measurements are also performed for subsequent in-depth investigations. If OCV measurement is not required and R_i is determined by step response, the total test time could be reduced to approximately 4.5 days.

Besides the duration of the test sequence, the required total test time also depends on the number of cells and the available test capacity. It was possible to test an average 25 cells at once for B_1 ; for B_2 and B_3 it was possible to test an average of 40 cells at once. Therefore, the total test time required for B_1 was approximately 17 days, for B_2 approximately 34 days and for B_3 approximately 42 days. If less testing capacity is available the test time per cell can be reduced by adjusting the time for thermal conditioning and the duration of the pauses. In this study, the chosen times were based on empirical values, where it could be assured that the times were sufficient to achieve a homogeneous temperature distribution within the cell and to ensure that subsequent tests were not influenced by previous ones.

Before discussing the results of this study, possible influences of the anode overhang on the measurement results should be discussed. Gyenes et al. described the influence of the anode overhang on coulombic efficiency and capacity measurements in Ref. [23]. Within their experiment, cells were stored for 100 h at varying SOCs before the charge and discharge capacity was evaluated after different time spans. As a result, a difference of nearly 2 mAh (discharge capacity) would be expected between the first measurement after storage (approx. 25 h) and after 800 h (approx. 33 days) for cells stored at 20% SOC. With respect to the present study, the longest time span between delivery and start of the last test run was approx. 32 days (768 h) for B_3 . Assuming, that the same results apply to cells stored at 30% SOC, a difference of 2 mAh to the average capacity of B_3 (see Table 4) would provoke a maximum deviation of 0.06%. Since this deviation appears relatively low, no influence of the anode overhang on the results are assumed, which is why the influence of the anode overhang will not be discussed further in the following.

3. Results

The distribution of the CC-CV discharge capacity of batches 1–3 is illustrated in Fig. 1. The distributions seem to deviate from the assumed normal distribution. Nevertheless, the calculation of μ and σ are applied to the different batches, as this was the case within the studies of [1,7] for equally deviating distributions. The mean capacities μ_{C1} , μ_{C2} and μ_{C3} of the batches amount to 3.49 Ah, 3.43 Ah and 3.38 Ah. Since normal distribution is assumed for the capacity, the standard deviations σ_{C1} , σ_{C2} and σ_{C3} amount to 7.1 mAh, 12.4 mAh and 13.4 mAh. Furthermore, the relative coefficients of variation κ_{C1} , κ_{C2} , κ_{C3} of the capacity, representing the ratio of σ_C and μ_C amount to 0.2%, 0.4% and 0.4% for the different batches.

Fig. 2 illustrates the results of R_i of the cells, calculated from the EIS measurement results. The mean internal resistances μ_{R1} , μ_{R2} and μ_{R3} of the batches amount to 30.8 m Ω , 28.7 m Ω and 29.4 m Ω . Furthermore, the values of σ_{R1} , σ_{R2} and σ_{R3} amount to 0.2 m Ω , 0.3 m Ω and 1.0 m Ω . Additionally, the relative coefficients of variation κ_{R1} , κ_{R2} and κ_{R3} of the internal resistance κ_R , representing the ratio of σ_R and μ_R amount to 0.7%, 0.9% and 3.4% for the different batches.

The energy density distribution for batches 1–3 is illustrated in Fig. 3. The mean energy densities $\mu_{\omega1}$, $\mu_{\omega2}$ and $\mu_{\omega3}$ of the batches are 274 Wh kg⁻¹, 268 Wh kg⁻¹ and 265 Wh kg⁻¹. Note, that at the time of producing the data to calculate the energy density, only 127 cells of B_2 and 178 cells of B_3 were available. However, despite the missing number of cells, it can be assumed that the overall result is not affected by this. Table 4 summarizes the results of the investigated cell-to-cell variations.

Fig. 4 illustrates the results of the mean DVA for B_1 , B_2 and B_3 . The complete measurement data of the DVA is illustrated in Fig. A.6 a). Zilberman et al. [21] introduced distinctive DVA markers to quantify

Table 2
Summary of production date, delivery date and quantities of the investigated batches.

| | Production | Delivery | Quantity |
|-------|------------|----------|----------|
| B_1 | 09.2016 | 01.2017 | 48 |
| B_2 | 10.2017 | 03.2018 | 160 |
| B_3 | 12.2018 | 05.2019 | 200 |

Table 3

Sequence of the tests performed to investigate cell-to-cell variations. C was determined in step 4 by the sum of CC and CV discharge capacity. R_i was determined by an EIS at 50% SOC ($\text{Im}(Z) = 0$). Cells were cycled between 4.2 V and 2.5 V. $I_{\text{Ch-CV}}$ and $I_{\text{Dch-CV}}$ represent the absolute cell current limits of the corresponding CV phase. All tests were performed at an ambient temperature of 25 °C.

| Step | Sequence | Duration | $I_{\text{Ch-CC}}$ | $I_{\text{Ch-CV}}$ | $I_{\text{Dch-CC}}$ | $I_{\text{Dch-CV}}$ | $t_{\text{Ch-Dch}}$ | N_{FC} |
|------|----------------------|----------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | Thermal Conditioning | 6 h | – | – | – | – | – | – |
| 2 | Activation | – | 0.5 C | 50 mA | 0.2 C | 50 mA | 0.5 h | 2 |
| | Pause | 6 h | – | – | – | – | – | – |
| 3 | Conditioning Cycles | – | 0.5 C | – | 0.2 C | – | 0.5 h | 5 |
| | Pause | 6 h | – | – | – | – | – | – |
| 4 | Capacity Check | – | 0.5 C | 50 mA | 0.2 C | 50 mA | 0.5 h | 2 |
| | Pause | 6 h | – | – | – | – | – | – |
| 5 | EIS ^a | – | – | – | – | – | – | – |
| 6 | OCV | – | 0.03 C | 3.5 mA | 0.03 C | 3.5 mA | 6 h | 1 |

^a $f \in [10 \text{ mHz}; 10 \text{ kHz}]$, $\bar{i} = 140 \text{ mA}$, 13/10/5 points per decade within [10 kHz; 1 Hz]/[1 Hz; 100 mHz]/[100 mHz; 10 mHz].

Table 4

Summary of cell-to-cell variations of the investigated batches.

| Batch | Quantity | μ_C | σ_C | κ_C | μ_R | σ_R | κ_R | μ_{ω} |
|----------------|----------|---------|------------|------------|---------|------------|------------|-------------------------|
| B ₁ | 48 | 3.49 Ah | 7.1 mAh | 0.2% | 30.8 mΩ | 0.2 mΩ | 0.7% | 274 Wh kg ⁻¹ |
| B ₂ | 160 | 3.43 Ah | 12.4 mAh | 0.4% | 28.9 mΩ | 0.3 mΩ | 0.9% | 268 Wh kg ⁻¹ |
| B ₃ | 200 | 3.38 Ah | 13.4 mAh | 0.4% | 29.4 mΩ | 1.0 mΩ | 3.4% | 265 Wh kg ⁻¹ |

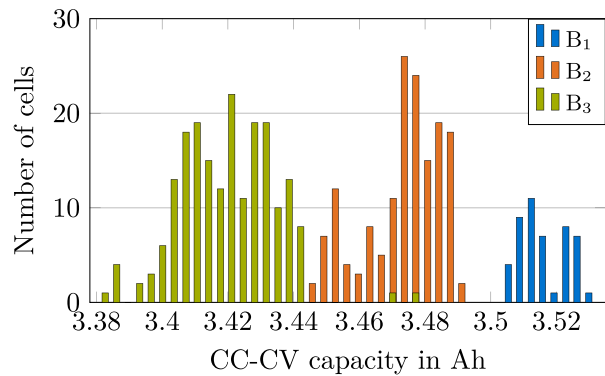


Fig. 1. Distribution of the CC-CV capacity of the different batches. The mean capacity decreased continuously from 3.49 Ah to 3.43 Ah and 3.38 Ah (B₁ to B₃).

characteristic values for the capacities of active electrode components. Generally, the markers can be assigned to capacities of different material components of the cell, namely silicon (Si), C, SiC, NMC and SiC/NMC. In order to describe the differences of the analyzed batches,

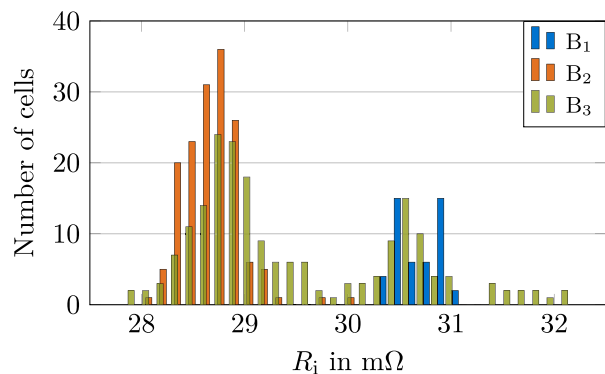


Fig. 2. Results of the EIS measurement performed for the variation of the impedance behavior (R_i). The mean values of R_i of B₂ and B₃ (28.69 mΩ and 29.35 mΩ) are decreased as compared to 30.78 mΩ of B₁.

the assignment of these capacities to specific DVA peaks as well as a quantification of the capacities is described in the following. The values of $Q_{\text{Si,I}}$ and $Q_{\text{Si,II}}$ can be assigned to the first and second peak occurring between 0% and approx. 15% SOC. For both capacities, it can be stated that B₁ has the highest capacity, followed by B₂ and B₃ ($B_1 > B_2 > B_3$). The same applies to Q_{SiC} , which is characterized by the area between the left border of the DVA and the main graphite peak around 60% SOC. The capacities of $Q_{\text{C,I-III}}$ are represented by the peaks within the range of 20% to 40% and the main graphite peak. For these capacities, a clear order of the batches cannot be given (see Table 5). The capacity of Q_{NMC} is described by the range between the peak next to 80% SOC and the minimum next to 90% SOC. Here, $B_1 < B_2 < B_3$ accounts for the capacities of the different batches. Finally, the values of the capacity of $Q_{\text{NMC/SiC}}$ are again in the $B_1 > B_2 > B_3$ order. $Q_{\text{NMC/SiC}}$ is represented by the area between the peak next to 80% SOC and the right border of the DVA curve. Table 5 summarizes the quantitative order of the batches for the different capacities and their percentage deviation from B₁. Consequently, anode- and cathode-specific capacities containing Si show a greater deviation as compared to capacities referring only to the pure C and NMC-811.

According to Jung et al. [24] and Fuchsichler et al. [25], the peaks of the averaged DCAs illustrated in Fig. 5 can be assigned as follows:

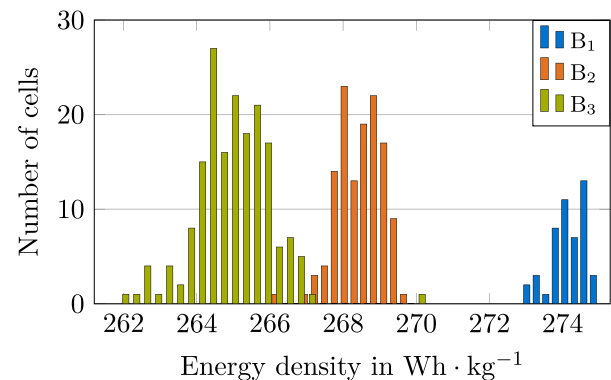


Fig. 3. Distribution of the energy density of the different batches. The mean energy density decreased continuously from 274 Wh kg⁻¹ to 268 Wh kg⁻¹ and 265 Wh kg⁻¹ (B₁ to B₃).

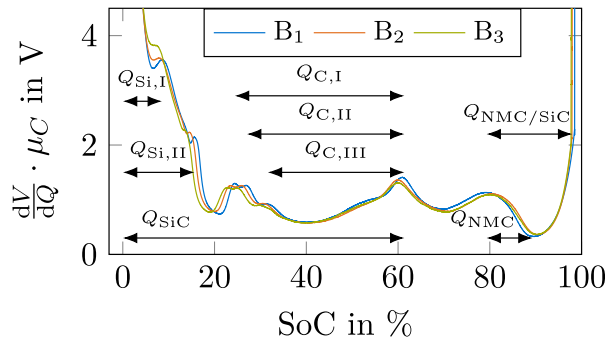


Fig. 4. Results of the DVA performed for the different batches. The shown DVA curve of B₁, B₂ and B₃ represent the averaged DVA of all single cell DVAs of the respective batch. Characteristic capacities are marked for B₁ according to Ref. [21].

Table 5

Quantitative and qualitative overview of characteristic capacities of the DVA for all batches (see Fig. 4).

| Capacity | Order | B ₁ | B ₂ vs. B ₁ | B ₃ vs. B ₁ |
|----------------------|--|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Q _{Si,I} | B ₁ > B ₂ > B ₃ | 0.31 Ah | -9.4% | -20.7% |
| Q _{Si,II} | B ₁ > B ₂ > B ₃ | 0.56 Ah | -8.2% | -16.7% |
| Q _{SiC} | B ₁ > B ₂ > B ₃ | 2.16 Ah | -2.6% | -4.2% |
| Q _{C,I} | B ₁ > B ₃ > B ₂ | 1.30 Ah | -1.3% | -1.3% |
| Q _{C,II} | B ₃ > B ₁ > B ₂ | 1.20 Ah | -0.7% | +0.2% |
| Q _{C,III} | B ₃ > B ₁ > B ₂ | 1.04 Ah | -0.4% | +0.2% |
| Q _{NMC} | B ₁ > B ₂ > B ₃ | 0.37 Ah | -5.2% | -5.8% |
| Q _{NMC/SiC} | B ₁ > B ₂ > B ₃ | 0.69 Ah | -11.0% | -11.5% |

- ① The first peak between 3.4 V and 3.5 V of the full cell voltage, results from the deintercalation of lithium out of the SiC anode.
- ② The following peak around 3.6 V occurs from the phase transition within the NMC cathode.
- ③/④ The smaller peak at around 3.9 V and the large peak around 4.1 V are very specific to NMC-811 cathodes.

Note that the assignments made are based on full cell voltages, which is why the corresponding voltages are slightly higher because of the performed half cell measurement against Li/Li⁺ by Refs. [24,25]. Especially, peak ④ strongly correlates to the presence of nickel within the cathode material, which is why higher deflections can be seen as an indicator for increased nickel ratios [24–26]. Consequently, deviations in the height of the first and the last peak can be assigned to varying material compositions. Therefore, a higher first peak

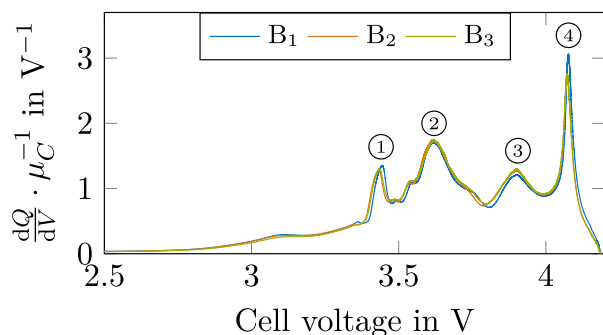


Fig. 5. Results of the DCA performed for the different batches. The shown DCA curve of B₁, B₂ and B₃ represent the averaged DCA of all single cell DCAs of the respective batch. Characteristic peaks are marked according to Refs. [24–26].

corresponds to an increased capacity of the anode and a higher last peak to a more nickel-rich cathode. Shifted peaks would indicate a change in electrode balancing. Comparing the DCA of the batches, two major facts can be observed. First, a shift around 10 mV of the first peak ① for B₁ can be recognized as compared to B₂ and B₃. Second, the peaks ① and ④ are more prominent for B₁ (1.4/3.1 Ah V⁻¹) as compared to B₂ (1.3/2.8 Ah V⁻¹) and B₃ (1.3/2.8 Ah V⁻¹). The complete measurement data of the DCA is illustrated in Fig. A.6 b).

4. Discussion

The development of μ_C shows decreasing capacities with later production dates. Keeping in mind that the data sheet offers a minimum capacity of 3.35 Ah, a trend appears, suggesting that the manufacturer may have continuously optimized the production to economize material consumption and costs. If one correlates the development of capacity and energy density distribution of the different batches, this statement is clearly supported by the decreasing energy density of B₂ and B₃ as compared to B₁. Furthermore, κ_C increased over the production time, which could be assigned to a varying production quality. On the other hand, comparing these values with κ_C of other investigations (Table 1), it can be recognized that only established material combinations such as LFP or NCA show lower deviations. Since κ_C of the analyzed batches amounted to values of 0.4% and below, high production standards can be assumed, especially if these deviations are compared to studies dealing with NMC.

Regarding the impedance development of μ_R , the same trend can be observed as for the capacity. Therefore, μ_R decreased for B₂ and B₃ as compared to B₁. However, κ_R increased to a greater extent as compared to κ_C . This can be seen if one compares the factor between κ_C and κ_R for the different batches. B₁ and B₂ show a factor (κ_R/κ_C) of 3.4 and 2.8 between κ_R and κ_C , whereas the factor increases to 8.1 for B₃. The reason for the increased value of B₃ can be identified in Fig. 2, where two distinguished peaks are clearly visible for B₃. Within the distributions around the peaks, data is normally distributed. However, taking the complete distribution into account, the data is not normally distributed, which in turn provokes a higher σ_R for B₃. Nevertheless, normal distribution is used for statistic analysis due to comparative reasons, as it was equally done by Rumpf et al. [1]. Therefore, within the analyzed batches, κ_R showed the highest values for B₃ and was amounted to 3.4%. Comparing these values with the results of other studies, the relative deviation of B₃ is within the range of other κ_R ranging up to 5.7%. On the other hand, κ_R of B₁ falls below the lower border of 0.7% of existing studies. More important than comparing relative deviations, however, is what can be derived from the distributions of C and R_i. Hence, the assumption of An et al. [15] can be confirmed, namely that cell manufacturers sort according to capacity and not according to resistance.

With this knowledge, the battery pack manufacturers have to rethink their cell matching strategies depending on the interconnection of their system. For example, a pure serial connection of cells would benefit from equal capacities of the single cells, whereas a combined serial and parallel connection has also to take into account the differences in resistance to avoid higher imbalance currents [13,27]. Furthermore, low initial cell-to-cell variations do not have to mean low cell-to-cell variations after cycling [5,10,12,13,16,18]. Consequently, cell matching strategies during the assembling process of the battery pack can be ideally complemented with an intelligent system that uses strategies such as active balancing, by-passing or isolation to compensate cell-to-cell variations over time [28,29].

Finally, we consider possible reasons for the decreasing capacity and energy density from B₁ to B₂ and B₃. DVA and DCA are therefore used to identify possible changes of the active material between B₁, B₂, and B₃. Since the peaks for the varying batches have almost not

shifted within the DCA, uneven cell balancing cannot be given as the reason for the decreasing capacities. However, Fuchsichler et al. [25] found that the height of peak ④ correlates with the silicon content. Since the different batches show different heights in exactly this peak, this can be seen as an indicator to attribute the capacity change between the batches to changed silicon contents within the anode. This finding is supported by the development of the energy density illustrated in Fig. 3.

As the capacities of $Q_{C,I-III}$ also show a variation of at most 1.3% as compared to $Q_{Si,I-II}$ (max. 20.7%, see Table 5) for the different batches, the decreasing capacity is more likely evoked by a reduction of silicon within the anode rather than a reduced content of graphite. Additionally, the higher peak ④ within Fig. 5 indicates increased nickel ratios within the NMC cathode of B₁ and an adaptation of the NMC composition for B₂ and B₃ [24,26]. Furthermore, the capacities of Q_{SiC} and $Q_{NMC/SiC}$ depicted from the DVA (see Fig. 3 and Table 2) show the highest values for B₁, followed by B₂ and B₃. This in turn also indicates a decreased ratio of silicon within the graphite anode for B₂ and B₃ as compared to B₁. By combining the results of DVA and DCA, the decreased capacity of B₂ and B₃ as compared to B₁ can most likely be explained by a superposition of decreasing ratios of silicon within the graphite anode ($B_1 > B_2 > B_3$) and a lower nickel content within the NMC cathode [24] for B₂ and B₃ as compared to B₁. Fig. 3 illustrates the decreasing energy densities from B₁ to B₂ and B₃, which underlines these findings.

5. Conclusion

Cell-to-cell variation analysis was performed for three different batches of commercial LIBs. In total, 408 high-energy LIBs containing nickel-rich cathode active material and silicon-graphite anode active material were analyzed over a period of almost three years of the product life cycle. A sequence of measurement tests was presented to determine C and R_i parameter variations, which can be used for further studies to improve comparability. Additionally, strategies to reduce the test time, in case of limited time or resources, were discussed. Furthermore, the cell's OCV was measured for subsequent DVA and DCA to investigate differences in active material composition between the batches and to explain the development of cells' capacity and energy density.

The exact reasons for varying parameter variations are often difficult to determine with certainty, since imbalances within interconnected LIBs can be caused by both intrinsic and extrinsic reasons [9]. Thus, varying active material compositions (intrinsic) or fluctuating quality of their material components such as silicon or graphite (extrinsic) can be mentioned as underlying reasons for cell-to-cell variations. For the customer, these reasons are often neither accessible nor decisive. However, the effects of these changes on performance parameters such as capacity, resistance or cycle stability are crucial, as they are reflected in the system's performance. As a result of this study, it can be stated that changes between batches are likely to appear and should thus be considered by the customer. Consequently, customers should keep in mind that material composition can change and affect the system performance, even if no product changes were communicated by the cell manufacturer.

If one aims to compare cell-to-cell variations of different batches or material combinations, the relative coefficients of deviation κ_C and κ_R are important parameters to ensure comparability and to quantify the homogeneity within a batch. Therefore, it could be shown that the deviations of κ_C , especially for established cell chemistries such as LFP, are relatively small, whereas for novel material combinations, values are not yet available in the literature. Accordingly, the results of this study show that κ_C (and κ_R) can change from batch to batch, even if the values always remained within the range known from the literature or even fell below it.

However, the increasing values of κ_C and κ_R over the analyzed period suggest that, for novel materials, it can last a few years until the cell manufacturer has found the optimum composition to achieve both a high energy density and cycle stability. Furthermore, the capacity could be detected as the decisive parameter for the cell matching process by the cell manufacturer. This is due to the fact that κ_C remained at a very low level compared to κ_R for both the analyzed batches and the deviations observed from the literature.

In addition, the potential of DVA and DCA to describe the differences between different batches was demonstrated. The major advantage of these methods is that they are non-destructive and therefore easily applicable to other studies. With the help of these methods, the measured voltage was used to directly access electrode characteristics. Researchers can therefore use the test procedure presented in Table 3 and perform DVA and DCA to compare their results with the presented samples in order to obtain indications for shifted cell balancing or modified electrode material compositions. A changed electrode balance is indicated by a shift in the curves of DVA and DCA, while a modified material composition can be recognized by varying peak heights. For the batches analyzed, DVA and DCA have shown that material composition has changed over the product life cycle and that the decreasing capacity is due to reduced silicon within the anode active material and not to a shifted cell balancing. The development of the energy density also supports the results found by the DVA and DCA, since a significant reduction could be measured. For scientists who are interested in the exact material composition of the electrode materials, the methods described provide indicators that can be verified by destructive methods such as mass spectroscopy.

Generally, it should be noted that the results obtained are based on commercially available cells and that lower cell-to-cell variations may apply to higher standards for industrial purposes. Based on the findings of this work, two main studies should be carried out in the future. First, the effects of varying material composition on the aging behavior has to be investigated. Second, the impact of cell-to-cell variations presented here on the performance of interconnected systems over lifetime should be analyzed by both simulation and measurement studies. Both studies are part of ongoing investigations and will be the subject of our future work.

CRedit authorship contribution statement

M. Schindler: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **J. Sturm:** Methodology, Investigation, Writing - review & editing. **S. Ludwig:** Investigation, Writing - review & editing. **J. Schmitt:** Investigation, Writing - review & editing. **A. Jossen:** Resources, Writing - review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The results presented were achieved in association with an INI-TUM project, funded by the AUDI AG. Additionally, this work has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the grant 'Electric Vehicle Enhanced Range, Lifetime And Safety Through INGenious battery management' [EVERLASTING-713771]. The efforts of Axel Durdel and Lucas Koltermann at Technical University of Munich (TUM) are gratefully acknowledged.

Appendix A. Measurement data

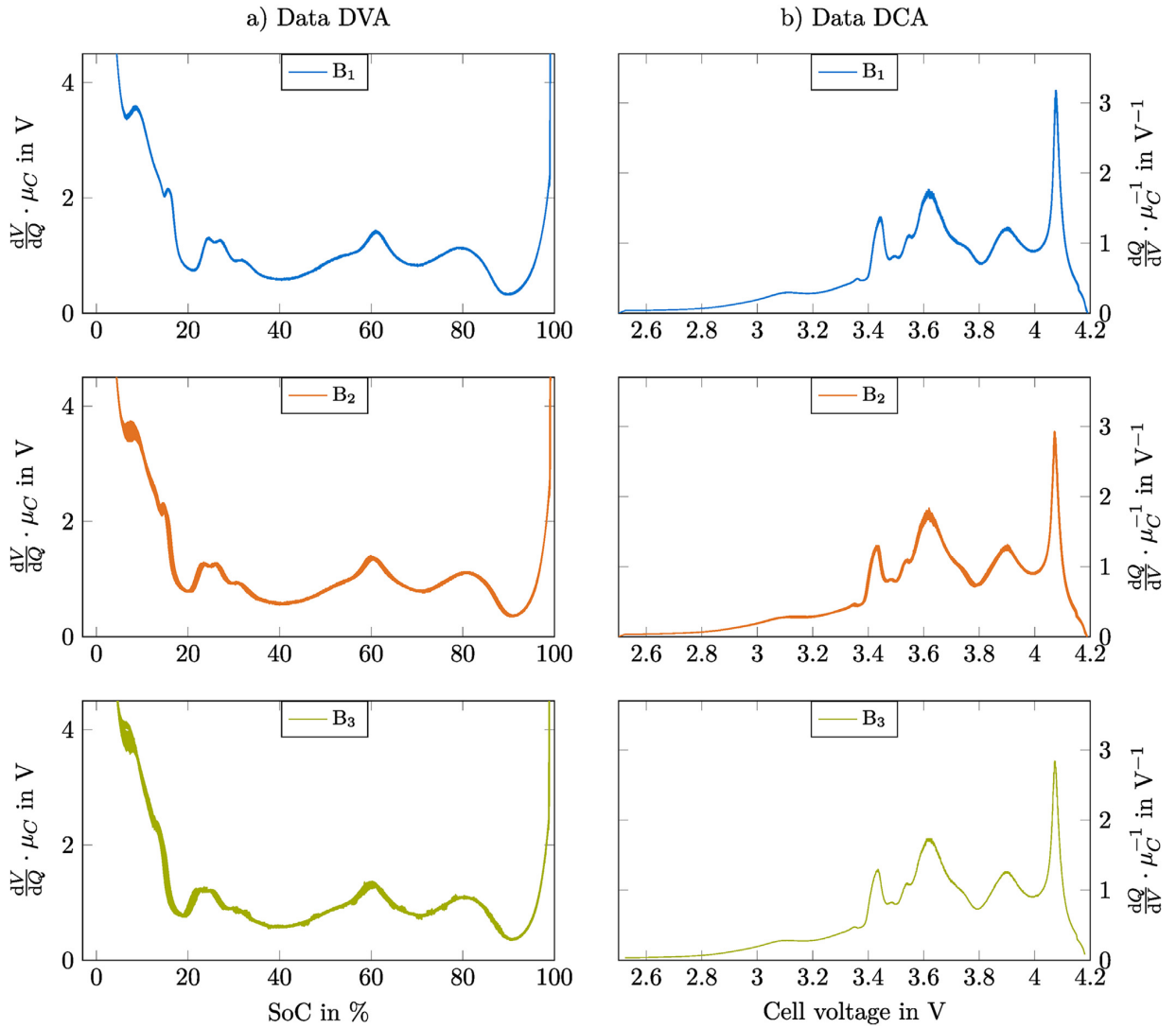


Fig. A.6. Summary of all measurement data for B₁, B₂ and B₃. Part a) shows the results of the DVA for the different batches. Part b) illustrates the results of the DCA.

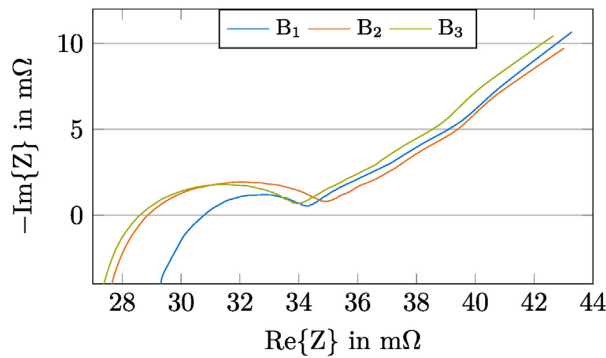


Fig. A.7. Results of the EIS measurement for a representative cell of B₁, B₂ and B₃.

Table A.6
Influence of the conditioning cycles on the difference between the capacity loss per cycle.

| N _{FC} | B ₁ | B ₂ | B ₃ |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | – | – | – |
| 2 | 12.1 mAh | 11.3 mAh | 12.0 mAh |
| 3 | 3.74 mAh | 3.76 mAh | 4.97 mAh |
| 4 | 1.45 mAh | 0.37 mAh | 0.16 mAh |
| 5 | 1.59 mAh | 0.01 mAh | 1.36 mAh |

Table A.7
Nomenclature

| Greek symbols | | |
|---------------------|--------------------------------|---|
| Symbol | Unit | Description |
| κ | % | relative coefficient of variation |
| μ | mWh kg ⁻¹ , Ah, mΩ | mean |
| σ | mWh kg ⁻¹ , mAh, mΩ | standard deviation |
| Latin symbols | | |
| Symbol | Unit | Description |
| AC | A | alternating current |
| B | | batch |
| C | Ah | capacity |
| CC | A | constant current |
| CV | A | constant voltage |
| CC-CV | A | constant current - constant voltage |
| DC | A | direct current |
| FC | | full cycle |
| I | A | applied charge or discharge current |
| N _{FC} | | number of full cycles |
| R _i | Ω | internal resistance |
| t _{Ch-Dch} | Ω | resting time between charge and discharge |
| Indices | | |
| Symbol | | Description |
| 1–3 | | batch number |
| C | | capacity |
| E | | energy density |
| R | | internal resistance |

References

- Rumpf K, Naumann M, Jossen A. Experimental investigation of parametric cell-to-cell variation and correlation based on 1100 commercial lithium-ion cells. *J Energy Storage* 2017;14:224–43. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.09.010>. ISSN 2352152X.
- Rumpf K, Rheinfeld A, Schindler M, Keil J, Schua T, Jossen A. Influence of cell-to-cell variations on the inhomogeneity of lithium-ion battery modules. *J Electrochem Soc* 2018;(165):A2587–607. <https://doi.org/10.1149/2.0111811jes>.
- Chang L, Zhang C, Wang T, Yu Z, Cui N, Duan B, Wang C. Correlations of cell-to-cell parameter variations on current and state-of-charge distributions within parallel-connected lithium-ion cells. *J Power Sources* 2019;437:226869. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226869>. ISSN 03787753.
- Feng F, Hu X, Hu L, Hu F, Li Y, Zhang L. Propagation mechanisms and diagnosis of parameter inconsistency within Li-ion battery packs. *Renew Sustain Energy Rev* 2019;112(102–113). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.042>. ISSN 13640321.
- Schuster SF, Brand MJ, Berg P, Gleissenberger M, Jossen A. Lithium-ion cell-to-cell variation during battery electric vehicle operation. *J Power Sources* 2015;297:242–51. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.001>. ISSN 03787753.
- Shin D, Poncino M, Macii E, Chang N. A statistical model of cell-to-cell variation in Li-ion batteries for system-level design. In: 2013 IEEE international symposium on low power electronics and design (ISLPED). Piscataway, NJ: IEEE; 2013. ISBN 978-1-4799-1235-3. p. 94–9. <https://doi.org/10.1109/ISLPED.2013.6629273>.
- Paul S, Diegelmann C, Kabza H, Tillmetz W. Analysis of ageing inhomogeneities in lithium-ion battery systems. *J Power Sources* 2013;239:642–50. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.068>. ISSN 03787753.
- Zheng Y, Han X, Lu L, Li J, Ouyang M. Lithium ion battery pack power fade fault identification based on Shannon entropy in electric vehicles. *J Power Sources* 2013;223:136–46. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.015>. ISSN 03787753.
- Dubarry M, Vuillaume N, Liaw BY. Origins and accommodation of cell variations in Li-ion battery pack modeling. *Int J Energy Res* 2010;34(2):216–31. <https://doi.org/10.1002/er.1668>. ISSN 0363907X.
- Devie A, Baure G, Dubarry M. Intrinsic variability in the degradation of a batch of commercial 18650 lithium-ion cells. *Energies* 2018;11(5):1031. <https://doi.org/10.3390/en11051031>.
- Dubarry M, Truchot C, Cugnet M, Liaw BY, Gering K, Sazhin S, Jamison D, Michelbacher C. Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I: initial characterizations. *J Power Sources* 2011;196(23):10328–35. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.077>. ISSN 03787753.
- Campestrini C, Keil P, Schuster SF, Jossen A. Ageing of lithium-ion battery modules with dissipative balancing compared with single-cell ageing. *J Energy Storage* 2016;6:142–52. <https://doi.org/10.1016/j.est.2016.03.004>. ISSN 2352152X.
- Baumann M, Wildfeuer L, Rohr S, Lienkamp M. Parameter variations within Li-ion battery packs – theoretical investigations and experimental quantification. *J Energy Storage* 2018;18:295–307. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.04.031>. ISSN 2352152X.
- An F, Chen L, Huang J, Zhang J, Li P. Rate dependence of cell-to-cell variations of lithium-ion cells. *Sci Rep* 2016;6:35051. <https://doi.org/10.1038/srep35051>.
- An F, Huang J, Wang C, Li Z, Zhang J, Wang S, Li P. Cell sorting for parallel lithium-ion battery systems: evaluation based on an electric circuit model. *J Energy Storage* 2016;6:195–203. <https://doi.org/10.1016/j.est.2016.04.007>. ISSN 2352152X.
- Rothgang S, Baumhofer T, Sauer DU. Diversion of aging of battery cells in automotive systems. In: 2014 IEEE vehicle power and propulsion conference (VPPC). Piscataway, NJ: IEEE; 2014. ISBN 978-1-4799-6783-4. p. 1–6. <https://doi.org/10.1109/VPPC.2014.7007050>.
- Barreras JV, Raj T, Howey DA, Schaltz E. Results of screening over 200 pristine lithium-ion cells. In: IEEE vehicle power and propulsion conference. Belfort: VPPC; 2017. p. 1–6. <https://doi.org/10.1109/VPPC.2017.8331060>.
- Baumhofer T, Brühl M, Rothgang S, Sauer DU. Production caused variation in capacity aging trend and correlation to initial cell performance. *J Power Sources* 2014;247:332–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.108>. ISSN 03787753.
- Zou H, Zhan H, Zheng Z. A multi-factor weight Analysis method of lithiumion batteries based on module topology. In: International conference on Sensing, Diagnostics, prognostics, and control (SDPC). IEEE; 2018. ISBN 978-1-5386-6057-7. p. 61–6. <https://doi.org/10.1109/SDPC.2018.8664989>. 8/15/2018 - 8/17/2018.
- Barai A, Uddin K, Widanage WD, McGordon A, Jennings P. A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells. *Sci Rep* 2018;8(1):21. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18424-5>.
- Zilberman I, Sturm J, Jossen A. Reversible self-discharge and calendar aging of 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cells. *J Power Sources* 2019;425:217–26. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.109>. ISSN 03787753.
- Zilberman I, Ludwig S, Jossen A. Cell-to-cell variation of calendar aging and reversible self-discharge in 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cells. *J Energy Storage* 2019;26:100900. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100900>. ISSN 2352152X.
- Gyenes B, Stevens DA, Chevrier VL, Dahn JR. Understanding anomalous behavior in coulombic efficiency measurements on Li-ion batteries. *J Electrochem Soc* 2015;162(3):A278–83. <https://doi.org/10.1149/2.0191503jes>. ISSN 0013-4651.
- Jung R, Metzger M, Maglia F, Stinner C, Gasteiger HA. Oxygen release and its effect on the cycling stability of LiNi_xMn_yCo_zO₂ (NMC) cathode materials for Li-ion batteries. *J Electrochem Soc* 2017;164(7):A1361–77. <https://doi.org/10.1149/2.0021707jes>. ISSN 0013-4651.
- Fuchsbichler B, Stangl C, Kren H, Uhlrig F, Koller S. High capacity graphite-silicon composite anode material for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2011;196(5):2889–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.081>. ISSN 03787753.
- Noh H-J, Youn S, Yoon CS, Sun Y-K. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni_xMn_yCo_z]O₂ (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2013;233:121–30. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.063>. ISSN 03787753.
- Brand MJ, Hofmann MH, Steinhardt M, Schuster SF, Jossen A. Current distribution within parallel-connected battery cells. *J Power Sources* 2016;334:202–12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.010>. ISSN 03787753.
- Barreras JV, Pinto C, de Castro R, Schaltz E, Andreasen SJ, Araujo RE. Multi-objective control of balancing systems for Li-ion battery packs: a paradigm shift?. In: 2014 IEEE vehicle power and propulsion conference (VPPC). Piscataway, NJ: IEEE; 2014. p. 1–7. <https://doi.org/10.1109/VPPC.2014.7007107>. 978-1-4799-6783-4.
- Zilberman I, Ludwig S, Schiller M, Jossen A. Online aging determination in lithium-ion battery module with forced temperature gradient. *J Energy Storage* 2020;28:101170. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101170>. ISSN 2352152X.

6 Chargen-, temperatur- und profilabhängiges Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Zellen

Um die Energiedichte der Anode zu erhöhen, kann Silizium dem für gewöhnlich als Anodenaktivmaterial verwendeten Graphit zugefügt werden. Gleichzeitig kann die Energiedichte der Kathode durch den Einsatz nickelreicher Materialien gesteigert werden. Zellhersteller stehen aufgrund der hohen Volumenausdehnung des Siliziums jedoch vor der Herausforderung, den Anteil des Siliziums so zu dosieren, dass sowohl eine hohe Energiedichte erreicht wird als auch eine hohe Zyklenstabilität gewährleistet werden kann.

Auf Basis der in Kapitel 5 festgestellten Unterschiede im Siliziumgehalt zwischen den Zellen verschiedener Produktionschargen wird nachfolgend analysiert, welchen Einfluss ein variierender Siliziumgehalt auf die zellindividuellen Alterungsraten hat. Zudem wird die Abhängigkeit der Alterungsraten von der Umgebungstemperatur untersucht, indem die Zellen in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 40 °C zyklisiert werden. Da neben der Zusammensetzung der Aktivmaterialien und der während der Zyklisierung vorherrschenden Umgebungstemperaturen auch das Ladeprofil einen entscheidenden Einfluss auf das Alterungsverhalten der Zellen hat, wird dieses anhand unterschiedlicher Laderaten und Ladeprofile eingehend untersucht. Um den Zusammenhang initialer und langfristiger Zellvariationen analysieren zu können, werden in den unterschiedlichen Studien stets nur Zellen verwendet, die geringe initiale Abweichungen in Kapazität und Widerstand aufweisen.

Dieses Kapitel beschreibt daher die Ergebnisse von fünf unterschiedlichen Studien zum Alterungsverhalten von insgesamt 40 kommerziell erwerbbaaren LIZ mit SiC-Anode und NMC-811-Kathode. Die erste Studie untersucht den Einfluss eines variierenden Siliziumgehalts im Anodenaktivmaterial sowie die Temperaturabhängigkeit des Alterungsverhaltens der Produktionschargen B₁ und B₂. Der reduzierte Siliziumgehalt von B₂ im Vergleich zu B₁ zeigt dabei einen großen Einfluss auf die Alterungsrate der Zellen, wobei bei 0 °C mehr als die vierfache Anzahl an EFC erreicht wurde. Das verbesserte Alterungsverhalten von B₂ lässt sich vermutlich damit begründen, dass der reduzierte Siliziumgehalt zu einer geringeren Volumenarbeit des Siliziums führt, wodurch Alterungseffekte wie der Kontaktverlust von Partikeln oder Rissbildungen in der SEI reduziert wurden. Sowohl für B₁ als auch für B₂ konnte innerhalb der ersten Studie nichtlineares Alterungsverhalten beobachtet werden, was im Vergleich zu den von Li et al. [47] beschriebenen Alterungsmechanismen für die gleiche Zelle darauf hindeutet, dass durch die Zyklisierung bei niedrigen Temperaturen und durch die gewählte Laderate von 1 C Lithium-Plating als zusätzlicher Alterungsmechanismus aufgetreten ist. Unabhängig von der Produktionscharge und dem gewählten Alterungsprofil zeigte sich der Einfluss der Temperatur auf die erreichbare Anzahl von EFC durch eine abnehmende Anzahl an EFC mit sinkender Umgebungstemperatur. Dieses Ergebnis war zu erwarten, zeigt aber einmal mehr, wie wichtig es ist, Strategien zur Vorkonditionierung der Zellen bei niedrigen Umgebungstemperaturen in Betracht zu ziehen.

Trotz eines initialen Zellmatchings nach Kapazität und Widerstand vor dem Alterungsexperiment variierte die maximale Anzahl erreichter EFC um maximal 33% bei 80% SOH innerhalb der ersten

und zweiten Studie, womit keine Korrelation zwischen der initialen Zellvariation und dem Alterungsverhalten beobachtet werden konnte, was mit den Ergebnissen von Devie et al. [203] übereinstimmt. In der Folge wurden zwei Strategien vorgestellt, um diese langfristigen Zellvariationen zu reduzieren und die Anzahl erreichbarer EFC zu erhöhen. Demnach scheint eine verlängerte CV-Ladephase eine homogenere Lithiierung der Partikel zu fördern, was einen positiven Einfluss auf die Lebensdauer der Zellen in der dritten Studie hatte. Weiterhin führt eine verringerte Ladeschlussspannung in der vierten und fünften Studie zumindest teilweise zur Vermeidung kritischer Spannungsbereiche des verwendeten NMC-811-Kathodenmaterials, was die langfristigen Zellvariationen deutlich reduzierte und eine signifikante Steigerung der erreichbaren EFC zur Folge hatte. Demnach konnte die Anzahl der erreichbaren EFC um bis zu 35 % gesteigert werden, wobei sich die langfristigen Zellvariationen auf weniger als 1 % reduzierten. Hierzu ist anzumerken, dass diese Verbesserungen mit einer Einschränkung von weniger als 3 % des nutzbaren SOC erreicht werden konnten. Weiterhin ist hervorzuheben, dass durch die Ergebnisse dieser Arbeit die Untersuchungen von [204] und [154] zu nickelreichen Kathodenmaterialien erstmals durch eine Alterungsstudie mit kommerziellen Zellen quantifiziert wurden, in denen die Aktivmaterialien SiC und NMC-811 eingesetzt werden. Darüber hinaus können die Erkenntnisse von Dubarry et al. [8] durch die Ergebnisse dieser Studie dahingehend erweitert werden, dass geringe initiale Zellvariationen nicht der einzige Parameter sind, der langfristige Zellvariationen reduzieren kann, sondern auch die Umgebungstemperatur und das Betriebsprofil eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung langfristiger Zellvariationen spielen.

Der für etablierte Materialkombinationen bereits umfangreich untersuchte Zusammenhang zwischen einem ansteigenden Innenwiderstand bei gleichzeitig abnehmender Kapazität konnte durch die durchgeführten Alterungsstudien ebenfalls für die verwendete Zelle mit einer Materialkombination von SiC/NMC-811 bestätigt werden. Dabei konnte insbesondere gezeigt werden, dass ein nichtlinearer Anstieg des Innenwiderstands stets mit einem nichtlinearen Kapazitätsabfall verbunden war. Hinsichtlich der Detektion eines sich anbahnenden EOL erweitern die Ergebnisse dieser Arbeit die Erkenntnisse bestehender Untersuchungen dahingehend, dass eine nichtlineare Widerstandszunahme als Indikator für ein sich näherndes EOL verwendet werden kann, während bei einem linearen Anstieg des Innenwiderstands das EOL der Zelle anhand der Kapazitätsabnahme detektiert werden muss.

Die Ergebnisse dieses Kapitels tragen demnach dazu bei, den Einfluss der Produktionscharge, der Temperatur und des Ladeprofils auf die individuellen Alterungsraten der Einzelzellen und die langfristigen Zellvariationen bewerten zu können und die zweite Forschungsfrage umfassend zu beantworten.

Autorenbeitrag

Das Studiendesign wurde von Markus Schindler zusammen mit Johannes Sturm entwickelt und mit den weiteren Co-Autoren abgestimmt. Die erste der fünf Studien wurde mit Zellen der ersten Produktionscharge von Johannes Sturm und Sebastian Ludwig durchgeführt und die Ergebnisse initial interpretiert. Alle weiteren Studien wurden mit Zellen der zweiten Produktionscharge hauptverantwortlich von Markus Schindler durchgeführt. Die finale Datenauswertung und Interpretation der Ergebnisse wurde von Markus Schindler durchgeführt. Das Manuskript wurde von Markus Schindler geschrieben und von Johannes Sturm, Sebastian Ludwig, Axel Durdel und Andreas Jossen kommentiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden von allen Autoren diskutiert, was maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Comprehensive Analysis of the Aging Behavior of Nickel-Rich, Silicon-Graphite Lithium-Ion Cells Subject to Varying Temperature and Charging Profiles

Markus Schindler, Johannes Sturm, Sebastian Ludwig, Axel Durdel, and Andreas Jossen

Journal of The Electrochemical Society 168 (6), 060522, 2021

Permanent weblink:

<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac03f6>

Reproduced under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License
(CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of
the work in any medium, provided the original work is properly cited.



Comprehensive Analysis of the Aging Behavior of Nickel-Rich, Silicon-Graphite Lithium-Ion Cells Subject to Varying Temperature and Charging Profiles

Markus Schindler,^z  Johannes Sturm,^{ib}  Sebastian Ludwig,^{ib}  Axel Durdel,^{ib}  and Andreas Jossen 

Institute for Electrical Energy Storage Technology (EES), Technical University of Munich, 80333 Munich, Germany

Especially for material combinations incorporating silicon-graphite anodes and nickel-rich cathodes, lifetime and energy density have to be balanced appropriately. In particular, silicon-graphite anodes show increased aging effects due to the extensive volume expansion of silicon and even small variations of its content lead to significant changes in the cell properties because of its large specific capacity. Two batches of the same cell, which differ slightly in their silicon content, were investigated using various charging profiles for a temperature range from 0 °C to 40 °C. The total number of EFC of both cell batches was shown to be strongly dependent on temperature. In addition, cells with reduced silicon content showed EFCs three times higher than their higher silicon counterparts. Contrary to expectations, an extended CV-charging sequence led to an increase in EFC and a decrease in variance. The exclusion of critical voltage ranges shows the most significant influence on both the total of EFC and the variance between the cells. As a result, to increase cell lifetime it is recommended that cells should be preconditioned at low ambient temperatures and extended CV-charging sequences should be considered. If the operational strategy allows the reduction of the upper-voltage-limit, critical voltage areas should be avoided.

© 2021 The Author(s). Published on behalf of The Electrochemical Society by IOP Publishing Limited. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium, provided the original work is properly cited. [DOI: 10.1149/1945-7111/ac03f6]



Manuscript submitted February 7, 2021; revised manuscript received April 26, 2021. Published June 28, 2021.

Energy storage systems in the fields of power tools, stationary energy storage systems, or transportation systems continuously demand higher storage capacities of their integrated lithium-ion batteries (LIBs).^{1–3} The capacity of a single LIB is determined by the capacities of the anode, the cathode, and the balancing between them. In regard to the cathode, nickel-rich materials offer a promising possibility to increase the capacity.^{4,5} To increase the energy density of the anode side past the commonly used 372 mAh g⁻¹ of pure graphite,^{6–8} it is common to add materials with greater energy densities.^{9–13}

Silicon offers a theoretical energy density of up to 3579 m Ah g⁻¹ and therefore offers a theoretically huge increase in the capacity of the anode.^{4,6,8,14,15} In addition to the high energy density, it is easily accessible, environmentally friendly, and comes with low manufacturing costs.^{16,17} If a cell manufacturer produces LIB with novel material combinations, the goal is to achieve both a higher energy density than traditional material combinations as well as similar or improved aging behavior.

For established material combinations such as graphite on the anode side and lithium iron phosphate (LFP), lithium cobalt oxide (LCO), lithium nickel cobalt aluminum oxide (NCA), or lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC) on the cathode side, numerous aging studies can be found in the literature.^{6,18–29} These describe in detail the causes and indications of aging mechanisms, and classify them into categories such as loss of lithium inventory (LLI), loss of active material (LAM) at the anode and cathode side or loss of electrolyte.³⁰ For novel material combinations, especially for silicon-graphite (SiC)/NMC-811, such investigations are currently only available to a limited extent in the literature.^{4,6,14,31,32} The LG INR18650MJ1 (MJ1) cell investigated in this work incorporates such a material combination and is named by Popp et al.³¹ as one of the state-of-the-art high energy cells available on the consumer market. For this reason its use is increasing both in industry and research.^{6,31–36} In SiC anodes, the challenge is to optimize the content of silicon to achieve the required energy density level, without triggering premature aging caused predominantly by the mechanical expansion of silicon (up to 300%).^{4,6,15,16,31} If the silicon content is too high, increased particle cracking, loss of particle contact, solid electrolyte interface (SEI) cracking and repair

processes, as well as lithium plating are possible consequences which in turn lead to rapid cell aging.^{8,16,37} On the other hand, nickel-rich NMC cathodes like NMC-811 are sensitive to parasitic reactions with the electrolyte, surface restructuring, oxygen release, cation mixing, active material dissolution, and particle cracking.¹⁴ Additionally, Jung et al.³⁸ showed that the cutoff voltage is a key parameter for cyclic stability of NMC cathodes.

Baumhöfer et al.¹⁸ emphasized the irreplaceability of aging experiments in quantifying the influence of such aging phenomena. Therefore, an overview of recently published aging experiments at the cell level using MJ1 cells is presented in Table I. Li et al.⁶ analyzed changes of morphology, crystal structure, electrochemical properties, and elemental composition and concluded that SEI growth on the anode side as well as loss of active material on both electrodes are the main degradation mechanisms. Lithium plating could not be detected within this study. Measurements were conducted at an ambient temperature of 25 °C. Constant current (CC) charge (I_{Ch-CC}) and discharge (I_{Dch-CC}) currents of 0.5 C were applied between 2.5 V and 4.2 V with constant voltage (CV) charging (I_{Ch-CV}) at 4.2 V to 50 mA. No measurements were taken at varying temperatures or charging profiles. Popp et al.³¹ compared eight high-energy cells, including LG's MJ1, and evaluated the cyclic aging performance for two different charging rates (0.5 C, 1 C). For all aging experiments, CC discharging (1 C) and CV charging/discharging (175 mA) were used. Capacity checkups were performed at three different temperatures (10 °C, 25 °C, 45 °C) with a view to automotive applicability. However, cell cycling was performed solely at 25 °C. For an average state of charge (SOC) of 50%, a depth of discharge (DOD) of 60% showed the lowest aging rates. Reduced upper voltage limits or varying CV charging limits would have been of particular interest here, but were not discussed. Accordingly, the influence of the charging profile was only analyzed to a small extent and the influence of different cycling temperatures were not addressed. In contrast to Li et al.,⁶ the exact causes of aging were only dealt with superficially within the work of Popp et al.³¹ Kok et al.³² used X-ray computed tomography to investigate differences in the jelly-roll over its lifetime and showed that for both electrodes, the region most sensitive to delamination and aging is the innermost region next to the current collector. Lastly, Heenan et al.¹⁴ analyzed aging mechanisms at the cell-, electrode-, and particle-level and clustered the intensity of aging into the categories:

^zE-mail: markus.ms.schindler@tum.de

Table I. Summary of recently published single cell aging experiments with MJ1 cells. In Ref. 32 only the temperature (T) was specified.

| References | T in °C | $I_{\text{Ch-CC}}$ in A | $I_{\text{Ch-CV}}$ in mA | $I_{\text{Dch-CC}}$ in A | $I_{\text{Dch-CV}}$ in mA |
|------------|------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 6 | 25 | 0.5 C | 50 | 0.5 C | — |
| 31 | 25 | 0.5 C, 1 C | 175 | 1 C | 175 |
| 32 | 25 | — | — | — | — |
| 14 | 25 | ≈0.4 C | 100 | ≈1.2 C | — |

initial loss, beginning of life (BOL) loss, and long duration degradation. During cyclic aging, cells were charged at 1.5 A (≈0.4 C) and discharged at 4 A (≈1.2 C) between 2.5 V and 4.2 V. CV charging up to the cutoff current of 100 mA was applied at 4.2 V between charging and discharging. All measurements were carried out at an ambient temperature of 25 °C. Accordingly, the influences of temperature, different charging profiles, and the production batch on the aging behavior of the cell under investigation are currently not sufficiently discussed in literature.

In this work we present a comprehensive aging experiment, incorporating five different aging studies using 40 cells. Within these studies, the aging behavior of cells from two different production batches with varying silicon contents is investigated, since the batch can have a non-negligible effect on the cell properties.³⁵ The temperature behavior as well as different charging profiles are analyzed in detail to show the influences of CV charging and upper cell voltage limits. Before starting the aging experiment, initial cell-to-cell variations were minimized through cell matching to investigate the findings of Dubarry et al.,³⁹ who claimed that limited initial cell-to-cell variations of capacity and impedance result in a low variation of the cells' aging behavior. Furthermore, we analyze whether, if extended CV charging or reduced upper cell voltage limits lead to an increased cycle lifetime and a lower variance of the aging behavior of the investigated cells. For the detection of the state of health (SOH), a checkup routine is presented, which was utilized in prior publications.^{23,24,33,36} The increase of internal impedance R_i is monitored via electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For more in-depth analysis of the aging mechanisms, differential voltage analysis (DVA) as well as microscope analysis of the jelly role and scanning electron microscope (SEM) analysis from harvested anode and cathode active materials are carried out. To the best of our knowledge, we firstly investigate the aging behavior of individual cells from different production batches containing a high energy SiC/NMC-811 cell chemistry.

Experimental

Cell under investigation.—We tested commercial 18650 lithium-ion cells from two different production batches, manufactured by LG Chem. The cells were produced in 09/2016 (B₁) and 10/2017 (B₂). The cells incorporate SiC active material on the anode side and nickel-rich NMC as a cathode material.^{14,34,36} The minimum reversible capacity of the cells is given as 3.35 Ah by the manufacturer. The measured mean capacities and energy densities of

B₁/B₂ calculate to 3.49 Ah/3.43 Ah and 274 Wh kg⁻¹/268 Wh kg⁻¹, respectively. As described within our previous work, the decreased mean capacity and energy density of B₂ are most likely caused by a slightly reduced silicon content within the anode.³⁶ Based on the DVA and differential capacity analysis (DCA) in our previous work Ref. 36 we would estimate that the silicon content has decreased slightly to approximately 3.2 wt% or 3.3 wt% for cells of B₂, as compared to the measured silicon content of around 3.5 wt% (ICP-OES³⁴) for cells of B₁.

Storage conditions.—To ensure equal starting conditions and to reduce side reactions as well as the influence of the anode overhang, cells were stored at 50% SOC and 5 °C after delivery and initial characterization. The time between storage after initial characterization and the start of the aging experiment was 140 days on average for cells from B₁ and 175 days for cells from B₂. This difference in storage times is not assumed to have significantly affected the aging rate.

Measurement equipment.—Cycling and capacity checkup routines were performed using a battery cycler (CTS, BaSyTec). Checkup routines of the internal impedance were done via galvanostatic EIS measurements using a potentiostat (VMP3, Biologic). At the end of the experiment, cells were opened, unrolled and harvested inside an Argon-filled glove box (M. Braun Inertgas-Systeme). The microscope analyses (INSPEX II, Ash Vision) were also conducted inside the glove box. SEM measurements were carried out using a scanning electron microscope (JSM-IT200 InTouchScope, JEOL). Climate chambers were used to achieve constant ambient temperatures during cycling and checkup routines.

Aging experiment.—To obtain a detailed understanding of the influence of different production batches on the aging behavior, cells of B₁ and B₂ were cycled within study ① using identical cycling profiles (see Table II). The CC charging rate ($I_{\text{Ch-CC}}$) and the cutoff criterion for CV charging ($I_{\text{Ch-CV}}$) of study ① was selected with respect to the limits given by the cell manufacturer. The CC-discharge rate ($I_{\text{Dch-CC}}$) and the CV discharging cutoff criterion ($I_{\text{Dch-CV}}$) were accordingly based on $I_{\text{Ch-CC}}$ and $I_{\text{Ch-CV}}$. To investigate the influence of different charging profiles, studies ②-⑤ were applied to cells from B₂. Study ② can be seen as the reference aging study for B₂. In contrast to study ①, the charging current is reduced from the maximum charging current (1 C) to the nominal charging current (0.5 C). Additionally, the CV charging cutoff criterion is increased from 33.5 mA to 100 mA. These changes have been made to counteract the accelerated aging behavior of profile ① (see Figs. 3a and 3b) and to achieve shorter CV cutoff criteria, which is more representative of real-world applications.³¹ The CV discharge was omitted due to its low practical relevance.⁴⁰ In study ③, the influence of a longer CV charging as compared to study ② is investigated. Finally, in studies ④ and ⑤ the impact of the charging cutoff voltage on the aging behavior is analyzed.

The cutoff voltages of 4.089 V and 4.115 V were determined with reference to the DCA (see Fig. 1) applied to the cells of this work. The global maximum I at 4.072 V of the DCA arises from a voltage plateau in the measured open-circuit-voltage (OCV).

Table II. Summary of parameters for each of the five studies. Study ① investigates cells of B₁ and B₂, studies ② to ⑤ only cells of B₂. Cells were cycled at 0 °C, 10 °C, 25 °C, or 40 °C in studies ① and ②. Within study ①, no cells were cycled at 40 °C due to limited resources. Studies ③ to ⑤ were performed at an ambient temperature of 25 °C. t_{pause} describes the pause for thermal relaxation between the charging and the discharging sequence.

| Study | Batch | $I_{\text{Ch-CC}}$ in A | $I_{\text{Ch-CV}}$ in mA | $I_{\text{Dch-CC}}$ in A | $I_{\text{Dch-CV}}$ in mA | U_{min} in V | U_{max} in V | t_{pause} in h |
|-------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| ① | B ₁ , B ₂ | 1 C | 33.5 | 1 C | 33.5 | 2.5 | 4.2 | 0.5 |
| ② | B ₂ | 0.5 C | 100 | 1 C | — | 2.5 | 4.2 | 0.5 |
| ③ | B ₂ | 0.5 C | 33.5 | 1 C | — | 2.5 | 4.2 | 0.5 |
| ④ | B ₂ | 0.5 C | 100 | 1 C | — | 2.5 | 4.089 | 0.5 |
| ⑤ | B ₂ | 0.5 C | 100 | 1 C | — | 2.5 | 4.115 | 0.5 |

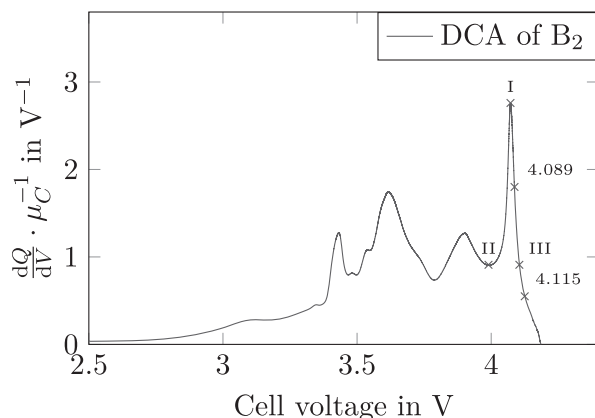


Figure 1. The DCA curve of B₂ displayed here represents the averaged DCA of all single cell DCAs (see³⁶). The corresponding voltage values of 4.089 V and 4.115 V are used to investigate the influence of the upper voltage limit on the aging behavior. μ_C represents the mean capacity of all cells of B₂, calculated in Ref. 36. Mark I corresponds to the global maximum of the DCA, mark II to the local minimum on its left, and mark III represents DCA equal to mark II, but on the right side of the global maximum.

Because of the plateau, even slight changes in voltage have a large effect on the SOC, which is why it is difficult to use the corresponding voltage level as a defined upper voltage limit. The at least exponential decrease in capacity gain to the right of the global maximum I does not suffer from this problem and forms the basis of the determination of the upper cell voltage limit in the ④ and ⑤ studies. The value of 4.089 V was then determined as follows: On the right side of the global maximum I, a DCA level equal to the local minimum II was marked. This is represented by III and corresponds to 4.106 V. The voltage level of 4.089 V therefore corresponds to the mean voltage difference between 4.072 V (I) and 4.106 V (III). For the second point, it is noted that the gradient of the DCA curve changes slightly after 4.115 V. A voltage value was chosen that was situated between point III and this change of gradient. The exact value was then determined by adding half of the voltage difference between III and 4.089 V to the voltage value of III (4.106 V). The restriction of the maximum charging voltages to 4.089 V and 4.115 V corresponds to a reduction of the usable SOC window to 97.36% and 97.98%, respectively.

The influence of varying ambient temperatures during cyclic aging is analyzed through studies ① and ②. Profiles ① (only for B₁) and ② were applied at an ambient temperature of 0 °C, 10 °C, 25 °C, or 40 °C. Cells of B₂ were only aged at ambient temperatures of 0 °C, 10 °C, and 25 °C within study ② due to limited resources. All other studies were performed at an ambient temperature of 25 °C. To reduce the influence of cell heating during charging/discharging on

the subsequent discharging/charging sequence, a pause (t_{pause}) for thermal relaxation of 0.5 h^{41,42} was introduced between successive charging or discharging sequences. Table II summarizes the parameters used in each of the five studies.

To ensure statistical significance, three cells were measured at each measuring point. Prior to the aging studies, a sorting process was applied for cells of B₂ to ensure similar initial capacity (measured using a constant current-constant voltage (CC-CV) protocol) and R_i ($\text{Im}(Z) = 0$) of the cells at the beginning of the experiment. The sorting strategy prioritized equal capacities over equal internal impedances. The measurement and evaluation procedures to obtain the values for capacity and internal impedance are described in detail in our previous work.³⁶ Table A-1 provides an overview of initial capacity and internal impedance matching for all studies using cells of B₂ within the experiment.

Checkup routines.—The development of the SOH, R_i , and the OCV was recorded by regular checkup routines at an ambient temperature of 25 °C. To minimize the influence of different cycling temperatures, cells were acclimatised at 25 °C prior to the checkup routine. The resting time for thermal relaxation was selected in relation to the cycling temperature. Cells cycled at an ambient temperature of 0 °C or 40 °C were acclimatised for 5 h before starting the checkup routine. Cells cycled at 10 °C were acclimatised for 3 h. For cells cycled at 25 °C, a resting time of 1 h was established between cycling and checkup routines to diminish any influence of cell heating during cycling. Pretests verified that the chosen times were sufficient for thermal homogenization. Figure 2 gives an overview of the sequences of events.

Capacity measurements to determine the SOH were performed using the profile described in Table III. The cell voltage limits were set to 4.2 V and 2.5 V, as recommended by the manufacturer. The applied charge $I_{\text{Ch-CC}}$ and discharge $I_{\text{Dch-CC}}$ currents as well as the cutoff current of 50 mA during CV charging $I_{\text{Ch-CV}}$ were chosen according to the manufacturer's data sheet. The cutoff criteria during CV discharging $I_{\text{Dch-CV}}$ was based on $I_{\text{Ch-CV}}$. Subsequently, the parameter R_i was determined at a SOC of 50% using galvanostatic EIS. The measurement was performed within the frequency range of 10 mHz to 10 kHz, with a current amplitude of 140 mA. Finally, R_i was evaluated at $\text{Im}(Z) = 0$. This measurement procedure has been used by^{23,33} and is also used in the initial cell characterization of this study.

At the beginning of the experiment, checkup routines were therefore undertaken every seven cycles to track the aging behavior as accurately as possible. These checkups comprised capacity and EIS measurements. An OCV measurement was done only every 14 cycles due to the comparatively long measuring time of approximately 85 h. Since accelerated aging behavior was expected for studies at 0 °C, an OCV measurement was also recorded every seven cycles. In general, OCV measurement was done during a single charge-discharge cycle (CC-CV) at a small current of 0.03 C. As our understanding of the aging behavior shown within the different studies improved, the checkup interval was gradually increased. The

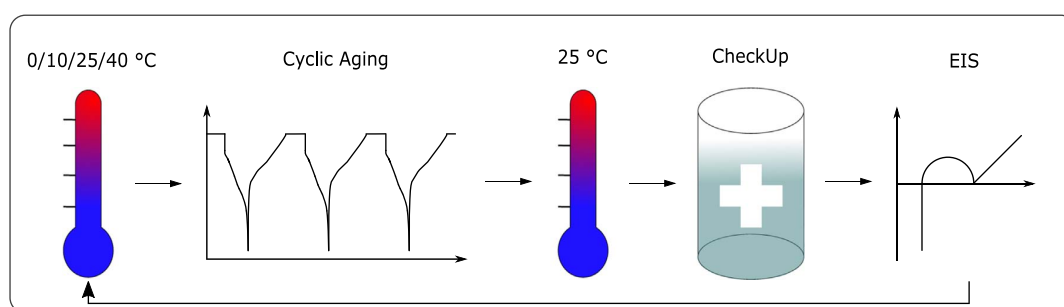


Figure 2. Sequences of events in the aging experiment. Cells were stored at the respective study temperature prior to cyclic aging and at 25 °C before checkup routines. Checkup routines were used to determine cell capacity and internal impedance progression.

Table III. Overview of regular checkup routines. Cell capacity was determined by the sum of CC and CV discharge capacity. R_i was determined by an EIS at 50% SOC ($\text{Im}(Z) = 0$). Cells were cycled between 4.2 V and 2.5 V. $I_{\text{Ch-CV}}$ and $I_{\text{Dch-CV}}$ represent the absolute cell current limits of the corresponding CV phase. OCV measurement was done during a single charge-discharge cycle (CC-CV) with small current. t_{pause} describes the pause for thermal relaxation between the charging and the discharging sequence. All tests were performed at an ambient temperature of 25 °C.

| Sequence | $I_{\text{Ch-CC}}$ in A | $I_{\text{Ch-CV}}$ in mA | $I_{\text{Dch-CC}}$ in A | $I_{\text{Dch-CV}}$ in mA | t_{pause} in h |
|-------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Capacity Check | 0.5 C | 50 | 0.2 C | 50 | 0.5 |
| EIS ^{a)} | — | — | — | — | — |
| OCV | 0.03 C | 3.5 | 0.03 C | 3.5 | 6 |

a) f in [10 mHz; 10 kHz], $\hat{I} = 140$ mA, 13/10/5 points per decade within [10 kHz; 1 Hz]/[1 Hz; 100 mHz]/[100 mHz; 10 mHz].

first increase was from seven to 21 cycles. Later on, this interval was increased further to 42 or 56 cycles.

Limitations.—Due to limited resources, not all experiments could be performed with the same number of cells per study or at all investigated temperatures. Therefore, cells from B₂ are excluded from cycling at 40 °C within study ① and within studies ④ and ⑤ only two cells were cycled per study.

Results

This section describes the results of the studies introduced in Table II.

Study ①.—Figure 3 illustrates the evolution of the SOH for B₁ (a) and B₂ (b), both cycled within study ①. As described earlier, no cells of B₂ were aged at 40 °C. Comparing the number of equivalent full cycles for cells of B₁ for different temperatures, cells cycled at 0 °C, 10 °C, 25 °C, and 40 °C reached a respective maximum of 18, 76, 86, and 196 EFC before a SOH level of 80% was reached. Cells of B₂ reached 76, 113, and 336 EFC for 0 °C, 10 °C, and 25 °C, respectively. This corresponds to Factors_{B₁→B₂} of 4.2, 1.5, and 3.9 between the maximum number of EFC reached for cells of B₁ and B₂ at 80% SOH and equal temperatures. All cells in study ① cycled at 0 °C and 10 °C displayed non-linear aging. The same is true for cells of B₁ cycled at 25 °C. Cells of B₂ cycled at this temperature, showed a different trend since the slope changed after 14 EFC and a more linear aging was observed until the end of life (EOL). The cycling of B₁ at 40 °C showed both, linear aging to 150 EFC and non-linear aging afterwards.

Figure 3 also illustrates the respective evolution of R_i for cells of B₁ (c) and B₂ (d). Regardless of temperature, cells from B₁ show a nonlinear increase in R_i at the EOL, although the 25 °C and 40 °C cells undergo a transition from linear to non-linear growth only shortly before this point. The percentage increase of R_i at the EOL of cells with the highest number of EFC are: 160% (0 °C), 132% (10 °C), 112% (25 °C), and 124% (40 °C). The R_i of the cells from B₂ are seen to decrease initially, before increasing monotonically. The rate of increase shown by the 0 °C and 10 °C measurements appear very similar. The increase in R_i of cells cycled at 25 °C is less pronounced as compared to the other temperatures. At EOL, cells' R_i has increased by 118% (0 °C), 114% (10 °C), and 117% (25 °C). Subtraction of the percentage increase in R_i in B₁ at a SOH of 80% from its equivalent in B₂ allows the increases to be compared. Thus B₂ displays resistances 42% and 18% lower than those from B₁

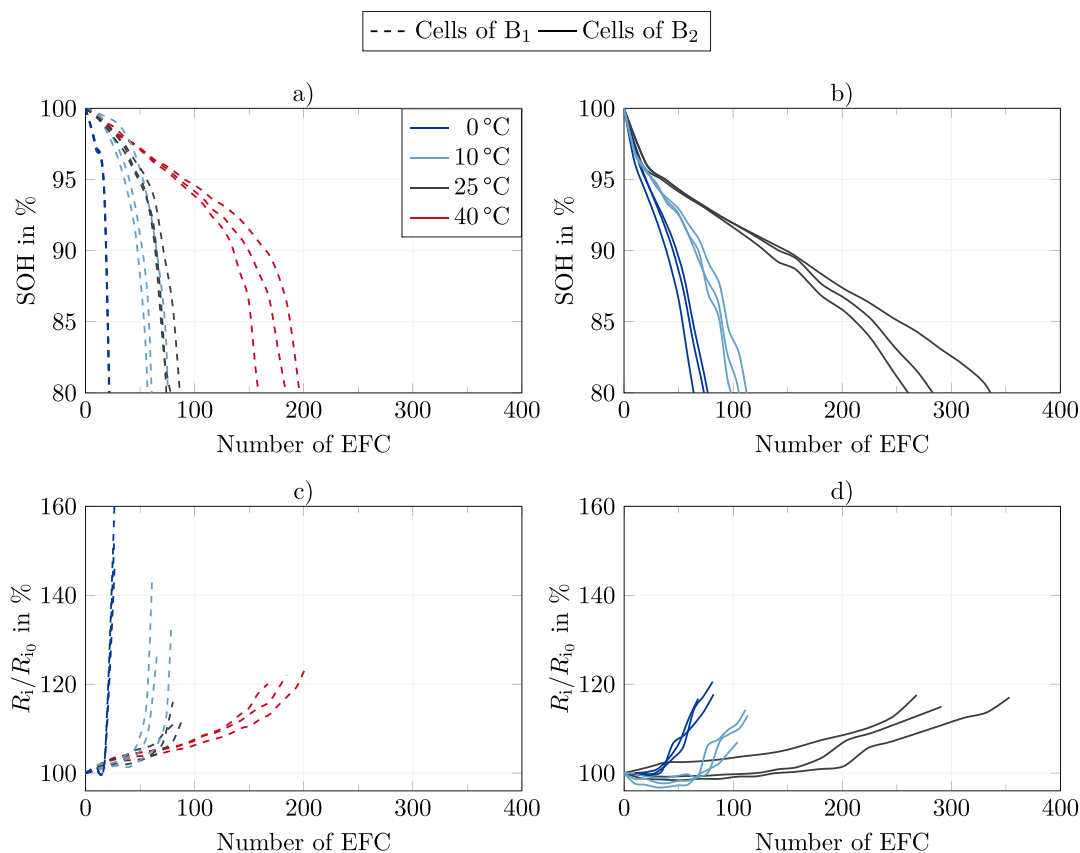


Figure 3. Evolution of SOH (a), (c) and R_i (b), (d) for cells of B₁ (dashed) and B₂ (solid) cycled within study ①. The line colors indicate the temperature during cyclic aging.

Table IV. Summary of EFC and R_i differences between B_1 and B_2 , cycled within study ① at 80% SOH. $\text{Factor}_{B_1 \rightarrow B_2}$ describes the number of EFC reached by the cells of B_2 as a multiple of those achieved by B_1 at the given temperatures. $\Delta R_{i, B_1 \rightarrow B_2}$ describes the difference of the respective R_i increases in % of B_2 to B_1 .

| T in °C | EFC _{B₁} in— | EFC _{B₂} in— | Factor _{B₁→B₂} EFC _{B₂} /EFC _{B₁} | R_{i, B_1} in % | R_{i, B_2} in % | $\Delta R_{i, B_1 \rightarrow B_2}$ in % |
|------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|----------------------|----------------------|---|
| 0 | 18 | 76 | 4.2 | 160 | 118 | −42 |
| 10 | 76 | 113 | 1.5 | 132 | 114 | −18 |
| 25 | 86 | 336 | 3.9 | 112 | 117 | 5 |
| 40 | 196 | — | — | 124 | — | — |

Table V. Summary of EFC reached at 80% SOH within study ②. Taking the number of EFC reached at 25 °C as a reference, $\Delta \text{EFC}_{T \rightarrow 25^\circ \text{C}}$ describes the percentage of EFC reached for the respective temperature.

| T in °C | EFC in— | $\Delta \text{EFC}_{T \rightarrow 25^\circ \text{C}}$ in % |
|------------|------------|---|
| 0 | 150 | 23 |
| 10 | 320 | 50 |
| 25 | 645 | 100 |
| 40 | 560 | 87 |

when cycling at 0 °C and 10 °C. The resistance increase after cycling at 25 °C was 5% greater in B_2 than in B_1 . Table IV summarizes these values.

Study ②.—Figure 4 illustrates the temperature dependency of SOH (a) and R_i (b) for cells cycled within study ②. As the cycling temperature increases from 0 °C to 25 °C, the cyclic stability also increases. Due to the steep gradient of the 0 °C curves, non-linear aging is assumed for these cells. The maximum number of EFC reached amounts to 150 for cells cycled at 0 °C. The SOH progression of cells cycled at 10 °C appears flatter as compared to those cycled at 0 °C, especially in the range between 50 and 200 EFC. The corresponding maximum number of EFC at 80% SOH at 10 °C reaches to 320. Cells cycled at an ambient temperature of 40 °C show similar performance to cells cycled at 25 °C. However, the increased loss of SOH around 180 EFC leads to a smaller number of EFC at the EOL as compared to cells cycled at 25 °C. The maximum numbers of EFCs at 25 °C and 40 °C totaled 645 and 560 respectively.

Taking 25 °C as the reference temperature, cells cycled at 0 °C, 10 °C, and 40 °C only reached 23%, 50%, and 87% of the EFC of the cells at the reference temperature. Table V summarizes these values. Comparing the respective number of EFC for cells cycled at

Table VI. Cell-to-cell variations between the maximum and minimum EFC achieved for each temperature at 80% SOH. Within study ③, the second cell only decreased to 83% SOH. Cells of studies ④ and ⑤ only decreased to 86%/85% and 85%/83% SOH. All values in %.

| Study | Batch | 0 °C | 10 °C | 25 °C | 40 °C |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| ① | B_1 | 0.0 | 33 | 18 | 24 |
| ① | B_2 | 21 | 15 | 29 | — |
| ② | B_2 | 15 | 19 | 20 | 7.7 |
| ③ | B_2 | — | — | 0.7 | — |
| ④ | B_2 | — | — | 0.4 | — |
| ⑤ | B_2 | — | — | 0.9 | — |

the same ambient temperature at 80% SOH, variations of 15%, 19%, 20%, and 7.7% were present between the cells measured at 0 °C, 10 °C, 25 °C, and 40 °C. Table VI summarizes the variations between the cells with the lowest and highest number of EFC for the investigated temperatures and studies. The respective progressions of cell impedances R_i are shown in Fig. 4b. Similar to the results illustrated in Fig. 3d, the R_i decreases initially and is then followed by a linear or non-linear increase. After the initial decrease, R_i of cells cycled at 0 °C shows an immediate non-linear increase, whereas cells at 10 °C first display a linear increase, which after approximately 200 EFC then leads into a non-linear progression. The R_i of cells cycled at ambient temperatures of 25 °C and 40 °C increases linearly. The topmost line representing one of the 40 °C cells is deemed to be an outlier, since it shows an anomaly between 190 and 220 EFC, after which the gradient returns to that of the other cells at the same temperature. The final change in recorded impedance R_i for cells with the highest number of EFC amount to 104.5% (0 °C), 106.5% (10 °C), 107.4% (25 °C), and 114% (40 °C). Variations between the final resistance values measured in cells cycled at a given temperature remain below 1% for 0 °C, 10 °C, and 25 °C. The final resistance values for the cells measured at 40 °C

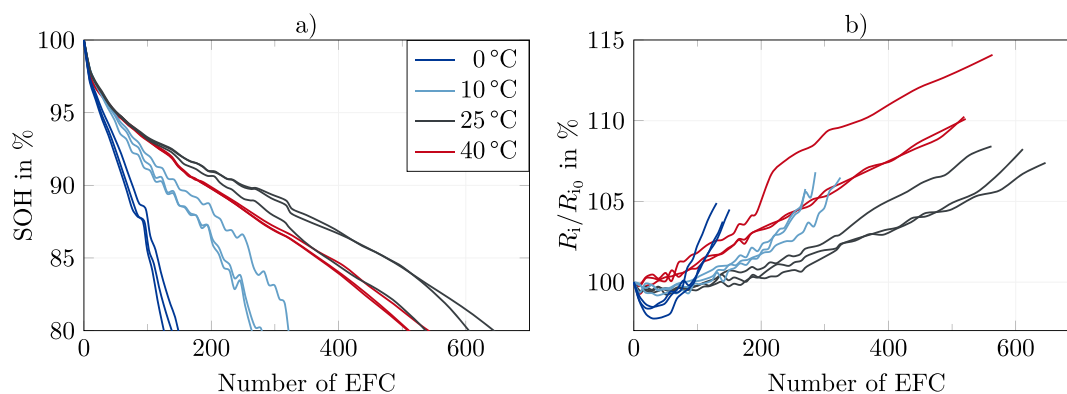


Figure 4. Evolution of SOH (a) and R_i (b) for cells cycled within study ②. The line colors indicate the temperature during cyclic aging.

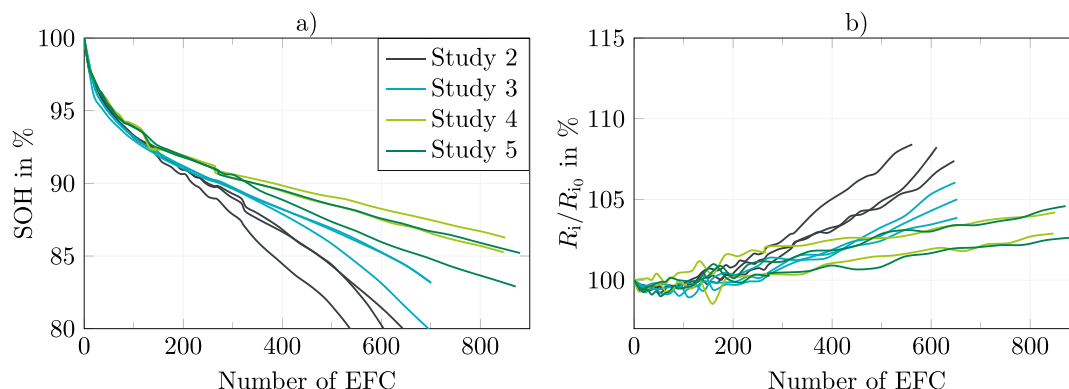


Figure 5. Evolution of SOH (a) and R_i (b) for studies ② to ⑤. Note that only results for 25 °C are illustrated for study ② since studies ③ to ⑤ only were taken at ambient temperatures of 25 °C.

vary by 4% due to the increased gradient seen in one of the cells between 190 and 220 EFC.

Studies ③ to ⑤.—The evolution of SOH and R_i of studies ③ to ⑤ are illustrated in Fig. 5. To better compare the progression to the reference study ②, the latter is also shown for 25 °C. For studies ③ to ⑤, only one cell from study ③ reached 80% SOH (695 EFC) during the aging study. The remaining cells of study ③ ended with a SOH of 83% and 700 EFC. Cells from study ④ ended with SOHs of 85% and 85%. The corresponding EFCs amount to 850 and 847. The final EFCs from study ⑤ were 880 and 872 with corresponding SOHs of 85% and 83%. Table VI also summarizes the variations for studies ③ to ⑤.

Taking the final number of EFC from the cell with the highest aging rate at a given temperature as a reference, the differences in the SOH between the cells at that temperature can be compared. For the reference study ②, a difference of 7% SOH between the cells can be seen at a SOH of 80%. At the same SOH, the difference amounts to 3% between the cells of study ③. For studies ④ and ⑤, respective differences of 1% and 3.3% are seen at the final SOHs of 85% and 83%. The analysis of R_i development illustrated in Fig. 5b shows linearly increasing values for all cells cycled within studies ③ to ⑤. Cells of the reference study ② show the steepest slope, cells of studies ④ and ⑤ the lowest gradients. At the beginning, R_i of studies ② and ③ are within the same range, but from approximately 300 cycles on, cells of study ② markedly exceed those of study ③. The final resistance R_i of the different studies in Fig. 5b at the respective maximum EFC amounts to 108.4%, 106%, 104.6%, and 104.2% for studies ② to ⑤.

Discussion

If one compares the aging characteristics of the different batches within study ①, significantly higher numbers of EFC are demonstrated by the cells of B₂ vs those of B₁. This is the case for every temperature profile included in the study. Since the storage time after initial characterization and the start of the respective experiment for cells of B₁ and B₂ was within the same range and the cycling profile was identical, it is likely that varying material compositions of the batches are accountable for the different aging behaviors. The decreased capacity of B₂ as compared to that of B₁ is discussed within our previous work³⁶ and additionally, DVA showed that the smaller capacity is most likely caused by a slightly reduced silicon content within the anode, rather than by adapted electrode balancing. It is therefore also assumed that the higher numbers of EFC reached by B₂ are related to the decreased silicon content within the anode. Lory et al.¹⁶ related that the silicon particles are embedded within a carbon matrix which is responsible for the transport of lithium during lithiation/delithiation and also buffers the expansion of the

silicon particles. Assuming that B₁ and B₂ show almost identical porosities, a higher silicon content in B₁ may be associated with a lower graphite content. Therefore, fewer carbon matrix structures are available to embed the silicon particles. Consequently, the reduced graphite content would lead to a less effective buffering of the silicon expansion^{8,16} and as such, degradation mechanisms like particle cracking, loss of contact between particles and current collector, as well as SEI crack and repair processes are assumed to increase accordingly. These forced degradations of the electrode material would result in a more rapid loss of capacity as well as an increased R_i growth, both of which are shown in Fig. 3. Consequently, the aging behavior of the cells differs significantly between both batches. It is conceivable that alterations by the manufacturer to the electrolyte and/or additives in the cell may have affected the aging behavior of the cell. This hypothesis could not be tested in this study due to the methods employed.

Furthermore, in this work, charge and discharge parameters of study ① place the greatest demands on the cell. CC-CV discharging leads to a deeper delithiation of both, graphite and silicon particles within the anode and causes increased particle swelling during discharge and the following charging sequence as compared to pure CC discharging. Future studies should therefore analyze the influence of the CV discharge sequence by isolated variation of this parameter. Additionally, in study ①, the charging current of 1C forces a higher potential gradient between the solid and the liquid interface as compared to the charging current of 0.5C in studies ② to ⑤.^{16,43} Especially toward the end of CC charging, the increased polarization within the anode can lead to an anode voltage level which may result in lithium plating.^{43,42} Considering the non-linearity of the aging curves of study ① (see Fig. 3), it seems very likely that, in addition to the effects of silicon expansion, lithium plating was also an influencing factor.²⁴ To support these statements, Fig. 7a shows the change in DVA for a representative cell of B₁ cycled at 0 °C at 80% SOH as compared to the reference cell of B₁ at 100% SOH. For the pristine cell, the anode and cathode markers are clearly distinguishable. The markers are categorized to silicon, graphite, and NMC markers and named S_I and S_{II}, C_I, C_{II}, C_{III}, and C_{IV}, as well as NMC_I and NMC_{II}, respectively.^{33,36,42} A change in the storage capacity of the different active materials can be detected in the DVA by altering distances between the markers. Therefore, decreasing distances between S_I and S_{II}, NMC_I and NMC_{II}, or C_I (main graphite peak) and the right border of the DVA indicate a decrease of the storage capacity of the respective active material.^{23,42} Compared to the reference DVA at 100% SOH, the DVA at 80% SOH displays a strong decrease of the anode capacity for cells cycled at an ambient temperature of 0 °C. This can be seen from the decreased distance between S_I and S_{II}, whereby one of the silicon markers is no longer present in the DVA spectrum. Furthermore, the broadening of the main graphite peak C_I at around 1.4 Ah (100%

(SOH), the no longer detectable markers C_{II}, C_{III}, and C_{IV}, as well as the shortened distance from the main graphite peak C_I to the maximum extractable capacity (right border) show the degradation of the anodes capacity. According to Keil,⁴⁴ in particular the broadening of the elevated main graphite peak can be attributed to inhomogeneous degradation of the anode active material. These findings are further supported by the microscope analysis and the SEM measurements shown in Figs. 8a and 8c, where the delamination of anode active material can be clearly detected. Additionally, the SEM measurement in Fig. 8a shows a fracture edge of the anode material extracted from the inner area of the jelly roll. On the surface of the uppermost particles, surface layers can be depicted (Fig. 8a, I), whereas particles in underlying areas seem to be not or only slightly affected (Fig. 8a, II), which reveals the inhomogeneous degradation of the active material particles. An exact composition of the surface layer cannot be determined by this method. However, since the cell was cycled at an ambient temperature of 0 °C with the maximum charging current of 1 C permitted by the cell manufacturer, it is likely that both enhanced SEI building and lithium plating have occurred and formed this layer. Comparing Figs. 8a and 8b to 8c and 8d also exposes a stronger aging behavior in inner areas of the jelly roll as compared to outer areas. We attribute the resulting reinforced delamination of anode and cathode active material in inner areas to the design of the current collector and the stronger windings inside the cell.⁴⁵ Additionally, changes in the DVA can be observed on the cathode side due to a slight shift of NMC₁ toward lower Ah-values. The degradation of the cathode active material can also be detected by the SEM measurement in Fig. 8b, in which burst and broken particles can be detected. However, compared to the fade of the markers on anode side, we interpret the aging mechanisms on anode side as the dominant aging mechanisms for cells aged with the maximum permitted current of 1 C at an ambient temperature of 0 °C.

The parameters of study ② counter these problems by use of a reduced charging current and the omission of the CV discharge sequence. Additionally, the cutoff current during CV charging was increased to 100 mA. Comparing the maximum numbers of EFC between cells of B₂ between studies ① and ②, these changes resulted in relative increases of EFC of 197% , 283%, and 192% for 0 °C, 10 °C, and 25 °C respectively. However, since three parameters were changed between the studies, it is difficult to identify the decisive parameter for the decreased aging rate. Due to the absence of the CV discharge, the expansion of silicon and graphite particles should be reduced, which in turn should reduce particle cracking, loss of contact between particles and current collector, as well as SEI crack and repair processes.^{6,14,4} Since the CC charging current is also reduced, lower potential gradients at surface interfaces should occur, reducing both the polarization behavior and possible lithium-plating phenomena at the end of CC charging.^{6,24}

As shown in Figs. 3a and 3b and Fig. 4a, the parameter adaption contributes to a significant increase in EFC, even if the temperature dependence of the aging behavior remains unchanged. Accordingly, the maximum number of EFC decreases with falling temperatures for both study ① and ②, which is due to the temperature-dependent behavior of the electrode particles, the electrolyte and the kinetics of the reactions in the cell.^{34,46,47} The most significant temperature-dependent parameters affecting the electrode particles and the electrolyte are their conductivities as well as the diffusivity and the molar activity of the electrolyte. The latter is also influenced by the concentration and the transport number of the available lithium ions.^{34,47} Probably the most important parameter for the interaction between the solid and liquid phase is the temperature-dependent exchange current density.^{34,47} At the anode, two competing reactions occur due to the presence of both silicon and graphite particles in the active material of the electrode. During charging at room temperature and at C-rates of 0.1 C or below, the lithiation of silicon is thermodynamically favoured over that of graphite.^{16,48} However, as the temperatures decrease and C-rates increase, seen in this work in particular at rates of 1 C and 0.5 C, the preferred lithiation shifts

toward graphite due to kinetic activation barriers.⁴⁸ This leads to increased concentration and potential gradients between silicon and graphite particles as well as to a higher overpotential between the solid and the liquid phase. The latter in particular also promotes lithium plating.^{47-49,50} As Figs. 3a and 3b and Fig. 4a illustrate, decreasing cycle temperatures lead to noticeable higher aging rates, if equal external load demands are applied. Because the cells were charged and discharged at the same ambient temperature, it is not possible to accurately assess whether charging, discharging, or both caused the increased aging rate at low ambient temperatures, although it is more likely that charging had a greater impact.^{16,48} This suggests that to increase lifetime, preconditioning of the cells should take place when charging at low ambient temperatures using higher C-rates, as expected.

As described, the decreased aging rate can mainly be attributed to improved transport and reaction characteristics at higher temperatures.^{34,46,47} On the other hand, this also promotes side reactions, which in turn would lead to an increased aging rate.^{51,52} Thus, competing processes occur especially for cells cycled at 40 °C in study ①. First, the charging current is set to the maximum charging current of 1 C permitted by the cell manufacturer which in turn provokes increased aging rates, especially lithium plating phenomena at the end of CC charging. Second, the ambient temperature of 40 °C enhances the transport characteristics within the electrolyte and the active material.^{34,46,47} Furthermore, potential gradients at the electrode-electrolyte interface are expected to decrease due to improved reaction kinetics at 40 °C as compared to 25 °C.³⁴ Thus, charge transfer and concentration overpotentials are reduced at 40 °C as compared to 25 °C.³⁴ Consequently, the local anode potential is increased which in turn reduces potential lithium plating phenomena.^{23,42} On the other hand, side reactions are often described to follow an Arrhenius characteristic, which would provoke increased aging rates at an ambient temperature of 40 °C as compared to 25 °C.⁵¹⁻⁵⁷ Therefore, an accurate justification of the aging behavior is difficult due to the competing mechanisms. However, based on the improved aging behavior of the 40 °C cells within study ①, we concluded that it is likely that increased side reactions are dominated by the improved transport and reaction characteristics resulting in a decreased aging rate at the charging current of 1 C for cells aged at an ambient temperature of 40 °C as compared to cells aged at 25 °C. On the other hand, Fig. 4a displays a higher aging rate for cells cycled at 40 °C in study ② as compared to cells cycled at 25 °C. The reasons that this resulted in an increased aging rate in the long term compared to study ① can be explained as follows: Firstly, the charge current was reduced to 0.5 C in study ②, which reduced the risk of lithium plating at the end of CC charging,³⁴ which is why the improved transport and reaction characteristics had a smaller effect on the aging rate. Secondly, cells from study ② totaled almost three times the number of EFC of cells from study ①, which means that the cells were also operated at 40 °C for significantly longer periods of time, allowing more side reactions to occur.

Another noticeable aspect is the variation between the number of EFC at the EOL. During charging and discharging, an inhomogeneous current distribution occurs over both the length (61.5 cm³⁴) and the depth (anode 85 μm, cathode 72.5 μm¹⁴) of the electrodes.³² The resulting inhomogeneous lithiation or delithiation of the active material leads to locally inhomogeneous stress of electrode particles and therefore to locally inhomogeneous aging intensities.^{14,32,43} In studies ③ to ⑤, one parameter from study ② was changed in each to investigate their influences. In study ③, the CV charging cutoff current was reduced from 100 mA to 33.5 mA to analyze whether this promotes balancing processes within the anode by reducing concentration and polarization gradients and thus diminishing local differences in aging rates. Accordingly, study ③ is expected to mainly affect the aging mechanisms at the anode due to the increased length of CV charging and consequent improvements in the homogeneity of lithiation. On the other hand, the reduced upper voltage limits of studies ④ and ⑤ should predominantly counter

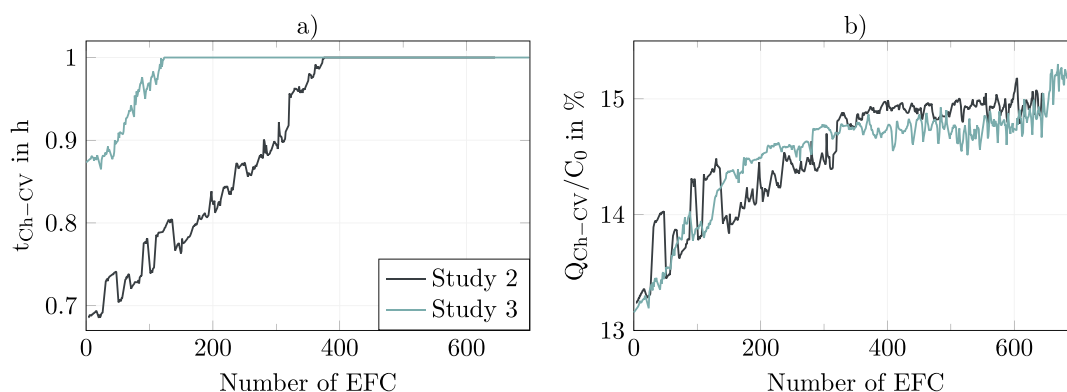


Figure 6. Duration and charge throughput during CV charging within studies ② and ③. No significant differences can be found, since the maximum difference in duration is 0.2 h and the maximum difference in charge throughput is less than 0.8%.

cathode degradation mechanisms by at least partly avoiding voltage ranges known to damage NMC-811.³⁸ The exact voltage level at which NMC-811 becomes unstable for the material combination of SiC/NMC-811 used in this study could not be determined with certainty. Jung et al.³⁸ described voltage values greater than 4.0 V as unstable for the analyzed material combination of C/NMC-811 cells. On the other hand, they formulate more generally that the unstable voltage range coincides with the beginning of the alternative DVA peak. However, since a reduction of the voltage limit to the beginning of the final peak at approximately 4.0 V would have led to a further reduction of usable SOC to 90.3% as compared to 97.36% and 97.98% for 4.089 V and 4.115 V, the voltage limits of studies ④ and ⑤ were chosen, as described above, to obtain a good compromise between voltage reduction and SOC limitation.

In Fig. 5 the results of study ③ can be compared to those of study ②. Extended CV charging in study ③ resulted in an 8% increase in the number of EFC between the cell with the highest number of EFC in study ② and the cell with the highest number of EFC in study ③. Whether or not extended CV charging was also able to reduce the variation between the EFCs at EOL cannot be evaluated as the experiment was terminated before all cells of study ③ reached a SOH level of 80%. However, assuming that the trends seen in the study ③ data at around 645 EFC can be extrapolated to 80% SOH, a smaller final variation is to be expected. The fact that an extended CV charging sequence leads to less intense aging was not expected in view of previous aging studies.^{4,6,14,18–29,31,32}

A decreased CV charging cutoff current causes the cell to be exposed to voltage levels of 4.2 V for longer periods, which encourages side reactions, especially at the NMC-811 cathode.^{14,38} Increased side reactions should in turn give rise to accelerated aging behavior. As shown in Fig. 6a, the durations of the CV charging sequence at the beginning of the experiment differ by about 0.2 h. With increasing numbers of EFC, this temporal difference decreases continuously with some fluctuations until, at around 380 EFC, the CV charge durations reach their maximum permitted values of one hour. In total, the cells in study ③ were held at 4.2 V for around 42 h longer than the cells in study ②, which corresponds to an additional duration of approximately 17%. When comparing the amount of charge throughput during CV charging, a maximum deviation between the studies at equivalent points in their cycles of 0.8% can be seen (see Fig. 6b). This does not appear to be a significant difference. If extended CV charging in study ③ would lead to an increased aging rate of the cathode material, a difference between the cathode markers NMC_I and NMC_{II} of studies ② and ③ could be seen in the DVA of Fig. 7b for the respective cells. However, since the NMC markers are almost superimposed, the DVA proves that no increased aging rate occurred for the cathode active material in study ③ as compared to study ②. Consequently, the influence of additional side reactions of NMC-811 particles during extended CV charging,

which would increase the aging rate, is diminished by another effect of extended CV charging. As described above, Richter et al.⁴⁸ found that for increased C-rates as used within study ③, graphite particles are preferentially lithiated compared to silicon particles, which results in inhomogeneous lithiation between these materials at the end of CC charging. This inhomogeneity is reduced in the subsequent relaxation phase as lithium migrates from graphite to silicon.⁴⁸ These balancing effects cause a more homogeneous lithiation of the silicon and graphite particles within the anode active material, which is induced by the extended length of the CV charging and seems to have a positive influence on the aging rate for the material combination used. The presumed positive influence can in turn be verified with the help of the DVA from Fig. 7b. For studies ② and ③, the main graphite peak C_1 as well as the right border are shifted toward lower Ah-values for the aged cells as compared to the DVA of the reference cell at 100% SOH. Additionally, the silicon markers were no longer detectable within the DVA of the aged cells of studies ② and ③. However, the distance between C_1 and the right border decreased less in study ③ than in study ②. Furthermore, the main graphite peak C_1 is flattened in the DVA of study ②, which indicates inhomogeneous aging of the anode active material.²³ Thus, it can be depicted from DVA that extended CV charging in study ③ led to a decreased and more homogenous aging of the anode active material as compared to study ②. A possible explanation for this would be that due to the more homogeneous lithiation, single particles of graphite and silicon are more uniformly delithiated in the subsequent discharge phase and thus the local aging rate is reduced.

The minimum level of SOH reached in studies ④ and ⑤ amounted to 85% and 82.9% respectively. However, cells in studies ④ and ⑤ have reached even higher numbers of EFC (847/871) as compared to studies ② and ③. A reduction of the voltage window should positively influence the aging rate of both the anode and the cathode. Silicon and graphite particles are lithiated simultaneously for lower C-rates (0.1 C and below).^{16,48} However, at increasing C-rates, the lithiation of silicon slows compared to graphite^{16,48,58} and as studies ④ and ⑤ are subject to C-rates of 0.5 C and diminished upper voltage limits, volumetric expansion of the silicon particles in these studies is expected to be lower than in study ②. Reduced particle swelling should lead to less intense degradation of the anode active material¹⁶ and a higher remaining amount of usable lithium,⁴ thus increasing the remaining capacity and SOH as compared to other studies investigated here. This can be proven by comparing the shifts of the respective anode markers within the DVA shown in Fig. 7c. Due to the increased distance between the main graphite peak C_1 and the right border of the DVA of study ④ as compared to study ②, the remaining anode capacity is increased for study ④. On the cathode, reducing the upper voltage limit also reduces particle swelling,^{14,6} but more importantly, it avoids, at least partly, critical phase

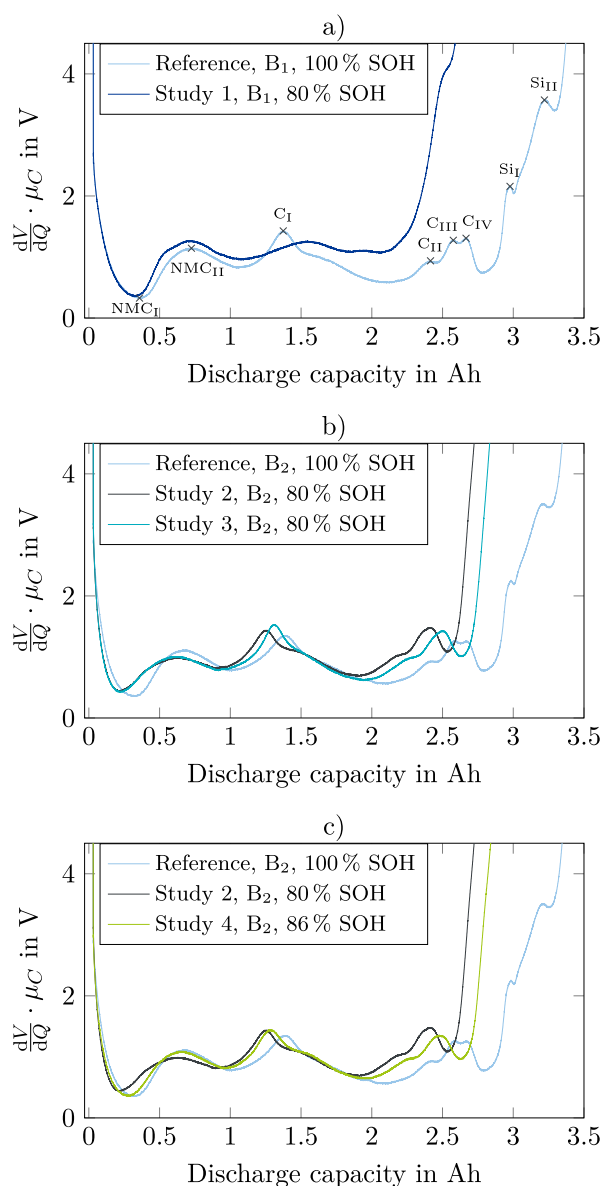


Figure 7. DVA for different temperatures and studies at the end of experiment as compared to the reference DVA at 100% SOH. (a) compares the DVA for a cell of B₁, cycled at an ambient temperature of 0 °C in study ① with the respective reference DVA at 100%. (b) illustrates the effects of an extended CV charging in study ③ as compared to study ② and to the reference. (c) displays the impact of a reduced upper voltage limit in study ④ as compared to study ② and to the reference. The silicon markers S_I and S_{II}, the graphite markers C_I, C_{II}, C_{III}, and C_{IV} as well as the cathode markers NMC_I and NMC_{II} are recorded in (a) as an example for all subfigures.

transitions, as discussed earlier.³⁸ Thus, the aging rate on cathode side is also expected to be decreased in studies ④ and ⑤. The effect of a reduced upper voltage limit on the cathode degradation can therefore be clearly detected by comparing the DVAs of studies ② and ④ with the reference in Fig. 7c. Thus, the cathode marker NMC_I is only slightly shifted toward lower Ah-values for study ④ as compared to the reference DVA, whereas NMC_I is shifted to a greater extend for study ②. Consequently, reducing the upper voltage limit led to a decreased aging rate of the cathode material in study ④. These results are further supported by the microscope and SEM

Table VII. Cell-to-cell variations between the cell with the lowest and highest number of EFC reached, normalized by the mean number of achieved EFC μ of the respective study. All values in %.

| Study | Batch | 0 °C | 10 °C | 25 °C | 40 °C |
|-------|----------------|------|-------|-------|-------|
| ① | B ₁ | 0.00 | 0.52 | 0.22 | 0.13 |
| ① | B ₂ | 0.29 | 0.15 | 0.10 | — |
| ② | B ₂ | 0.11 | 0.07 | 0.03 | 0.01 |
| ③ | B ₂ | — | — | 0.01 | — |
| ④ | B ₂ | — | — | 0.00 | — |
| ⑤ | B ₂ | — | — | 0.00 | — |

measurements, shown in Figs. 8e to 8h. Accordingly, a higher aging rate for inner parts of the jelly role can also be observed for study ④ for both the anode (e and g) and the cathode (f and h). Compared to the SEM measurement in Fig. 8a, the anode active material particles are only slightly covered with surface layers, which is in good agreement with the DVA results. For the cathode, particle cracking can be partially detected, but the active material seems to be less degraded compared to Fig. 8b.

By comparing the number of EFC reached at SOHs above 80% with the maximum number of EFC at 80% SOH within study ②, the decreased aging rate caused by reduced upper voltage limits becomes also clear, with studies ④ and ⑤ showing increases in EFC of 35% and 31%. As a result, limiting the volumetric expansion of silicon and avoiding critical voltage ranges of the used NMC-811 cathode material by reducing the voltage window can be seen as promising method to extend cell lifetime and decrease variations between individual cells. Additionally, it is worth highlighting that these improvements may be achieved with a loss of less than 3% of the usable SOC range.

Other than the cells of B₂ cycled at an ambient temperature of 25 °C, nonlinear growth of R_i occurs for all cells within study ① (Figs. 3c and 3d). Within study ②, only cells cycled at ambient temperatures of 0 °C and 10 °C show nonlinear growth of R_i (see Fig. 4b). No other studies show nonlinear growth of the R_i (see Fig. 5b). Nonlinear growth is therefore mainly caused by the more demanding charge profile of study ①, temperatures of 10 °C and below (②), or a combination of both. In other words, extended CV charging and reduced upper voltage limits avoided nonlinear growth of R_i . In general, the findings of Keil et al.²⁴ and Schuster et al.,²⁸ which state that capacity fade is in accordance to impedance increase, are confirmed and illustrated in the respective figures. Regarding the estimation of cell EOL, the findings of this present study are that a non-linear increase in R_i is an indicator of a rapidly approaching EOL, whereas the EOL cannot be predicted from a R_i showing a linear increase in resistance.

As Table VI illustrates, cell-to-cell variations vary between 0.0% and 33% in the analyzed studies, with only three cell-to-cell variations of below 7.7%. Based on these variations, the findings of Dubarry et al.³⁹ that low initial cell-to-cell variation would lead to low cell-to-cell variations after cycling cannot be confirmed by the present study. Due to variance in the numbers of EFC completed in each of the studies, only a partial analysis of the values in Table VI is possible. Table VII counters this problem by normalizing the cell-to-cell variations from Table VI with the mean number of EFC μ achieved in the respective study. The normalized value is assigned to ϵ in the following and is seen as an indicator of cell-to-cell variations, which takes into account the influences of batch, temperature, and cycling profile. Due to a maximum of three cells per study, it must be pointed out here that the calculated values of ϵ are an approximation of the actual cell-to-cell variation, but that there is no absolute statistical certainty. The ability of ϵ to capture the influences of batch, temperature, and cycling profile can be seen in Table VII. Accordingly, ϵ decreases with increasing temperatures within studies ① and ②, which confirms the described temperature dependency. Furthermore, when comparing the variations between B₁ and B₂ within study ①, it can be seen that the values for ϵ are in

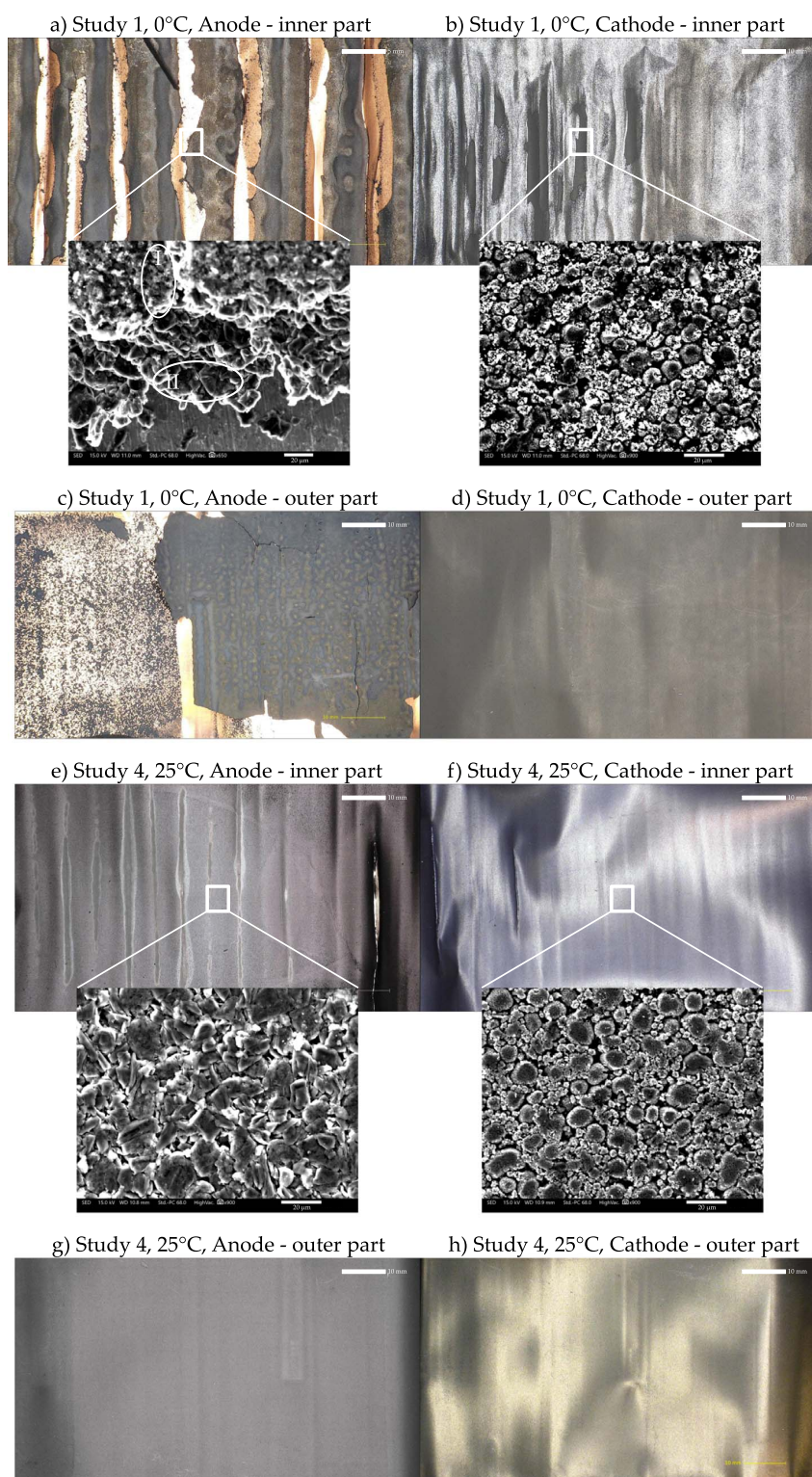


Figure 8. Microscope and SEM analysis for the cell with the highest and lowest aging rate within the experiment. (a) to (d) illustrate microscope analysis of anode and cathode active material from inner and outer parts of the jelly role for the cell with the highest aging rate (study ①, 0 °C). In (a), the circled area I highlights the formed surface layers on the top layer, whereas the circled area II indicates that active material particles in underlying layers are not affected. (e) to (h) show respective analysis for the cell with the lowest aging rate (study ②, reduced upper voltage limit). SEM analysis are shown only for inner parts. The brighter areas in (a), (c), (f), and (h) are due to light reflections during the exposure and have no further significance.

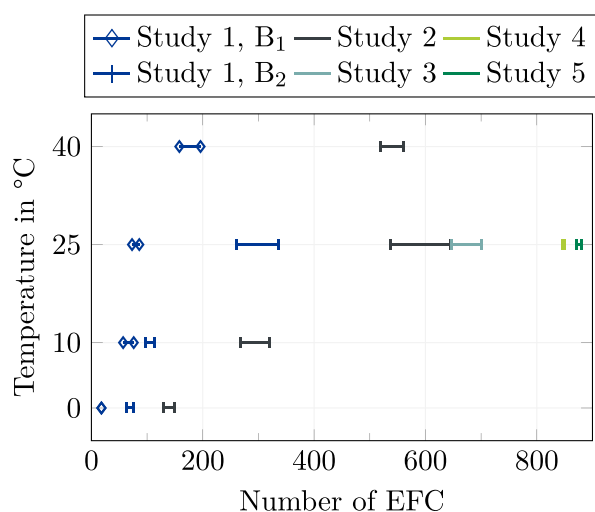


Figure 9. Results of the comprehensive analysis of the aging behavior for LG's MJ1 cells incorporating SiC/NMC-811. The limits of the intervals shown for the different studies and temperatures are defined by the cells with the lowest and highest number of EFC reached. Note that cells of B₁, cycled at an ambient temperature of 0 °C, reached the same number of EFC which is why no interval can be depicted. The figure illustrates the dependency of achievable EFC on the batch, the temperature, and the cycling profile.

general lower for B₂ than for B₁, in particular for corresponding temperatures, which again shows the influence of the reduced silicon content of B₁ vs B₂. For cells from B₁ cycled at 0 °C, the calculated ϵ is an exception, as the aging rate for these cells was so high that no differences in cell-to-cell variations could be seen. The positive influence of extended CV charging and reduced upper voltage limits is also reflected by Table VII. The ϵ of studies ④ and ⑤ in particular underlines the positive effect of avoiding critical voltage levels to decrease cell-to-cell variations over lifetime. Consequently, the statement of Dubarry et al.³⁹ can be extended to the fact that the batch as well as the ambient temperature and the cycling profile have a decisive influence on the long-term development of cell-to-cell variations.

Figure 9 summarizes the results of all presented aging studies and underlines the influence of batch, temperature, and cycling profile on the aging rate of the cells and the variation between the numbers of EFC.

Conclusions

Various studies were performed to investigate the aging behavior of commercial 18650 cells, incorporating SiC anodes and nickel-rich NMC-811 cathodes. Study ① analyzed the influence of varying silicon contents within the anode as well as the temperature dependent aging of two different production batches. The reduced silicon content of B₂ as compared to B₁ was shown to have a major influence on the aging rate of the cells with a greater than fourfold increase in the number of EFC seen at 0 °C. The most likely reason for the improved aging behavior of B₂ is that the reduced silicon content leads to reduced silicon expansion which reduces degradation mechanisms like contact loss or particle and SEI cracking. However, non-linear aging behavior was present for both batches, which, compared to the aging mechanisms described by Li et al.⁶ for the same cell, suggests that an additional aging mechanism caused by lithium plating can be triggered by low temperature operation or increased charging rates, which could be analyzed further by mass spectrometry in future works. The link between decreasing temperatures and decreasing numbers of EFC per cell demonstrated the influence of the ambient temperature during cycling on the SOH progression, regardless of batch and aging profile. This result was expected but it shows yet again the importance of considering preconditioning strategies before charging or discharging cells at low ambient temperatures.

Despite matching the cells by capacity and impedance before the aging experiment, the maximum number of EFC varied by a maximum of 33% at 80% SOH. As such, no correlation between the initial cell-to-cell variation and the aging behavior could be observed, which accords with the findings of Devie et al.⁵⁹ Nonetheless, two strategies were presented to reduce these variations and to increase the cycle life of the analyzed cell. First, longer CV charging seems to promote a more homogeneous lithiation of the particles and demonstrated a positive influence on the lifetime of the cells. Second, avoiding the most damaging voltage areas by reducing the upper voltage limit leads to longer battery life and reduces long-term variations. Including these optimizations in the charging protocols of the cells led to increases in lifetime of up to 35% and reductions in variations between cells of less than 1%. These performance gains were achieved for a loss of less than 3% of the usable SOC. It should be emphasized that through the results of the present work, the findings of Richter et al.⁴⁸ and Jung et al.³⁸ were quantified for the first time by an aging study of commercial cells incorporating SiC/NMC-811. Additionally, the findings of Dubarry et al.³⁹ can be extended by the results of the current study in that low initial cell-to-cell variations are not the only parameter responsible for limited long-term variations, but the ambient temperature and the cycling profile also play a major role in its development.

The relationship between R_i and capacity which has been extensively investigated for established material combinations was confirmed for the investigated cell, despite the incorporation of the relatively novel SiC/NMC-811 material combination. It was shown in particular, that a nonlinear increase in R_i was associated with a nonlinear capacity fade. However, with regard to the estimation of an approaching EOL, the findings of this paper build on those of former authors and show that nonlinear R_i growth can be used as an indicator of an approaching EOL, whereas with a linear increase of R_i , the EOL of the cell has to be detected by capacity loss criteria.

Future studies at the cell level should verify the findings for different cell formats and electrode compositions. Additionally, the influence of the CV discharge sequence by isolated variation of this parameter should be examined in more detail. For interconnected systems and especially for parallel connected cells, additional studies should investigate if longer CV charging and a reduced upper voltage limit have a positive influence on the aging behavior. In particular it would be interesting to study whether these steps can overcome the influence of initial cell-to-cell variations on the aging behavior of cells connected in parallel.

Acknowledgments

The results presented were achieved in association with an INI-TUM project, funded by the AUDI AG. Additionally, this work has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the grant "Electric Vehicle Enhanced Range, Lifetime And Safety Through INGenious battery management" [EVERLASTING-713771].

Appendix

Table A-I. Cell sorting prior to the aging experiment was done to investigate if limited initial cell-to-cell variations result in a low variation of cells' aging behavior.

| Cell | Capacity in Ah | R_i in m Ω |
|-------------------|----------------|---------------------|
| Study ① – 0 °C | | |
| cell ₁ | 3.459 | 28.3 |
| cell ₂ | 3.458 | 28.7 |
| cell ₃ | 3.458 | 28.6 |
| Study ① – 10 °C | | |
| cell ₄ | 3.452 | 28.8 |

Table A-I. (Continued).

| Cell | Capacity in Ah | R_i in m Ω |
|--------------------|----------------|---------------------|
| cell ₅ | 3.453 | 28.6 |
| cell ₆ | 3.452 | 29.0 |
| Study ① – 25 °C | | |
| cell ₇ | 3.452 | 29.0 |
| cell ₈ | 3.452 | 29.0 |
| cell ₉ | 3.452 | 29.0 |
| Study ② – 0 °C | | |
| cell ₁₀ | 3.484 | 28.6 |
| cell ₁₁ | 3.484 | 28.7 |
| cell ₁₂ | 3.485 | 28.5 |
| Study ② – 10 °C | | |
| cell ₁₃ | 3.483 | 28.7 |
| cell ₁₄ | 3.485 | 28.8 |
| cell ₁₅ | 3.485 | 28.8 |
| Study ② – 25 °C | | |
| cell ₁₆ | 3.485 | 28.9 |
| cell ₁₇ | 3.485 | 28.9 |
| cell ₁₈ | 3.485 | 28.8 |
| Study ② – 40 °C | | |
| cell ₁₉ | 3.485 | 28.9 |
| cell ₂₀ | 3.485 | 28.9 |
| cell ₂₁ | 3.484 | 29.0 |
| Study ③ – 25 °C | | |
| cell ₂₂ | 3.465 | 28.9 |
| cell ₂₃ | 3.465 | 28.8 |
| cell ₂₄ | 3.465 | 28.9 |
| Study ④ – 25 °C | | |
| cell ₂₅ | 3.473 | 28.4 |
| cell ₂₆ | 3.473 | 28.5 |
| Study ⑤ – 25 °C | | |
| cell ₂₇ | 3.473 | 28.2 |
| cell ₂₈ | 3.474 | 28.4 |

Table A-II. Nomenclature.

| Latin symbols | | |
|---------------|----------|--|
| Symbol | Unit | Description |
| B | | batch |
| BOL | | begin of life |
| CC | | constant current |
| CV | | constant voltage |
| CC-CV | | constant current-constant voltage |
| DVA | | differential voltage analysis |
| EFC | | equivalent full cycles |
| EIS | | electrochemical impedance spectroscopy |
| EOL | | end of life |
| I | A | applied charge or discharge current |
| LAM | | loss of active material |
| LIB | | lithium-ion battery |
| LLI | | loss of lithium inventory |
| OCV | | open circuit voltage |
| R_i | Ω | internal impedance |
| SEI | | solid electrolyte interface |
| SEM | | scanning electron microscope |

Table A-II. (Continued).

| Latin symbols | | |
|--------------------|---|---|
| SiC | | silicon-graphite |
| SOC | | state of charge |
| SOH | | state of health |
| t_{pause} | h | resting time between charge and discharge |
| U | V | voltage |
| Indices | | |
| Symbol | | Description |
| 1,2 | | batch number |
| Ch | | charge |
| Dch | | discharge |
| max | | maximum |
| min | | minimum |

ORCID

Markus Schindler <https://orcid.org/0000-0002-3784-6339>Johannes Sturm <https://orcid.org/0000-0001-8876-9989>Sebastian Ludwig <https://orcid.org/0000-0002-6059-9567>Axel Durdel <https://orcid.org/0000-0002-0479-5491>Andreas Jossen <https://orcid.org/0000-0003-0964-1405>

References

- G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, and G. Pasaoglu, "The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives." *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **89**, 292 (2018).
- N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future." *Mater. Today*, **18**, 252 (2015).
- S. Goriparti, E. Miele, F. de Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, and C. Capiglia, "Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries." *Journal of Power Sources*, **257**, 421 (2014).
- D. Anseán, G. Baure, M. González, I. Cameán, A. B. García, and M. Dubarry, "Mechanistic investigation of silicon-graphite/LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ commercial cells for non-intrusive diagnosis and prognosis." *Journal of Power Sources*, **459**, 227882 (2020).
- W. Liu, P. Oh, X. Liu, M.-J. Lee, W. Cho, S. Chae, Y. Kim, and J. Cho, "Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries." *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **54**, 4440 (2015).
- X. Li, A. M. Colclasure, D. P. Finegan, D. Ren, Y. Shi, X. Feng, L. Cao, Y. Yang, and K. Smith, "Degradation mechanisms of high capacity 18 650 cells containing Si-graphite anode and nickel-rich NMC cathode." *Electrochimica Acta*, **297**, 1109 (2019).
- M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix, and Y. Cui, "XXV anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries." *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, **25**, 4966 (2013).
- F. Jeschull, Y. Surace, S. Zürcher, G. Lari, M. E. Spahr, P. Novák, and S. Trabesinger, "Graphite Particle-Size Induced Morphological and Performance Changes of Graphite-Silicon Electrodes." *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 100535 (2020).
- C. He, S. Wu, N. Zhao, C. Shi, E. Liu, and J. Li, "Carbon-encapsulated Fe₃O₄ nanoparticles as a high-rate lithium ion battery anode material." *ACS Nano*, **7**, 4459 (2013).
- G. Zhang, L. Yu, H. B. Wu, H. E. Hoster, and X. W. D. Lou, "Formation of ZnMn₂O₄ ball-in-ball hollow microspheres as a high-performance anode for lithium-ion batteries." *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, **24**, 4609 (2012).
- X. Wang, L. Qiao, X. Sun, X. Li, D. Hu, Q. Zhang, and D. He, "Mesoporous NiO nanosheet networks as high performance anodes for Li ion batteries." *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 4173 (2013).
- J. Yang, "Sub-Microcrystalline Sn and Sn-SnSb Powders as Lithium Storage Materials for Lithium-Ion Batteries." *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 161 (1999).
- S. Bourderau, T. Brousse, and D. Schleich, "Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries." *Journal of Power Sources*, **81-82**, 233 (1999).
- T. M. M. Heenan, A. Jnawali, M. D. R. Kok, T. G. Tranter, C. Tan, A. Dimitrijevic, R. Jervis, D. J. L. Brett, and P. R. Shearing, "An Advanced Microstructural and Electrochemical Datasheet on 18 650 Li-Ion Batteries with Nickel-Rich NMC811 Cathodes and Graphite-Silicon Anodes." *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 140530 (2020).
- Y. Reynier, C. Vincens, C. Leys, B. Amestoy, E. Mayousse, B. Chavillon, L. Blanc, E. Gutel, W. Porcher, T. Hirose, and C. Matsui, "Practical implementation of Li doped SiO in high energy density 21 700 cell." *Journal of Power Sources*, **450**, 227699 (2020).
- P.-F. Lory, B. Mathieu, S. Genies, Y. Reynier, A. Boulineau, W. Hong, and M. Chandresris, "Probing Silicon Lithiation in Silicon-Carbon Blended Anodes with a Multi-Scale Porous Electrode Model." *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 120506 (2020).
- F. Ozanam and M. Rosso, "Silicon as anode material for Li-ion batteries." *Materials Science and Engineering: B*, **213**, 2 (2016).
- T. Baumhöfer, M. Brühl, S. Rothgang, and D. U. Sauer, "Production caused variation in capacity aging trend and correlation to initial cell performance." *Journal of Power Sources*, **247**, 332 (2014).

19. M. Bercibar, M. Dubarry, I. Villarreal, N. Omar, and J. van Mierlo, *Degradation Mechanisms Detection for HP and HE NMC Cells Based on Incremental Capacity Curves*, in: *2016 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)* (IEEE, Piscataway, NJ) 1 (2016).
20. M. Dubarry, N. Qin, and P. Brooker, "Calendar aging of commercial Li-ion cells of different chemistries—A review." *Current Opinion in Electrochemistry*, **9**, 106 (2018).
21. M. Ecker, N. Nieto, S. Käbitz, J. Schmalstieg, H. Blanke, A. Warnecke, and D. U. Sauer, "Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18 650 lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources*, **248**, 839 (2014).
22. A. S. Keefe, R. Weber, I. G. Hill, and J. R. Dahn, "Studies of the SEI layers in Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O₂/Artificial Graphite Cells after Formation and after Cycling." *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 120507 (2020).
23. P. Keil and A. Jossen, "Calendar Aging of NCA Lithium-Ion Batteries Investigated by Differential Voltage Analysis and Coulomb Tracking." *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A6066 (2017).
24. J. Keil, N. Paul, V. Baran, P. Keil, R. Gilles, and A. Jossen, "Linear and Nonlinear Aging of Lithium-Ion Cells Investigated by Electrochemical Analysis and In-Situ Neutron Diffraction." *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A3908 (2019).
25. C.-H. Lee, Z.-Y. Wu, S.-H. Hsu, and J.-A. Jiang, "Cycle Life Study of Li-Ion Batteries With an Aging-Level-Based Charging Method." *IEEE Transactions on Energy Conversion*, **35**, 1475 (2020).
26. M. Lewerenz, G. Fuchs, L. Becker, and D. U. Sauer, "Irreversible calendar aging and quantification of the reversible capacity loss caused by anode overhang." *Journal of Energy Storage*, **18**, 149 (2018).
27. M. Naumann, F. B. Spingler, and A. Jossen, "Analysis and modeling of cycle aging of a commercial LiFePO₄/graphite cell." *Journal of Power Sources*, **451**, 227666 (2020).
28. S. F. Schuster, M. J. Brand, C. Campestrini, M. Gleissenberger, and A. Jossen, "Correlation between capacity and impedance of lithium-ion cells during calendar and cycle life." *Journal of Power Sources*, **305**, 191 (2016).
29. A. Yang, Y. Wang, F. Yang, D. Wang, Y. Zi, K. L. Tsui, and B. Zhang, "A comprehensive investigation of lithium-ion battery degradation performance at different discharge rates." *Journal of Power Sources*, **443**, 227108 (2019).
30. X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li, and M. Ouyang, "A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle." *eTransportation*, **1**, 100005 (2019).
31. H. Popp, N. Zhang, M. Jahn, M. Arrinda, S. Ritz, M. Faber, D. U. Sauer, P. Azais, and I. Cendoya, "Ante-mortem analysis, electrical, thermal, and ageing testing of state-of-the-art cylindrical lithium-ion cells." *e & i Elektrotechnik und Informationstechnik*, **137**, 169 (2020).
32. M. D. R. Kok, J. B. Robinson, J. S. Weaving, A. Jnawali, M. Pham, F. Iacoviello, D. J. L. Brett, and P. R. Shearing, "Virtual unrolling of spirally-wound lithium-ion cells for correlative degradation studies and predictive fault detection." *Sustainable Energy & Fuels*, **3**, 2972 (2019).
33. I. Zilberman, S. Ludwig, and A. Jossen, "Cell-to-cell variation of calendar aging and reversible self-discharge in 18 650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cells." *Journal of Energy Storage*, **26**, 100900 (2019).
34. J. Sturm, A. Rheinfeld, I. Zilberman, F. B. Spingler, S. Kosch, F. Frie, and A. Jossen, "Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18 650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging." *Journal of Power Sources*, **412**, 204 (2019).
35. M. Schindler, A. Durdal, J. Sturm, P. Joche, and A. Jossen, "On the Impact of Internal Cross-Linking and Connection Properties on the Current Distribution in Lithium-Ion Battery Modules." *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 120542 (2020).
36. M. Schindler, J. Sturm, S. Ludwig, J. Schmitt, and A. Jossen, "Evolution of Initial Cell-to-Cell Variations During a Three-Year Production Cycle." *eTransportation*, **8**, 100102 (2021).
37. M. Pharr, K. Zhao, X. Wang, Z. Suo, and J. J. Vlassak, "Kinetics of initial lithiation of crystalline silicon electrodes of lithium-ion batteries." *Nano Lett.*, **12**, 5039 (2012).
38. R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, and H. A. Gasteiger, "Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of LiNi_xMn_yCo_zO₂(NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A1361 (2017).
39. M. Dubarry, C. Truchot, M. Cugnet, B. Y. Liaw, K. Gering, S. Sazhin, D. Jamison, and C. Michelbacher, "Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I: Initial characterizations." *Journal of Power Sources*, **196**, 10328 (2011).
40. I. Cendoya, "Selection of commercial cells to fit a multiple purpose modular battery pack concept: iModBatt." *International EV Batteries 2018: Cost-Effective Engineering for Hybrid and Electric Vehicles*, Twickenham Stadium, London (2018).
41. F. M. Kindermann, A. Noel, S. V. Erhard, and A. Jossen, "Long-term equalization effects in Li-ion batteries due to local state of charge inhomogeneities and their impact on impedance measurements." *Electrochimica Acta*, **185**, 107 (2015).
42. I. Zilberman, S. Ludwig, M. Schiller, and A. Jossen, "Online aging determination in lithium-ion battery module with forced temperature gradient." *Journal of Energy Storage*, **28**, 101170 (2020).
43. F. M. Kindermann, P. J. Osswald, G. Ehlert, J. Schuster, A. Rheinfeld, and A. Jossen, "Reducing Inhomogeneous Current Density Distribution in Graphite Electrodes by Design Variation." *J. Electrochem. Soc.*, **164**, E3105 (2017).
44. P. Keil, *Aging of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles*, Technische Universität München (2017).
45. J. Sturm, A. Frank, A. Rheinfeld, S. V. Erhard, and A. Jossen, "Impact of Electrode and Cell Design on Fast Charging Capabilities of Cylindrical Lithium-Ion Batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 130505 (2020).
46. A. Jossen, "Fundamentals of battery dynamics." *Journal of Power Sources*, **154**, 530 (2006).
47. J. Schmalstieg, *Physikalisch-elektrochemische Simulation von Lithium-Ionen-Batterien: Implementierung, Parametrierung und Anwendung*, Aachener Beiträge des ISEA, RWTH Aachen (2017), <http://publications.rwth-aachen.de/record/689927/files/689927.pdf>.
48. K. Richter, T. Waldmann, N. Paul, N. Jobst, R.-G. Scurtu, M. Hofmann, R. Gilles, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Low-Temperature Charging and Aging Mechanisms of Si/C Composite Anodes in Li-Ion Batteries: An Operando Neutron Scattering Study." *ChemSusChem*, **13**, 529 (2020).
49. A. Rheinfeld, J. Sturm, A. Noel, J. Wilhelm, A. Kriston, A. Pfrang, and A. Jossen, "Quasi-Isothermal External Short Circuit Tests Applied to Lithium-Ion Cells: Part II. Modeling and Simulation." *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A151 (2019).
50. A. Nyman, T. G. Zavalis, R. Elger, M. Behm, and G. Lindbergh (ed.), *A New Methodology for Evaluating the High-Power Behavior of a Li-Ion Battery Cell*, ECS Transactions (The Electrochemical Society, Vienna, Austria) (2010).
51. T. Waldmann, B.-I. Hogg, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells—A review." *Journal of Power Sources*, **384**, 107 (2018).
52. I. Zilberman, J. Sturm, and A. Jossen, "Reversible self-discharge and calendar aging of 18 650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cells." *Journal of Power Sources*, **425**, 217 (2019).
53. S. Arrhenius, "About the inversion rate of sucrose caused by acids." *Z. Phys. Chem.*, **4U**, 1 (1889).
54. M. P. Klein and J. W. Park, "Effects of Non-Uniform Temperature on In-Situ Current Distribution and Non-Uniform State of Charge Measurements for LiFePO₄ and LiNiMnCoO₂ 2 Cells." *ECS Trans.*, **77**, 81 (2017).
55. J. Mao, W. Tiedemann, and J. Newman, "Simulation of temperature rise in Li-ion cells at very high currents." *Journal of Power Sources*, **271**, 444 (2014).
56. Y. Troxler, B. Wu, M. Marinescu, V. Yufit, Y. Patel, A. J. Marquis, N. P. Brandon, and G. J. Offer, "The effect of thermal gradients on the performance of lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources*, **247**, 1018 (2014).
57. N. Yang, X. Zhang, B. Shang, and G. Li, "Unbalanced discharging and aging due to temperature differences among the cells in a lithium-ion battery pack with parallel combination." *Journal of Power Sources*, **306**, 733 (2016).
58. M. Wetjen, S. Solchenbach, D. Pritzl, J. Hou, V. Tileli, and H. A. Gasteiger, "Morphological Changes of Silicon Nanoparticles and the Influence of Cutoff Potentials in Silicon-Graphite Electrodes." *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A1503 (2018).
59. A. Devie, G. Baure, and M. Dubarry, "Intrinsic Variability in the Degradation of a Batch of Commercial 18 650 Lithium-Ion Cells." *Energies*, **11**, 1031 (2018).

7 Zellexterne Einflussfaktoren auf die Stromaufteilung von parallel verschalteten Lithium-Ionen-Zellen

Die serielle und parallele Verschaltung von Einzelzellen wird vom Modulhersteller genutzt, um das gewünschte Spannungsniveau zu erreichen sowie die Kapazität des Moduls zu erhöhen. Dabei wird vom Modulhersteller festgelegt, ob die Zellen zunächst seriell oder parallel verschaltet werden und ob zwischen seriell und parallel verschalteten Zellen zusätzlich sogenannte Querverbinder eingesetzt werden. Sollen mehrere Module anschließend in einem Batteriesystem miteinander verbunden werden, wird oftmals der Modulanschlusspunkt durch die Lage des Moduls im System vorgegeben. Da sowohl der Modulanschlusspunkt als auch die gewählte interne Verschaltung der Zellen die Stromaufteilung im Modul beeinflussen, ist es für Modulhersteller von entscheidender Bedeutung, deren Einflüsse auf die resultierende Stromaufteilung in seriell und parallel verschalteten Systemen zu kennen.

Dieses Kapitel untersucht daher den Einfluss unterschiedlicher zellexterner Faktoren auf die resultierende Stromaufteilung eines 4s4p-Systems. Für die Untersuchung wird das in Abschnitt 4.1 beschriebene physikochemisch-elektrisch-thermisch gekoppelte Simulationsmodell verwendet, um die resultierende Stromaufteilung auf veränderte Systemparameter zurückführen zu können und die Stromaufteilung nicht zusätzlich durch Umwelteinflüsse zu beeinflussen. Um die Auswirkungen von Querverbindern und unterschiedlichen Anschlusspunkten analysieren zu können, wird zunächst das ELM von Rumpf et al. [9] weiterentwickelt. Anhand einer Sensitivitätsanalyse wird anschließend der Einfluss einer seitlichen Kontaktierung, einer Kreuzkontaktierung sowie des Schweißverbinders, des Querverbinders und des Strangverbinders auf die resultierende Stromaufteilung untersucht.

Werden Querverbinder zwischen seriell und parallel verschalteten Zellen eingesetzt, kann hinsichtlich der Stromaufteilung kein Unterschied zwischen einer seitlichen Kontaktierung und einer Kreuzkontaktierung erkannt werden, wodurch für den Modulhersteller ein zusätzlicher Freiheitsgrad im Moduldesign entsteht. Wird eine seitliche Kontaktierung oder eine Kreuzkontaktierung gewählt, ergeben sich zudem Symmetrien in der Stromaufteilung zwischen dem obersten und dem untersten Zellpaket. Demnach führt eine seitliche Kontaktierung zu einer Achsensymmetrie bezüglich der Spiegelachse, die zwischen den mittleren Zellpaketen verläuft. Eine Kreuzkontaktierung führt hingegen zu einer punktsymmetrischen Stromaufteilung bezüglich des Mittelpunktes des Systems. Weiterhin konnte im homogenen Fall eine maximale Stromabweichung von 1,9% am Beginn der Entladung und von 2,4% am Ende der Entladung festgestellt werden. Dabei nimmt die Abweichung mit zunehmender Distanz zum ST zu Beginn der Entladung ab, steigt dafür jedoch am Ende der Entladung entsprechend an. Für das analysierte 4s4p-System wurden diese Abweichungen lediglich im oberen und im unteren Zellpaket festgestellt. In den mittleren Zellpaketen wurde nur eine vernachlässigbar kleine Stromabweichung von weniger als 3 μA beobachtet.

Eine Erhöhung des Schweißverbinderwiderstands um 100% beeinflusst lediglich die Stromaufteilung für Zellen innerhalb des entsprechenden Zellpakets. Die Stromaufteilung für Zellen in umliegenden Zellpaketen wird hingegen nicht verändert. Dies kann durch den Einsatz von Querverbindern zwi-

schen den seriell und parallel verschalteten Zellen begründet werden, wodurch die seriell verschalteten Zellpakete voneinander entkoppelt und Inhomogenitäten der umliegenden Zellpakete durch die Querverbinder ausgeglichen werden. Die größte Veränderung der Stromaufteilung wird durch eine Erhöhung eines Schweißverbinders innerhalb der mittleren Zellpakete hervorgerufen. Eine Erhöhung des Querverbinderwiderstands um 100 % hat hingegen keinen Einfluss auf die Stromaufteilung des Systems. Eine Erhöhung der Strangverbinderwiderstände um ebenfalls 100 % machte zudem deutlich, dass Strangverbinder die parallel verschalteten Stränge in Segmente unterteilen und daher den größten Einfluss auf die Stromaufteilung im System haben. Im Produktionsprozess verschalteter Systeme sollte daher ein besonderes Augenmerk auf niederohmige und homogene Strangverbinder gelegt werden. Die Analyse der entnehmbaren Energiemenge im homogenen und im inhomogenen Fall ergab zudem, dass dem System in allen untersuchten Fällen stets die gleiche Energiemenge entnommen werden konnte, weshalb die entnehmbare Energiemenge nicht als Indikator für inhomogene Schweißverbinder, Querverbinder oder Strangverbinder herangezogen werden kann.

Die abschließende Untersuchung zur Abhängigkeit der entnehmbaren Energiemenge von der applizierten Stromrate ergab eine nichtlineare Abnahme mit steigender C-Rate, wobei die entnehmbare Energiemenge im homogenen und inhomogenen Fall wiederum übereinstimmte. Dies bedeutet jedoch, dass im inhomogenen Fall die gleichbleibende Energiemenge durch eine höhere Belastung einzelner Systemkomponenten erreicht wurde, weshalb langfristige Auswirkungen weiter untersucht werden sollten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung geben demnach Aufschluss darüber, wie Modulhersteller mit Hilfe der internen Verschaltung und der Wahl des Anschlusspunktes die Stromaufteilung zwischen seriell und parallel verschalteten Zellen aktiv beeinflussen können. Die Sensitivitätsanalyse identifiziert zudem diejenigen Systemparameter mit dem größten Einfluss auf die resultierende Stromaufteilung. Die Ergebnisse dieses Kapitels beantworten daher die dritte Forschungsfrage und liefern konkrete Implikationen für den Modulaufbau.

Autorenbeitrag

Das Studiendesign wurde von Markus Schindler zusammen mit Axel Durdel entwickelt. Die Simulationen und die Datenaufbereitung wurden von Axel Durdel durchgeführt. Die Ergebnisse wurden anschließend von Markus Schindler interpretiert und mit Axel Durdel für die Manuskripterstellung diskutiert. Das Manuskript wurde von Markus Schindler geschrieben, wobei Axel Durdel die Grafiken umgesetzt und das Manuskript initial kommentiert hat. Das Manuskript wurde ebenfalls von Johannes Sturm, Philipp Jocher und Andreas Jossen kommentiert. Johannes Sturm stand zudem als Diskussionspartner und Ideengeber für zusätzliche Auswertungen stets zur Verfügung. Weiterhin trug Philipp Jocher mit der Idee zur Beschriftung der Zellen in Matrixschreibweise zum besseren Verständnis der Ergebnisse bei. Die Unterstützung von Axel Durdel in allen Phasen hat maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

On the Impact of Internal Cross-Linking and Connection Properties on the Current Distribution in Lithium-Ion Battery Modules

Markus Schindler, Axel Durdel, Johannes Sturm, Philipp Jocher, and Andreas Jossen

Journal of The Electrochemical Society 167 (12), 120542, 2020

Permanent weblink:

<http://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/abad6b>

Reproduced under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium, provided the original work is properly cited.



On the Impact of Internal Cross-Linking and Connection Properties on the Current Distribution in Lithium-Ion Battery Modules

Markus Schindler,^z  Axel Durdel,  Johannes Sturm,  Philipp Jocher,  and Andreas Jossen 

Institute for Electrical Energy Storage Technology (EES), Technical University of Munich (TUM), 80333 Munich, Germany

The often-observed current distribution between parallel-connected lithium-ion cells within battery modules is probably evoked by the properties of the connection, inhomogeneous contact and power line resistances, the impedance behavior of single cells and of the DoD. The extent to which each of the contributors and the interaction between them affects the current distribution within the battery module is crucial to improve the system's efficiency, which is investigated here via various electrically cross-linked, physicochemical-thermal simulations with variable system terminal (ST). Consequently, cross-connectors balance the system and reduce DoD shifts between cells. Furthermore, if one compares ST-side and ST-cross, the position of the ST is negligible for topologies that incorporate at least two cells in serial and parallel. Depending on the ST configuration, point and axis symmetry patterns appear for the current distribution. Compared to welding seam and cross-connector resistances, the string connector resistance dominates the current distribution. Like the behavior of a single cell, the system's rate capability shows a non-linear decrease with increasing C-rate under constant current discharge. As a recommendation for the assembly of battery modules using multiple lithium-ion cells, the position of the ST is of minor importance compared to the presence of cross-connectors and low-resistance string connectors.

© 2020 The Author(s). Published on behalf of The Electrochemical Society by IOP Publishing Limited. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium, provided the original work is properly cited. [DOI: 10.1149/1945-7111/abad6b]



Manuscript submitted May 15, 2020; revised manuscript received July 20, 2020. Published September 7, 2020.

Range anxiety is named as one of the leading reasons why people buy conventional cars instead of battery electric vehicles (BEVs).¹ At same system voltage, an increase in range can be achieved by both higher cell capacities and parallel connection of the cells. As cells with sufficient capacity still lack market maturity, parallel connection is currently the remaining alternative.² However, parallel connection of cells often leads to inhomogeneous current distributions. An inhomogeneous current distribution can be caused by different reasons. Thus, cell-related causes such as the cell chemistry,^{2–5} deviations in resistance and capacity,^{6–12} or different temperature behavior^{13–16} influence the current distribution. Furthermore, the load profile^{2,17} and system-related influences such as the connection properties^{12,18,19} have to be taken into account. Therefore, the focus of this paper is on system-related influences and load profiles.

System-related deviations can be caused by the choice of the system terminal (ST), the internal circuit design of the serial and parallel connection of the cells, or a variation of different contact resistances. Rumpf et al.¹³ investigated the influence of the ST and found that middle contacting (ST-mid) is preferable to left contacting (ST-left). Grün et al.¹⁹ emphasized that the ratio of the cell's internal resistance to the contact resistances is particularly important. Additionally, Wang et al.¹⁸ showed that the connector plate causes the current distribution and that their resistance therefore has to be minimized.

So far, only a few researchers have dealt with the general description of interconnected systems. Wu et al.⁸ developed a semi-experimental equation system to describe serial and parallel connected cells. In contrast to Rumpf et al.¹³ who described an equation system for ST-side and ST-mid, the influence of the ST on the current deviation was not taken into account. Furthermore, the possibility of inhomogeneous current distribution in parallel-connected cells was neglected by assuming that equal capacities lead to a homogeneous current distribution. For the reader's convenience, additional descriptions of interconnected systems can be found in Refs. 2, 3, 9 and 12.

Even though physicochemical models are becoming more popular due to the advantages of local analyzing opportunities,^{13,14,16,20} most

publications describing serial and parallel connected systems are based on equivalent circuit models (e.g. Refs. 2–4, 15, 21, 22). However, none of the existing publications describe a method of how the ST can be described flexibly or how the connection between serial and parallel strings (cross connectors) can be taken into account.

The focus of this paper is therefore on the development of a system which allows a flexible choice of the ST and considers cross-connectors. For this purpose, the model presented in our previous study¹³ is developed further and the features named here are implemented. Subsequently, the influence of different STs and varying system resistances on the current distribution within a 4s4p system including cross-connectors is examined. Finally, the energy efficiency of the entire system is evaluated.

Model Structure

The electrical model (ELM) developed by Rumpf et al.¹³ describes a set of X serial and Y parallel-connected cells and is the basis for the extension presented in this paper. Therefore, the components and the nomenclature of the ELM as well as the coupled simulation model are briefly described. Following that, the extensions of the ELM and the calculation method of the cell currents are discussed. The last part of this section addresses the assumptions made for the simulation.

Basics of the electrical model.—The ELM of a 4s4p system including cross-connectors is illustrated in Fig. 1. Additionally, Table 1 lists all components of the ELM with a short description. Based on their numbering, the components of Fig. 1 can be clearly assigned. As Fig. 1 illustrates, the numbering of the cells corresponds to the numbering of matrix elements. Therefore, the numbering of the cells c starts at the top left with $c_{1,1}$ and ends at the bottom right with $c_{X,Y}$. Both the numbering of the cell currents I and the resistances of the welding seams on the positive (R_{wsp}) and negative (R_{wsn}) tabs of the cell equal the cell numbering. The connector resistance between two serial cells R_{conn} gets its number from the cell above it. R_p and R_n are the string connector resistances on the top and bottom between two parallel strings and are therefore numbered according to the string number to their right. The numbering of these string connector resistances ends by Y . If one

^zE-mail: markus.ms.schindler@tum.de



Figure 1. System topology of the ELM for a 4s4p system. Part (a) shows the entire system, including all of its components. Part (b) is the graphically reduced version and will be used instead of (a) in the following. For both versions, the STs are positioned in a cross wise manner. Cross-connectors between adjacent strings and cells resemble a connector plate.

of the STs is positioned on the right side, the numbering ends by $Y + 1$. Note that there is no R_{conn} present at the link between R_{wsp} and R_p . This is due to the assumption that the tabs are directly

welded onto the busbar leading to the ST (see Eq. 6). The same applies to R_{wsn} and R_n , respectively. The numbering of the cross-connector resistances R_m between two serial-connected cells and two

Table I. Descriptions, units, and initial values of the components used in the ELM.

| Variable | Initial Value | Unit | Description |
|-------------------|-----------------------|------------------|---|
| ϕ | 4.2 | V | Voltage of a single cell |
| I | 1 C | A | Current through single cell |
| I_{app} | $Y \cdot 1 \text{ C}$ | A | Current applied to the system |
| I_m | 0 | A | Current through cross-connector m |
| R_i | 28.7 | $\text{m}\Omega$ | Internal resistance of a single cell |
| R_{wsp} | 62.5 | $\mu\Omega$ | Resistance of the welding seam at the positive tab |
| R_{wsn} | 62.5 | $\mu\Omega$ | Resistance of the welding seam at the negative tab |
| R_{conn} | 30.9 | $\mu\Omega$ | Resistance of the serial connection within a string |
| R_m | 15.4 | $\mu\Omega$ | Resistance of the cross-connector between two strings |
| R_p | 15.4 | $\mu\Omega$ | Resistance of the parallel connection at the positive tab |
| R_n | 15.4 | $\mu\Omega$ | Resistance of the parallel connection at the negative tab |

parallel strings is separated from the cell numbering, but also corresponds to the numbering of matrix elements.

In order to clarify the naming of the system, in addition to the number of cells connected in serial and in parallel, the location of the ST (left or cross) is also added. Fig. 1 illustrates the system for ST-cross. Furthermore, the system includes four cell packages (I–IV). One cell package includes all cells at the same level of serial connection. For example, cell package III includes the cells $c_{3,1}$, $c_{3,2}$, $c_{3,3}$, and $c_{3,4}$.

Extension of the electrical model.—As shown in Fig. 2, Rumpf et al.¹³ coupled the ELM with a physicochemical model (PCM) and a thermal model (THM). The coupled model was then used to investigate the influence of the ST, the contact resistance and varying internal resistances, capacities and temperature gradients on the current distribution within parallel-connected lithium iron phosphate (LFP) cells. To calculate the string currents, Kirchhoff's nodal and mesh equations were used and an equation system was given.

However, calculating systems including cross-connectors (see Fig. 1) is not possible with the developed equation system. Additionally, the position of the ST is limited to a side (left or right) and middle connection. Hence, two extensions of the ELM are necessary. First, the model should be capable of dealing with systems including cross-connectors, and second, the position of the ST should be freely chosen.

To ensure that the ST can be freely chosen, setting up the meshes to calculate the string currents has to be considered. Therefore, attention has to be paid to the node where the currents branch differently. Consequently, the sign of affected R_n and R_p has to be adjusted if necessary. The sign of all other components as well as the general calculation method for the currents remains the same as described by Rumpf et al.¹³

However, including cross-connectors in the ELM has more impact on the calculation algorithm because the mesh equations have to be defined differently. In addition to the increased number of cell currents I , the currents I_m through the cross-connector resistances have to be calculated as well. This means that every additional cross-connector adds three additional variables to the equation system. Note that cross-connectors can only be implemented when $X, Y \geq 2$ holds true. To achieve at least a quadratic equation system, the same number of equations has to be added. Therefore, the procedure of adding equations is explained for a 2s2p system (ST-left), shown in Fig. 3.

In Fig. 3a, only two currents have to be calculated, since the currents through $c_{1,1}$ and $c_{2,1}$ as well as through $c_{1,2}$ and $c_{2,2}$ are equal. Therefore, two equations are generated by the node k_1 on the bottom of string 1 and the mesh m_1 in between the cells. This leads to a quadratic equation system that can be solved analytically.

By including the cross-connector in Fig. 3b, three additional currents are generated. Now, the four cell currents $I_{1,1}$, $I_{1,2}$, $I_{2,1}$, and

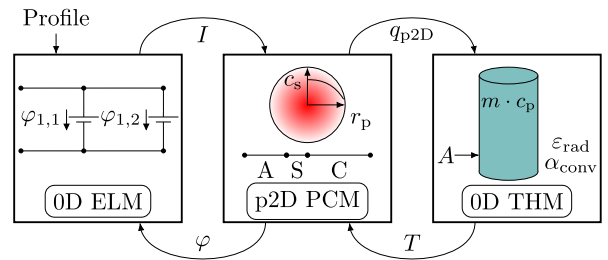


Figure 2. Coupling of the PCM, ELM, and THM according to Rumpf et al.¹³ An electrical load is applied to the ELM in form of a profile. The shown exchange variables are used to couple the three models.

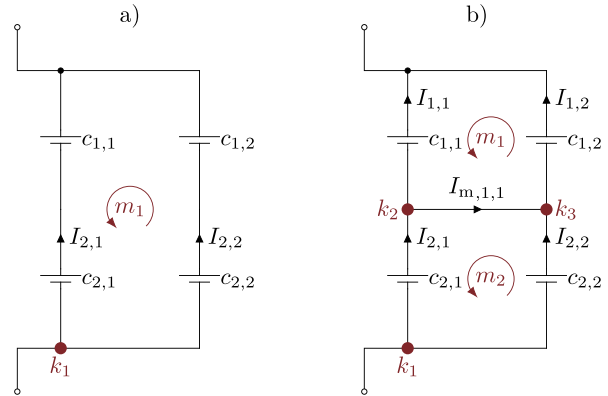


Figure 3. A 2s2p system (a) without and (b) including a cross-connector, highlighting the impact of the cross-connector on the number of currents/equations necessary. In part (a), only two currents are needed to describe the system. In part (b), however, five currents can be distinguished.

$I_{2,2}$ as well as the current $I_{m,1,1}$ through the cross-connector have to be calculated. To do so, the meshes m_1 and m_2 between $c_{1,1}$ and $c_{1,2}$ as well as between $c_{2,1}$ and $c_{2,2}$ are determined. Additionally, the node k_1 on the bottom of string 1 and the nodes k_2 and k_3 at the connection points on the left and right of the cross-connector are considered. Consequently, three additional equations are generated and the equation system is analytically solvable. If the system is extended by another cell package in serial or string in parallel, additional resulting nodes and meshes surrounding the additional cross-connectors have to be defined to retrieve the required equations. Consequently, it can be summarized that even in a system including cross-connectors, enough equations can be determined to set up a quadratic equation system.

Specifications of the simulation scenarios.—The PCM and THM used in this study are based on the model developed by Sturm et al.^{23,24} The model development and its parametrization for a nickel-rich manganese cobalt (NMC-811), silicon-graphite (SiC) lithium-ion cell (LG Chem, INR18650-MJ1, 3.35 Ah²⁵), using a wide range of experimental measurements, are shown in detail in Refs. 23, 24. The model equations and the resulting parametrization are summarized in Tables A-I and A-II as well as in Fig. A-1. To maintain the validity of the single cell model the presented simulation studies were chosen within the experimental validated operating range. The single cell PCM shows a mean open-circuit-voltage (OCV) error of 5.7 mV and a mean error of 13.5 mV for 1 C discharge (see Ref. 23, Figs. 1b and 4f). The THM shows a mean temperature error of less than 0.1 K (see Ref. 24, Fig. 4d) for the intended C-rates. Therefore, it is assumed that the PCM and THM do not significantly affect the results. Furthermore, the following assumptions were made: It is assumed that the subsequently calculated resistances apply to industrially produced, interconnected systems using large format cells. Currently, such systems can be found mainly in BEVs. The available Audi, Jaguar, and Porsche BEVs can be seen as examples.^{26–28} Additionally, each cell of the system is assumed to have the same capacity, internal resistance, and thermal behavior. Unless stated otherwise, the initial values correspond to those of Table I and the ambient temperature is set to 25 °C. Moreover, the tabs of the cells are considered to be welded onto an aluminum connector plate with a thickness of 2 mm using two 14 mm welding seams on each tab.

Schmidt et al.²⁹ measured a contact resistance of $R_{Al-Al} = 250 \mu\Omega$ for Al–Al connections built on a single welding seam with an area of 15.71 mm². Due to the doubled welding seams, the contact resistance decreases by a factor of 2. Moreover, it is assumed that due to industrialized welding techniques and increased welding areas, the contact resistance can be decreased by an additional factor of 2. In total, the contact resistance of R_{wsp} and R_{wsn} is set to 62.5 $\mu\Omega$. Furthermore, the average distance between the positive and negative tabs l_{ws} of the cells connected in serial is assumed to be 3 cm. Additionally, the average distance of adjacent positive or negative tabs is set to be $0.5 \cdot l_{ws}$. With an electrical conductivity of aluminum of $\sigma_{Al} = 34.7 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$,²⁹ the values of R_{conn} and R_m can be calculated using Eqs. 1 and 2. R_n and R_p are assumed to have the same characteristics as R_m and are therefore set to the same value (Eq. 3).

$$R_{conn} = \frac{1}{\sigma_{Al}} \cdot \frac{l_{conn}}{l_{ws} \cdot t_{conn}} = \frac{1}{34.7 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}} \cdot \frac{0.03 \text{ m}}{0.014 \text{ m} \cdot 0.002 \text{ m}} = 30.88 \mu\Omega \quad [1]$$

$$R_m = \frac{1}{\sigma_{Al}} \cdot \frac{W_m}{h_m \cdot t_m} = \frac{1}{34.7 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}} \cdot \frac{0.015 \text{ m}}{0.014 \text{ m} \cdot 0.002 \text{ m}} = 15.44 \mu\Omega \quad [2]$$

$$R_n = R_p = R_m \quad [3]$$

A common feature of the BEVs mentioned here is the use of large format lithium-ion batteries with a capacity of approx. 60 Ah. In order to ensure practical relevance, a capacity of 60 Ah is therefore assumed to be the reference cell capacity in the following. However, the model developed by Sturm et al.²³ was validated for a 3.35 Ah cell. As the cell under consideration and the cell used by Sturm et al.²³ differ in capacity and resistance, the values of R_{wsp} , R_{wsn} , R_{conn} , R_m , R_p , and R_n from Table I have to be scaled to ensure comparability. Therefore, a scaling factor SF has to be calculated, using the ratios of the cells' capacities or internal

Table II. Overview of the investigated cases.

| Investigation | Initial Value | Variation |
|---------------|------------------|-------------|
| ST | — | left, cross |
| R_{wsp} | 62.5 $\mu\Omega$ | +100% |
| R_m | 15.4 $\mu\Omega$ | +100% |
| R_p | 15.4 $\mu\Omega$ | +100% |
| I_{app} | 1 C per cell | C-rate |

resistances. Since the focus of this study is not on high power but on high energy applications, the influence of the capacity should dominate the influence of the resistances. Consequently, the initial values of the resistances named here are scaled by the cells' capacities using $SF_C = 17.9$.

Subsequently, the influence of different STs, varying R_{wsp} , R_m , and R_p on the current distribution is discussed. Therefore, a side (ST-left) and cross-connection (ST-cross) are investigated first. Following this, the influence of varying R_{wsp} are examined. The value of the homogeneous case is therefore increased by +100%. Next, the same variation is applied to different R_m . Finally, the rate capability of the extractable energy content of the system is examined. Note that only one R_{wsp} , R_m , or R_p is varied at a time. Table II summarizes the investigated cases. Note that Rumpf et al.¹³ showed that middle contacting would lead to a more homogeneous current distribution. Consequently, the deviations shown in the following exceed the deviations of middle contacting, which is why the focus of the following investigations is on ST-left and ST-cross.

As described above, it is assumed that every cell has the same thermal behavior. Consequently, the conditions (see Tables A-I and A-II) applied to the cells are equal. Furthermore, thermal coupling between adjacent cells as well as heat transfer through contact surfaces have not yet been implemented in the THM. Therefore, an equal current load leads to an equal temperature behavior, independently of a cell's position within the system. As shown below, the current distribution throughout the system exhibits relatively small deviations between cells over a wide depth of discharge (DoD) range. Consequently, uneven temperature development is not expected to have a significant influence on the current deviation for the investigated cases. However, the development of a thermally coupled model and the analysis of temperature gradients and cooling strategies within battery systems are crucial for cooling strategies and battery safety and may be the scope of future studies.

The applied current to the system equals $Y \cdot I_{1C}$. That in turn means that the expected current load per cell is equal to a C-rate of $I = 1 \text{ C}$ (I_{1C}). Each discharge begins with fully charged cells (DoD = 0) at a cell voltage of 4.2 V and ends when a cell reaches the discharge cutoff voltage of 2.5 V (DoD = 1). This means that for the investigated 4s4p system the measurable voltage level at the STs is between 16.8 V and 10.0 V. Furthermore, the expected amount of energy that can be drawn from the system equals the sum of the extractable energies of the individual cells and can be calculated using the following equation:

$$E_{sys} = \sum_{s=1}^X \sum_{p=1}^Y E_{s,p} \quad [4]$$

In this matter, the nominal energy ($E_{N,sys}$) is summarized from the total of all cells ($16 \cdot E_{N,cell}$), which is used to compare the simulated cases shown in Table II.

Results

The following results are based on the systems 4s4p ST-left and 4s4p ST-cross, as described above. Both systems include cross-connectors.

Influence of the system terminal.—Figure 4 illustrates the resulting current distribution of a 4s4p system connected on the

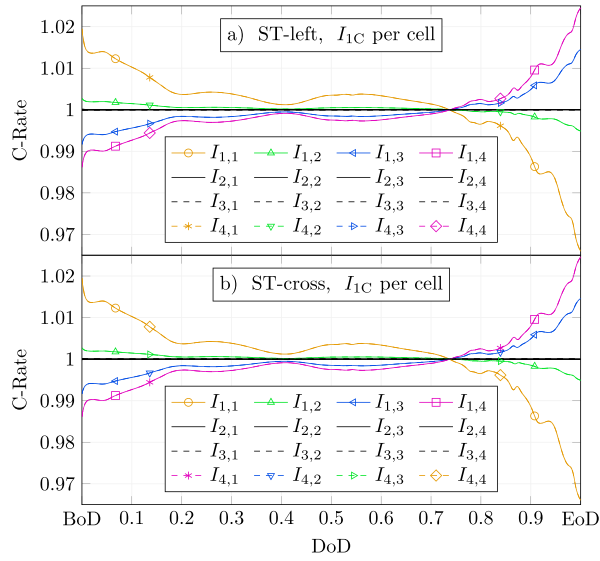


Figure 4. Influence of the STs on the current distribution in the homogeneous case for a 4s4p system including cross-connectors. The system in (a) is contacted on its left side (ST-left), the system in (b) is cross-connected (ST-cross).

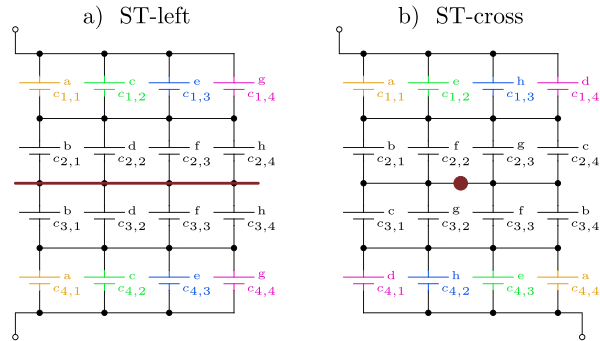


Figure 5. Resulting symmetry for homogeneous interconnected systems. Side connection (a) leads to axis symmetry, cross-connection (b) leads to point symmetry. As in Fig. 1, the numbers stand for the cell index. Colors and letters both highlight the symmetry and thus mark symmetry partners.

left side (ST-left, (a)) and cross-connected (ST-cross, (b)), for the homogeneous case. Homogeneous here means that the same system components have the same initial values. By comparing Figs. 4a and 4b qualitatively, it can be seen that there is no difference between the current distribution within the systems. Note that equal line colors indicate quasi-identical current distributions of different cells within the systems. Therefore, it can be stated that within XsYp systems including cross-connectors, the choice of the ST is negligible for the homogeneous case, if $X, Y \geq 2$ holds true.

Additionally, five current paths can be distinguished in both subplots. As a total of 16 current distributions have to occur for the analyzed 4s4p system, the noticeable current paths can be interpreted as group current paths. It is therefore necessary to clarify where the number of group paths originates from and how the groups are formed.

Considering Fig. 4, the number of group paths strongly depends on the number of cells connected in parallel, since a group current path occurs for each of the Y parallel strings. These current paths differ from the applied current of I_{IC} for the first and the last cell package of the system due to uneven path resistances R_{PR} .^{2,13} For parallel-connected systems with $X > 2$, an additional group current path occurs which lies directly on the applied current line.

Consequently, the number of group current paths N_{GCP} within a XsYp system is given by the following rule:

$$N_{GCP} = \begin{cases} Y & \text{for } X \leq 2 \wedge Y \geq 2 \\ Y + 1 & \text{for } X > 2 \wedge Y \geq 2 \end{cases} \quad [5]$$

Marking the cells from the same group current path in Fig. 1b leads to Fig. 5. Considering ST-left shown in Fig. 5a, the current distribution within the system follows the axis symmetry to the mirror axis between cell packages II and III. On the other hand, the current distribution regarding ST-cross leads to point symmetry to the central point of the system of Fig. 5b. Once again, the symmetries can be justified with the cells' R_{PR} . For example in the case of ST-cross R_{PR} of $c_{1,3}$ and $c_{4,2}$ to the nearest ST calculate to:

$$R_{PR,1,3} = \frac{R_{conn,1,3}}{2} + R_{wsp,1,3} + R_{i,1,3} + R_{wsn,1,3} + R_{p,3} + R_{p,2} \quad [6]$$

$$R_{PR,4,2} = \frac{R_{conn,3,2}}{2} + R_{wsp,4,2} + R_{i,4,2} + R_{wsn,4,2} + R_{n,3} + R_{n,4} \quad [7]$$

Since Eqs. 6 and 7 consist of equal system elements with equal values, the same current is applied to $c_{1,3}$ and $c_{4,2}$.

The symmetry effects found can now be used to examine the maximum deviations from the applied current at the beginning of discharge (BoD) and at the end of discharge (EoD) (see Fig. 4). Note that the choice made for BoD and EoD represents the maximum deviation during the entire discharge of the cells, as can be seen in Fig. 4. This is why the deviations from the applied current at these points in time can be assumed to be a worst-case scenario. Table III lists the deviations from the applied I_{IC} discharge current for cells $c_{1,1}$, $c_{1,2}$, $c_{1,3}$ and $c_{1,4}$ for the homogeneous case.

Thus, at the beginning, $I_{1,1}$ and $I_{1,2}$ are increased by 1.9% and 0.3% due to their smaller R_{PR} as compared to the applied I_{IC} current. In contrast, $I_{1,3}$ and $I_{1,4}$ are decreased by 0.8% and 1.4%. Consequently, until currents cross at around 75% DoD, $c_{1,1}$ and $c_{1,2}$ are discharged with a higher current and their DoD increases faster. Subsequently, $c_{1,3}$ and $c_{1,4}$ have to compensate for this imbalance until the EoD. Therefore, $I_{1,3}$ and $I_{1,4}$ increase up to 1.5% and 2.4% compared to the applied I_{IC} current. Depending on the choice of the ST, these deviations correspond to the deviations of the symmetry partners marked in Fig. 5. Cells of cell packages II and III are not listed because their maximum deviation to the applied I_{IC} current is less than 0.02% and is therefore considered negligible. Furthermore, an extractable energy content for the homogeneous case E_{hom} of 193.2 Wh occurs for both systems. Since the nominal energy content of a single cell calculates to $E_{N,cell} = 12.18$ Wh, following Eq. 4 $E_{N,sys}$ calculates to 194.9 Wh. Consequently, 99.13% of $E_{N,sys}$ can be extracted for the homogeneous case.

The analysis by Hofmann et al.,³ performed with an equivalent circuit model using linearized OCV, showed that differences in OCV, impedance, and capacity are the main reasons for an inhomogeneous current distribution within parallel connections. Thereby, differences in the OCV dominate the influences of uneven capacity and impedance.

Table III. Maximum deviation to the applied I_{IC} current at the beginning (BoD) and at the end of discharge (EoD). The same deviations apply to the symmetry partners of the cells according to Fig. 5.

| | $\Delta I_{1,1}$ | $\Delta I_{1,2}$ | $\Delta I_{1,3}$ | $\Delta I_{1,4}$ |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|
| BoD | +1.9% | +0.3% | -0.8% | -1.4% |
| EoD | -3.4% | -0.5% | +1.5% | +2.4% |

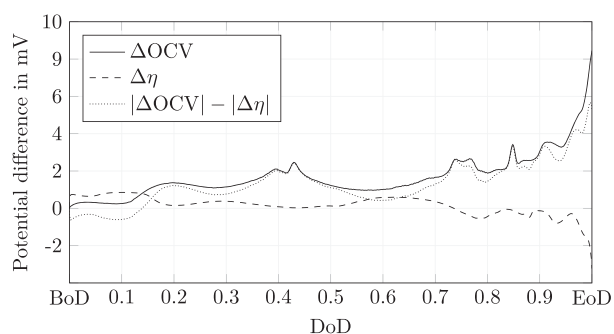


Figure 6. Analysis of the differences in polarization and OCV for cells $c_{1,1}$ and $c_{1,2}$ of the homogeneous 2s2p system of Fig. 3b for a 1 C discharge. The difference Δ indicates the difference between cell $c_{1,2}$ and $c_{1,1}$, i.e. $OCV_{1,2} - OCV_{1,1}$. Differences in the polarization at surrounding components are not included in the diagram.

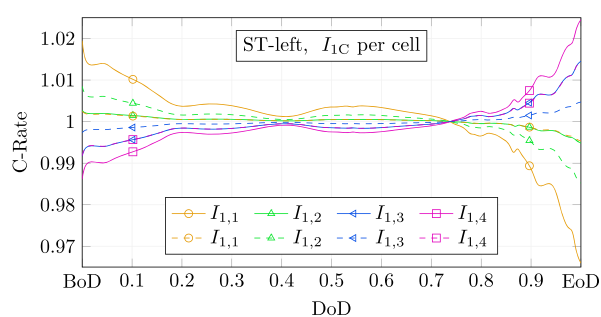


Figure 7. Influence of the variation of $R_{wsp,1,1}$ (dashed lines) on the current distribution within cell package I as compared to the homogeneous case (solid lines).

To further analyze the origin of the current distribution, the PCM was used to perform a polarization analysis.³⁰ With respect to the complexity, the analysis was conducted for the upper cell package in Fig. 3b instead of a cell package of the 4s4p system. The parametrization of the PCM, ELM, and THM remained unchanged (see Table II). Figure 6 illustrates the resulting differences in polarization and OCV between the cells. Since $R_{PR,1,1}$ is decreased as compared to $R_{PR,1,2}$, $c_{1,1}$ is discharged with an increased current compared to $c_{1,2}$ at the BoD. Since the polarization of the single cell depends on the current, the resulting inhomogeneous current distribution causes a difference in the polarization of $c_{1,1}$ and $c_{1,2}$. In addition, as both cells are discharged from 0% DoD, no OCV shift occurs at the BoD. Hence, the current distribution is caused by the differences in R_{PR} and polarization during the BoD. However, with progressive discharge of the cells, the inhomogeneous current distribution leads to a difference of the cells' DoDs. As a result, the cells' OCVs are shifted against each other. Figure 6 also illustrates that as soon as the difference of the OCVs exceeds the difference of the polarizations, the shift of the cells' OCVs becomes dominant. As the OCV difference leads to different cell potentials, the current distribution is dominated by the OCV difference. For the modeling design, this means that the use of a validated equivalent circuit model could also be justified. However, since the polarization analysis is seen as an important tool for subsequent studies, a PCM model was also used for the sensitivity analysis shown in the following. Note that Fig. 6 does not include differences of the polarization at surrounding components, and thus the difference between the cells' OCVs and the internal polarizations η differs from zero.

Influence of the welding seam resistance.—The influence of R_{wsp} on the current deviation within both systems is analyzed next. For this purpose, all R_{wsp} are successively increased by +100% for ST-left and ST-cross.

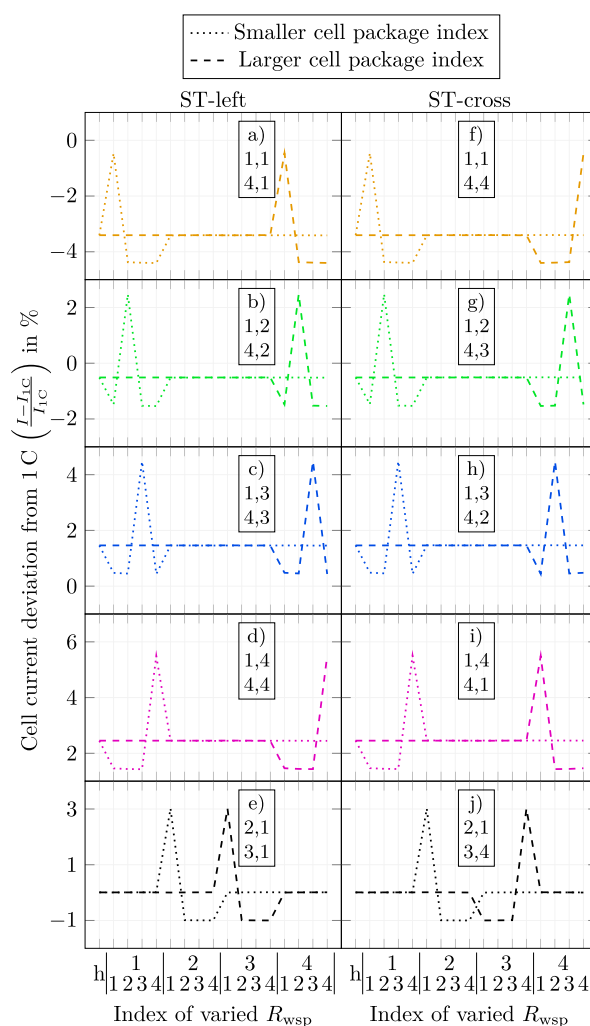


Figure 8. Influence of varying R_{wsp} on the current distribution within interconnected 4s4p systems. Each subplot illustrates the current deviation from I_{1C} for the symmetry partners of the cell package with the smaller (dotted) and larger (dashed) index at the EoD. The x-axis refers to the varied (+100%) R_{wsp} , whereas h represents the homogenous case. Consequently, the influence of the varied R_{wsp} on the cell of interest can be seen in the related subplot.

Figure 7 illustrates an example of the resulting current profile of the 4s4p system (ST-left) for a variation of $R_{wsp,1,1}$ as compared to the homogeneous case. Due to the increased contact resistance of $c_{1,1}$, $I_{1,1}$ decreases in the beginning. At the same time, $I_{1,2}$, $I_{1,3}$, and $I_{1,4}$ have to increase so that cell package I can still pass on the required current to the next cell package level (II). Consequently, the increased current through cells $c_{1,2}$, $c_{1,3}$, and $c_{1,4}$ at the BoD leads to a faster discharge of these cells. This in turn means that at the EoD, $c_{1,1}$ has to deliver a higher current as compared to the homogeneous case, whereas the currents through $c_{1,2}$, $c_{1,3}$, and $c_{1,4}$ decrease. This means that there is always an interplay of the current load within the cell package so that the overall applied current of $4 \cdot I_{1C}$ can be passed on to the next cell package. Hence it is examined next, if a variation of R_{wsp} only affects cells within the same cell package and therefore, whether every cell package can be analyzed independently.

Accordingly, Fig. 8 illustrates the deviations of the cell currents at the EoD (see Fig. 7) as compared to the applied I_{1C} current for a variation of R_{wsp} . On the left side of Fig. 8, every subplot illustrates the influence of R_{wsp} on the current deviation of the symmetry

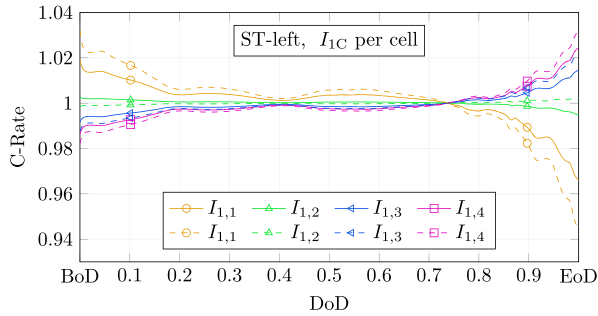


Figure 9. Influence of the variation of $R_{p,2}$ (dashed lines) on the current distribution within cell package I as compared to the homogeneous case (solid lines). The result is independent of the ST.

partners for ST-left. Consequently, the influence of $R_{wsp,1,1}$ on the currents of cell package I can be investigated by comparing the deviation of $I_{1,1}$, $I_{1,2}$, $I_{1,3}$, and $I_{1,4}$ in the subplots (a), (b), (c), and (d) (dotted lines) above index 1,1. In contrast, if a variation of $R_{wsp,1,1}$ would affect cell currents of cell packages II, III, or IV, at least one cell current of $I_{2,1}$, $I_{3,1}$, $I_{4,1}$, $I_{4,2}$, $I_{4,3}$, or $I_{4,4}$ would deviate from the homogeneous case (index h) under variation of $R_{wsp,1,1}$ (index 1,1) in Fig. 8. As this is not the case, it can be stated that a variation of $R_{wsp,1,1}$ only affects cell currents within cell package I. If one continues to analyze the effects of the variations in other R_{wsp} (index 1,2 – 4,4), this statement by cell package I can be extended to the entire system. Accordingly, it can generally be stated that an increased contact resistance only affects the cell package in which the increased contact resistance occurs. Thus, each cell package can be evaluated in a decoupled manner. The reason why a variation within a cell package has no influence on the surrounding cell packages is the presence of cross-connectors between the cell packages. Consequently, cross-connectors can be seen as balancing elements inside the system.

Due to the finding that cell packages can be analyzed individually, the position of an increased R_{wsp} within the cell package is investigated further. Hence, a variation of $R_{wsp,1,1}$, $R_{wsp,1,2}$, $R_{wsp,1,3}$, or $R_{wsp,1,4}$ leads to a maximum increase at the EoD of the currents $I_{1,1}$, $I_{1,2}$, $I_{1,3}$ or $I_{1,4}$, of 2.94%, 2.98%, 3.01%, or 3.04% as compared to the homogeneous case. Referring to the symmetry partners shown in Fig. 5, the same deviations occur for a variation of R_{wsp} within cell package IV. Within cell packages II and III, a deviation of 3.01% as compared to the homogeneous case remains the same for every varied R_{wsp} , as indicated by the subplots (e) and (j) in Fig. 8. The maximum difference between the deviations of all investigated cases can be calculated to 0.1%. Consequently, the influence of the position of an increased R_{wsp} has no significant impact on the rate of current increase for the analyzed system. The reason for this is that the ratio between R_{wsp} to the resistance of R_m and R_p is dominated by the welding seam resistances. An increase of R_{wsp} reinforces this effect, which is why the named resistances are even less important.

Additionally, the impact of R_n , R_p , R_m , and R_{conn} on the maximum cell current load can be examined by evaluating the deviation at the EoD as compared to the applied I_{1C} current rate. Thus, $I_{1,1}$, $I_{1,2}$, $I_{1,3}$, and $I_{1,4}$ deviate at the EoD from the applied I_{1C} current in the homogeneous case by -3.41% , -0.51% , 1.46% , and 2.45% , and under variation of the corresponding R_{wsp} by -0.46% , 2.48% , 4.48% , and 5.50% (see Fig. 8). Therefore, it can be determined that in both cases, the maximum cell current load increases with increasing distance to the ST for cell package I. This can in turn be explained by the fact that an increased distance from the ST corresponds to an increased R_{PR} , which leads to a lower current load during the BoD and an increased current load during the EoD (see also Fig. 7). As described above, an increase of R_{wsp} reinforces this effect. Therefore, it can be summarized that the position of an increased R_{wsp} has no impact on the rate of current increase within the cell package, but on the maximum current deviation at the EoD.

Varying R_{wsp} within a 4s4p ST-cross system leads to the results in Figs. 8f–8j. Compared to the results of ST-left, only the symmetry partners change according to Fig. 5b for ST-cross. The aforementioned conclusions apply similarly for the cross-connected system. That also holds true for the influence of the position and the rate of current increase that corresponds to the variation of R_{wsp} .

Furthermore, only a negligible influence of a variation of R_{wsp} on the extractable energy content can be observed, as the difference between the maximum and the minimum extractable energy only calculates to 0.01 Wh. This in turn means that an increased R_{wsp} by +100% could not be detected by the measurable extractable energy content at the system terminals.

Influence of the cross-connector resistance.—In addition to the influence of R_{wsp} , the influence of increased R_m on the current distribution is investigated next. For this reason, R_m were increased individually by +100% for both system configurations. Table IV evaluates the maximum current deviation of I_m as compared to the homogeneous case under variation of R_m . Therefore, it can be seen that $R_{m,1,2}$ and $R_{m,3,2}$ show the highest current deviation of $\Delta I_{max} = 0.024\%$. This current is distributed to the subsequent cell package differently than in the homogeneous case. Moreover, in the worst case, ΔI_{max} is passed on to only a single cell of the next cell package over the entire I_{1C} discharge. Compared to I_{1C} , an additional deviation of ΔI_{max} corresponds to a current of 0.024% of the cells' current. Such a deviation is therefore classified as not significant. Furthermore, the extractable energy content under a variation of R_m equals the value of the homogeneous case. Accordingly, it can be said that an increase of R_m by +100% has no significant influence on either the current distribution or the extractable energy content of the analyzed system.

Taking into account the respective symmetry partner, Table IV and the statements made apply equivalently to ST-cross.

Influence of the string connector resistance.—After investigating the influence of R_{wsp} and R_m , the influence of varying string connectors is examined next. Therefore, $R_{p,2}$, $R_{p,3}$, and $R_{p,4}$ of cell package I are successively increased by +100% for both systems. A variation of $R_{n,2}$, $R_{n,3}$, and $R_{n,4}$ is omitted, due to symmetry effects to cell package I.

Figure 9 illustrates the current distribution within cell package I for a variation of $R_{p,2}$ in a system with ST-left. Compared to the homogeneous case, $I_{1,1}$ is increased by 1.3% at the BoD whereas $I_{1,2}$, $I_{1,3}$, and $I_{1,4}$ are decreased by 0.5%, 0.4% and 0.4%. The reason for this deviation is that the string connectors can be seen as segmenting elements of the system. The segmenting in turn leads to increased R_{PR} for all strings, whose position in the current path is behind the varied resistance. Consequently, strings with higher R_{PR} lead to lower string currents at the BoD, and thus $I_{1,2}$, $I_{1,3}$, and $I_{1,4}$ are decreased during the BoD and only $I_{1,1}$ is increased. Consequently, if $R_{p,2}$ is increased, cell package I divides into two segments. String 1 is located in front of the increased string connector and experiences a higher current during the BoD because of the lower path resistance. However, if $R_{p,3}$ is varied, the deviation of $I_{1,1}$ and $I_{1,2}$ is smaller, since the additional current can split up to both strings. In contrast to $R_{p,2}$ and $R_{p,3}$, $R_{p,4}$ takes a special place, as it is the last string connector. Figure 1 illustrates that $R_{p,4}$ acts as an element of the string itself rather than as a string connector. Thus, a variation of $R_{p,4}$ leads to the same findings as varying $R_{wsp,1,4}$.

Comparing the maximum current deviations occurring for a variation of R_{wsp} (see Fig. 8) to those of a variation of R_p , the influence of varying R_{wsp} seems to dominate R_p 's influence. However, taking into

Table IV. Maximum current deviation of I_m as compared to the homogeneous case under variation of R_m by +100%. The entries marked with * have a maximum deviation of less than $3 \cdot 10^{-6}\%$ and were therefore set to zero.

| | | | | | |
|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| $R_{m,1,1}$ | 0.016% | $R_{m,1,2}$ | 0.024% | $R_{m,1,3}$ | 0.011% |
| $R_{m,2,1}$ | 0%* | $R_{m,2,2}$ | 0%* | $R_{m,2,3}$ | 0%* |
| $R_{m,3,1}$ | 0.016% | $R_{m,3,2}$ | 0.024% | $R_{m,3,3}$ | 0.011% |

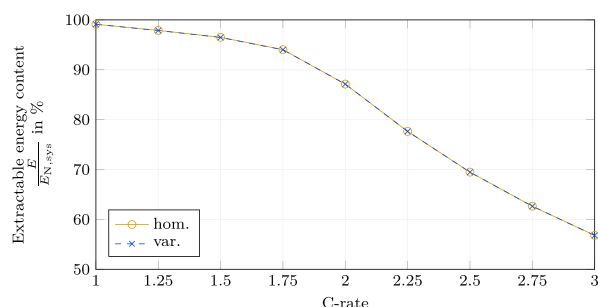


Figure 10. Extractable energy content of the analyzed 4s4p system for different C-rates. Solid lines show the amount in the homogeneous case, dashed lines refer to an increase of $R_{p,2}$ by +100%.

account that there is a factor of 4 between the increased values of R_p and R_{wsp} and only a factor of 1.7 between the maximum deviations at the EoD, it can be determined that the influence of R_p dominates the influence of R_{wsp} on the current distribution within the system. The same applies for R_m , since, as shown above, the influence of a variation of R_m is negligible. Consequently, it can be stated that attention has to be paid to the string connectors when assembling such a system.

The maximum deviation of the extractable energy from the homogeneous case calculates to 0.02 Wh for a variation of R_p . Thus, even an increased string connector resistance cannot be detected by means of the measurable extractable energy content. This in turn means that none of the investigated cases can be detected due to measurable quantities at the STs. The almost constant extractable energy is thus achieved by a higher load on individual system components (see deviations in Fig. 9). The impact of this effect on the durability of the components and thus of the investigated system therefore needs to be investigated in further studies.

Rate capability and energy efficiency of the system.—Previous sections have shown that the influences of varying R_{wsp} , R_m , and R_p on the current deviation and the extractable energy content of the system is negligible for a 1 C constant-current discharge. Therefore, the influence of various C-rates is investigated to demonstrate both the rate capability and the influence of varying contact resistances on the extractable energy content of the system. For this purpose, various C-rates (1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75, and 3) were applied to a 4s4p system connected on the left (ST-left). Additionally, a variation of $R_{p,2}$ by +100% was accomplished to examine whether the extractable energy content differs significantly from the homogeneous case. As it is assumed that the analysis of the extractable energy content is more meaningful for the rate capability of the system than the maximum current deviation at a specific point in time, the following analysis focuses on the extractable energy content. Since the previous sections have shown that the variations of R_{wsp} and R_m have a minor influence compared to R_p , an additional analysis of the variation of R_{wsp} and R_m is omitted here. Furthermore, an additional analysis of ST-cross was not conducted due to the symmetry effects shown in Fig. 5.

Figure 10 illustrates the extractable energy content for the homogeneous case (solid line) and for a variation of $R_{p,2}$ (dashed line) for the C-rates named above. Comparing the homogeneous and

varied cases, significant deviation of the extractable energy content cannot be depicted, since the maximum deviation calculates to 0.03%. Furthermore, the rate capability of the extractable energy content can be divided into two branches. The first one is represented by the range of 1 C to 1.75 C. In this domain, the extractable energy content decreases from 99.1% (1 C) to 94.5% (1.75 C) for both cases, which equals a mean decrease of 1.53% per increase of C-rate by 0.25 C. Within the second branch, the mean gradient of energy content per increase of the C-rate by 0.25 increases to 7.54% in the remaining range between 1.75 C and 3 C. This results in an extractable energy content of 56.8% for an applied 3 C-rate.

Consequently, the analysis clearly shows the trend of a decreasing rate capability of the extractable energy content with increasing C-rates. Furthermore, the findings show that an increased contact resistance leads to a more uneven current distribution, but that the extractable energy content remains the same. This leads to the assumption that the almost constant energy output is achieved by higher loads on individual system components, which is why the longevity has to be investigated further. In addition, for future studies the cell parametrization can be further specified in subsequent steps, as shown by Mao et al.³¹ and Rheinfeld et al.³² These extensions would take into account additional limitations of electrode kinetics, and thus increase the accuracy of the p2D model in the event of even higher C-rates, especially higher than 3 C. Table V summarizes the results of the investigated cases.

Conclusions

In this study, the structure of the ELM which describes battery cells connected in serial and in parallel as described in Ref. 13 is extended to include flexible STs and cross-connectors. Based on this extension, the influence of ST-left and ST-cross, as well as the influence of the welding seam resistance, the cross-connector resistance and the string connector resistance on the current distribution within a 4s4p system including cross connectors are examined. Finally, the rate capability and the energy efficiency of the systems are investigated for different C-rates.

If cross-connectors are implemented in the system, the choice of the ST is negligible. Moreover, depending on the choice of the ST, symmetries can be found within the analyzed system. Thus, ST-side leads to axis symmetry to the middle axis of the system, whereas ST-cross leads to point symmetry to the system's center point. For the homogeneous case, the maximum current deviations within the analyzed system could be found at the BoD and at the EoD with a maximum deviation of 1.9% and 2.4%, respectively. With increasing distance to the ST, the current deviation decreases at the BoD, but increases at the EoD. These deviations occur in cell packages I and IV, whereas the deviation within cell packages II and III is nearly zero and therefore negligible.

Furthermore, an increased welding seam resistance by 100% alters the current distribution of all cells in the respective cell package, but does not affect other cell packages within the system. This is due to the presence of cross-connectors, which is why cross-connectors can be seen as balancing elements. Additionally, an increase of a cross-connector resistance by 100% has no significant influence on the current distribution within the system. If the maximum deviations of the cell packages are compared with one

Table V. Summary of the investigated cases.

| Investigation | Initial Value | Variation | Critical Component | Result |
|---------------|------------------|-------------|--------------------|---|
| ST | — | left, cross | cross-connectors | both $\Delta I_{\max} = +2.40\%$ axis and point symmetry |
| R_{wsp} | 62.5 $\mu\Omega$ | +100% | $R_{wsp,1,4}$ | $\Delta I_{\max} = +5.50\%$ |
| R_m | 15.4 $\mu\Omega$ | +100% | $R_{m,1,2}$ | $\Delta I_{\max} = +0.02\%$ |
| R_p | 15.4 $\mu\Omega$ | +100% | $R_{p,2}$ | $\Delta I_{\max} = +3.20\%$ |
| i_{app} | 1 C per cell | C-rate | | $\Delta E_{\max} = -43.2\%$ (3 C) |

another, a variation of a welding seam resistance on one of the enclosed cell packages II and III shows the greatest influence.

Moreover, the variation of the string connector resistances by 100% showed that the influence of the string connectors on the current distribution dominates the influence of the welding seam resistance. Thus, particular attention should be paid to the assembling process. Additionally, the investigation showed that string connectors can be seen as segmenting elements of the system.

The extractable energy content of the investigated system remained almost the same for all examined cases performed with a constant current discharge of 1 C. This in turn means that the measurable energy content cannot be used as an indicator for inhomogeneous welding seam resistances, cross-connector resistances, or string connector resistances within the system.

Finally, the investigation of the rate capability of the system showed that the extractable energy content decreases non-linearly with the C-rate. Furthermore, the extractable energy content under a variation of a string connector resistance remained almost the same as compared to the homogeneous case. This in turn means that the nearly constant output is achieved by higher load on individual system components, and thus the long-term durability has to be investigated further.

Future studies should therefore verify these results using measurement data. In particular, the heat input into the cells resulting from increased resistances as well as temperature gradients in general should be analyzed. Further extensions of the model could take into account additional limitations of electrode kinetics to improve the model's high current behavior. Furthermore, the influence of inhomogeneous current distribution on the aging behavior of parallel-connected cells should also be investigated.

Acknowledgments

The results presented were achieved in association with an INI. TUM project, funded by the AUDI AG. Additionally, this work has

received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the grant 'Electric Vehicle Enhanced Range, Lifetime And Safety Through INGenious battery management' [EVERLASTING-713771].

Appendix. Model Characteristics

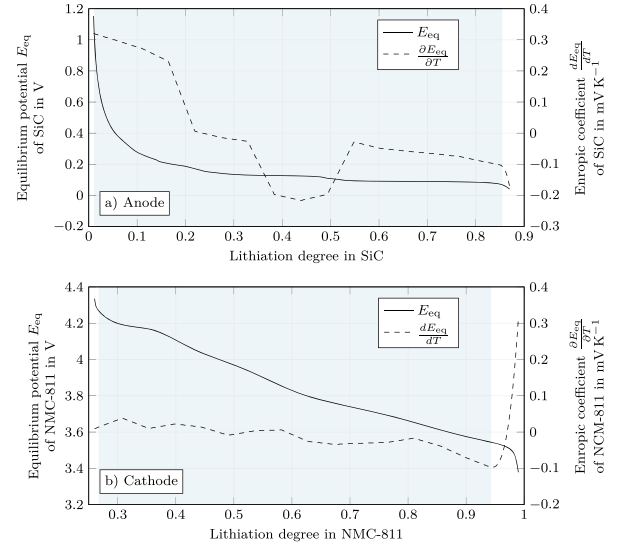


Figure A.1. Characteristics of the investigated cell. (a) and (b) illustrate the E_{eq} and entropic coefficient $\frac{dE_{eq}}{dT}$ of anode and cathode. The highlighted areas correspond to the usable voltage window.

Table A-I. Equations for the single p2D model.

| | Electrochemical-thermal model (single p2D) |
|---------------------------------|---|
| Mass balance ^I | $c_l \frac{\partial c_l(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_l^{eff} \frac{\partial c_l(x,t)}{\partial x} + \frac{j_l(x,t)(1-t_+^0)}{F} \right)$ |
| Potentials ^I | $c_s \frac{\partial c_s(x,t,r)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial c_s(x,t,r)}{\partial r} \right)$ $\frac{\partial \Phi_l(x,t)}{\partial x} = -\frac{j_l(x,t)}{n_l^{eff}} + \frac{2RT}{F} (1-t_+^0) \left(1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_l(x,t)} \right) \frac{\partial \ln c_l(x,t)}{\partial x}$ $\frac{\partial \Phi_s(x,t)}{\partial x} = -\frac{i_{c_1}(t) - i_l(x,t)}{c_s} \quad \text{with} \quad i_{c_1}(t) = i_s(x,t) + i_l(x,t) \quad \forall x, t$ $\frac{\partial \eta(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial i_s(x,t)}{\partial x} = 0 \quad \text{with} \quad \frac{\partial i_s(x,t)}{\partial x} = -\frac{3\varepsilon_s}{\rho} F j_n(x,t)$ |
| Charge balance ^I | $j_n(x,t) = \frac{i_0(x,t)}{F} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta(x,t)}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta(x,t)}{RT}\right) \right]$ |
| Electrode Kinetics ^I | $\eta(x,t) = \Phi_s(x,t) - \Phi_l(x,t) - E_{eq}(x,t) - j_n(x,t) F R_f$ $i_0(x,t) = F k (c_{s,max} - c_{ss}(x,t))^{\alpha_c} (c_{ss}(x,t))^{\alpha_a} (c_l(x,t))^{\alpha_a}$ |
| Temperature ^{I,II} | $m c_p \frac{\partial T}{\partial t} = A \cdot q_{p2D} + Q_{IH} - Q_{conv} - Q_{rad}$ |
| Heat sources | $q_r = \frac{3\varepsilon_s F}{\rho} \int_{x^*} j_n \cdot \eta \, dx$ $q_{rev} = \frac{3\varepsilon_s F}{\rho} \int_{x^*} j_n \cdot \frac{\partial E_{eq}}{\partial T} \cdot T \, dx$ $q_l = \int_{x=0}^{L_{neg}+L_{sep}+L_{pos}} i_l \cdot \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} \, dx$ $q_s = \int_{x^*} i_s \cdot \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} \, dx$ $q_{p2D} = q_r + q_{rev} + q_l + q_s$ $Q_{IH} = i_{c_1}^2 \cdot R_{IH}$ $Q_{conv} = \alpha_{conv} A_{surf} (T - T_{\infty})$ $Q_{rad} = \varepsilon_{rad} \sigma_B A_{surf} (T^4 - T_{\infty}^4)$ |

^I Ref. 33 ^{II} Ref. 34 $x^* = x \in [0, L_{neg}] \wedge [L_{neg} + L_{sep}, L_{neg} + L_{sep} + L_{pos}]$.

Table A-II. Parameterization of the single p2D model with NMC-811/SiC electrodes.

| Geometry | | Silicon-graphite (SiC) | Separator | Nickel-rich NMC-811 |
|--|--------------------|--|-----------------------------|--|
| Thickness L | | 86.7 μm^{m} | 12 μm^{m} | 66.2 μm^{m} |
| Particle radius r_p | | 6.1 $\mu\text{m}^{\text{m,D50}}$ | | 3.8 $\mu\text{m}^{\text{m,D50}}$ |
| Active material fraction ε_s | | 69.4% ^e | | 74.5% ^e |
| Inactive fraction $\varepsilon_{s,\text{na}}$ | | 9% ^{e,*} | | 8.4% ^{e,*} |
| Porosity ε_l | | 21.6% ^m | 45% ^e | 17.1% ^m |
| Bruggeman coefficient $\beta^{\text{V II,**}}$ | | 1.5 | 1.5 | 1.85 ^e |
| Thermodynamics | | | | |
| Equilibrium potential E_{eq} | | see Fig. A-1a ^m | | see Fig. A-1b ^m |
| Entropic coefficient $\frac{\partial E_{\text{eq}}}{\partial T}$ | | see Fig. A-1a ^m | | see Fig. A-1b ^m |
| Stoichiometry | 100% SoC 0% SoC | 0.852 0.002 | | 0.222 0.942 |
| Max. theoretical loading b_g | | 415 mAh g ^{-1 I} | | 275.5 mAh g ^{-1 II} |
| Density ρ | | 2.24 g cm ^{-3 I} | | 4.87 g cm ^{-3 II} |
| Concentration $c_{s,\text{max}}$ | | 34684 mol m ^{-3 e} | | 50060 mol m ^{-3 e} |
| Transport | | | | |
| Solid diffusivity D_s *** | | $5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1 \text{e,V}}$ | | $5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1 \text{IV,VI}}$ |
| Specific activation $\frac{E_{a,D_s}}{R}$ *** | | 1200 K ^e | | 1200 K ^e |
| Solid conductivity σ_s | | 100 S m ^{-1 IV} | | 0.17 S m ^{-1 e,IV} |
| Film resistance R_f | | 0.0035 $\Omega \text{ m}^2 \text{ III}$ | | 0 $\Omega \text{ m}^2 \text{ e}$ |
| Kinetics | | | | |
| Reaction rate constant k *** | | $3 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1 \text{e}}$ | | $1 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1 \text{e}}$ |
| Specific activation $\frac{E_{a,k}}{R}$ *** | | 3600 K ^e | | 3600 K ^e |
| Transfer coefficient $\alpha_{a/c}$ | | 0.5 ^e | | 0.5 ^e |

m = measured e = estimated * PVDF binder/Carbon black (Refs. 35, 36).

^I Ref. 37. ^{II} Ref. 38 ^{III} Ref. 31 ^{IV} Ref. 39 ^V Ref. 40 ^{VI} Ref. 41 ^{VII} Ref. 42.

** Effective transport correction according to Bruggeman (Ref. 42): $\Psi_{\text{eff}} = \varepsilon^\beta \cdot \Psi_0$.

*** Arrhenius law (Ref. 43): $i(T) = i \cdot \exp\left(\frac{E_{a,i}(T-298[\text{K}])}{R \cdot T \cdot 298[\text{K}]}\right)$ with $i \in k \wedge D_s$.

Table A-III. Nomenclature

| Greek symbols | | |
|----------------------------|--|--|
| Symbol | Unit | Description |
| α | | Transfer coefficient |
| α_{conv} | $\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ | Heat transfer coefficient |
| β | | Bruggeman coefficient |
| ε | | Volume fraction |
| ε_{rad} | | Radiation emission coefficient |
| η | V | Overpotential |
| κ | S m^{-1} | Ionic conductivity |
| ρ | kg m^{-3} | Mass density |
| σ | S m^{-1} | Electrical conductivity |
| σ_B | $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ | Stefan-Boltzmann constant |
| ϕ | V | External cell potential between cell terminals |
| Φ | V | Internal electrical potential |
| Latin symbols | | |
| Symbol | Unit | Description |
| a | m^{-1} | Specific surface |
| A | m^2 | Surface area |
| A | | Anode (domain) |
| c | mol m^{-3} | Concentration of lithium cations (Li^+) |
| $c_{s,\text{max}}$ | mol m^{-3} | Maximum theoretical concentration of Li^+ |
| c_i | | Cell under consideration |
| c_p | $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ | Heat capacity |
| C | | Cathode (domain) |
| D | $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ | Diffusion coefficient |
| E_{eq} | V | Equilibrium potential vs Li/ Li^+ |
| E_{hom} | Wh | Extractable system energy content for the homogeneous case |

Table A-III. (Continued).

| Latin symbols | | |
|---------------|---|---|
| $E_{N,cell}$ | Wh | Nominal cell energy content |
| $E_{N,sys}$ | Wh | Nominal system energy content |
| E_{sys} | Wh | Extractable system energy content |
| f_{\pm} | | Mean molar activity coefficient of electrolyte |
| F | 96 485 A s mol ⁻¹ | Faraday's constant |
| i | A m ⁻² | Current density |
| I_i | A | Current through single cell |
| I_{app} | A | Current applied to the system |
| I_{1C} | A | Current applied to the cell equals 1 C |
| I_{3C} | A | Current applied to the cell equals 3 C |
| I_m | A | Current through cross-connector |
| i_0 | A m ⁻² | Exchange current density |
| j_n | mol m ⁻² s ⁻¹ | Pore-wall flux |
| k | m s ⁻¹ | Reaction rate constant |
| k_i | | Current node (Kirchhoff) |
| l_{ws} | m | Length of welding seam |
| L | m | Thickness |
| m | kg | Mass of the jelly roll |
| m_i | | Mesh (Kirchhoff) |
| N_{GCP} | | Number of group current paths |
| r | m | Radial coordinate in active particles of p2D model |
| r_p | m | Particle radius |
| R | 8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹ | Gas constant |
| R_{IH} | Ωm^2 | Internal heat resistance |
| R_p | m | Particle radius |
| R_{conn} | Ω | Resistance of the serial connection within a string |
| R_f | Ω | Film resistance |
| R_i | Ω | Internal Resistance |
| R_m | Ω | Cross-connector resistance |
| R_n | Ω | String connector resistance (negative tab) |
| R_p | Ω | String connector resistance (positive tab) |
| R_{PR} | Ω | Path resistance |
| R_{wsn} | Ω | Welding seam resistance (negative tab) |
| R_{wsp} | Ω | Welding seam resistance (positive tab) |
| S | | Separator (domain) |
| ST | | System terminal |
| SF | | Scaling factor |
| q | W m ⁻² | Heat generation rate per area |
| Q | W | Heat generation rate |
| Q_{IH} | W | Internal heat |
| t | s | Time |
| T | K | Temperature |
| t_0^+ | | Transport number of Li ⁺ |
| x | | x-coordinate in p2D model |
| X | | Number of cells connected in serial |
| Y | | Number of cells connected in parallel |
| Indices | | |
| Symbol | | Description |
| a | | Anodic reaction (oxidation) |
| c | | Cathodic reaction (reduction) |
| conv | | Heat convection |
| eff | | Transport corrected (Bruggeman correlation) |
| l | | Liquid phase (i.e. electrolyte) |
| neg | | Negative electrode |
| pos | | Positive electrode |
| rad | | Heat radiation |
| r | | Reaction heat |
| rev | | Reversible heat |
| s | | Solid phase (i.e. active particle) |
| sep | | Separator |
| ss | | Active particle surface in solid phase |
| surf | | Surface |

ORCID

Markus Schindler <https://orcid.org/0000-0002-3784-6339>Axel Durdel <https://orcid.org/0000-0002-0479-5491>Johannes Sturm <https://orcid.org/0000-0001-8876-9989>Philipp Jocher <https://orcid.org/0000-0003-1335-8434>Andreas Jossen <https://orcid.org/0000-0003-0964-1405>

References

- L. Noel, G. Zarazua de Rubens, B. K. Sovacool, and J. Kester, "Fear and loathing of electric vehicles: the reactionary rhetoric of range anxiety." *Energy Research & Social Science*, **48**, 96 (2019).
- M. J. Brand, M. H. Hofmann, M. Steinhardt, S. F. Schuster, and A. Jossen, "Current distribution within parallel-connected battery cells." *Journal of Power Sources*, **334**, 202 (2016).
- M. H. Hofmann, K. Czyrka, M. J. Brand, M. Steinhardt, A. Noel, F. B. Spingler, and A. Jossen, "Dynamics of current distribution within battery cells connected in parallel." *Journal of Energy Storage*, **20**, 120 (2018).
- Y. Merla, B. Wu, V. Yufit, R. F. Martinez-Botas, and G. J. Offer, "An easy-to-parametrize physics-informed battery model and its application towards lithium-ion battery cell design, diagnosis, and degradation." *Journal of Power Sources*, **384**, 66 (2018).
- R. E. Gerver and J. P. Meyers, "Three-dimensional modeling of electrochemical performance and heat generation of lithium-ion batteries in tabbed planar configurations." *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A835 (2011).
- K. Rumpf, M. Naumann, and A. Jossen, "Experimental investigation of parametric cell-to-cell variation and correlation based on 1100 commercial lithium-ion cells." *Journal of Energy Storage*, **14**, 224 (2017).
- F. An, J. Huang, C. Wang, Z. Li, J. Zhang, S. Wang, and P. Li, "Cell sorting for parallel lithium-ion battery systems: evaluation based on an electric circuit model." *Journal of Energy Storage*, **6**, 195 (2016).
- M.-S. Wu, C.-Y. Lin, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan, and C. R. Yang, "Numerical simulation for the discharge behaviors of batteries in series and/or parallel-connected battery pack." *Electrochimica Acta*, **52**, 1349 (2006).
- M. Baumann, L. Wildfeuer, S. Rohr, and M. Lienkamp, "Parameter variations within Li-Ion battery packs—theoretical investigations and experimental quantification." *Journal of Energy Storage*, **18**, 295 (2018).
- S. Miyatake, Y. Susuki, T. Hikihara, S. Itoh, and K. Tanaka, "Discharge characteristics of multicell lithium-ion battery with nonuniform cells." *Journal of Power Sources*, **241**, 736 (2013).
- B. Wu, V. Yufit, M. Marinescu, G. J. Offer, R. F. Martinez-Botas, and N. P. Brandon, "Coupled thermal-electrochemical modelling of uneven heat generation in lithium-ion battery packs." *Journal of Power Sources*, **243**, 544 (2013).
- A. Fill, S. Koch, A. Pott, and K.-P. Birke, "Current distribution of parallel-connected cells in dependence of cell resistance, capacity and number of parallel cells." *Journal of Power Sources*, **407**, 147 (2018).
- K. Rumpf, A. Rheinfeld, M. Schindler, J. Keil, T. Schua, and A. Jossen, "Influence of cell-to-cell variations on the inhomogeneity of lithium-ion battery modules." *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A2587 11 (2018).
- N. Yang, X. Zhang, B. Shang, and G. Li, "Unbalanced discharging and aging due to temperature differences among the cells in a lithium-ion battery pack with parallel combination." *Journal of Power Sources*, **306**, 733 (2016).
- S. Kamalishroudi, J. Huang, L. Zhe, and J. Zhang, "Study of temperature difference and current distribution in parallel-connected cells at low temperature." *International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering*, **8**, 1596 (2014).
- M. Guo and R. E. White, "Thermal model for lithium ion battery pack with mixed parallel and series configuration." *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A1166 (2011).
- Y. Zhang, J. Zheng, S. Lin, F. Bai, W. H. Tanveer, S. Cha, X. Wu, and W. Feng, "Nonuniform current distribution within parallel-connected batteries." *International Journal of Energy Research*, **42**, 2835 (2018).
- L. Wang, Y. Cheng, and X. Zhao, "Influence of connecting plate resistance upon LiFePO₄ battery performance." *Applied Energy*, **147**, 353 (2015).
- T. Grün, K. Stella, and O. Wollersheim, "Influence of circuit design on load distribution and performance of parallel-connected Lithium ion cells for photovoltaic home storage systems." *Journal of Energy Storage*, **17**, 367 (2018).
- N. Ganesan, S. Basu, K. S. Hariharan, S. M. Kolake, T. Song, T. Yeo, D. K. Sohn, and S. Doo, "Physics based modeling of a series parallel battery pack for asymmetry analysis, predictive control and life extension." *Journal of Power Sources*, **322**, 57 (2016).
- R. Spurrett, C. Thwaite, A. Holland, D. Lizius, and G. Dudley, "Modeling of highly-parallel lithium-ion batteries." *EDS*, **6**, 685 (2002).
- N. Damay, C. Forgez, G. Friedrich, and M.-P. Bichat, "Heterogeneous behavior modeling of a LiFePO₄-graphite cell using an equivalent electrical circuit." *Journal of Energy Storage*, **12**, 167 (2017).
- J. Sturm, A. Rheinfeld, I. Zilberman, F. B. Spingler, S. Kosch, F. Frie, and A. Jossen, "Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18 650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging." *Journal of Power Sources*, **412**, 204 (2019).
- J. Sturm, S. Ludwig, J. Zwirner, C. Ramirez-Garcia, B. Heinrich, M. F. Horsche, and A. Jossen, "Suitability of physicochemical models for embedded systems regarding a nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion battery." *Journal of Power Sources*, **436**, 226834 (2019).
- LG Chem, Automotive Battery (2019), www.lgchem.com.
- AUDI AG Communication, Audi e-tron - Battery and Safety (2018), <https://audi-technology-portal.de/en>.
- Jaguar Land Rover Limited, JAGUAR I-PACE: THE ART OF ELECTRIC PERFORMANCE (2018), <https://media.jaguar.com/2018/jaguar-i-pace-art-electric-performance>.
- M. Wienkötter, The Battery: Sophisticated Thermal Management, 800-volt System Voltage (2019), <https://newsroom.porsche.com/en/products/taycan/battery-18557.html>.
- P. A. Schmidt, P. Schmitz, and M. F. Zaeh, "Laser beam welding of electrical contacts for the application in stationary energy storage devices." *Journal of Laser Applications*, **28**, 022423 (2016).
- A. Nyman, T. G. Zavalis, R. Elger, M. Behm, and G. Lindbergh, "A new methodology for evaluating the high-power behavior of a li-ion battery cell." *ECS Transactions*, **25**(36), 253 (2010).
- J. Mao, W. Tiedemann, and J. Newman, "Simulation of temperature rise in Li-ion cells at very high currents." *Journal of Power Sources*, **271**, 444 (2014).
- A. Rheinfeld, J. Sturm, A. Noel, J. Wilhelm, A. Kriston, A. Pfrang, and A. Jossen, "Quasi-isothermal external short circuit tests applied to lithium-ion cells: part ii. modeling and simulation." *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A151 (2019).
- M. Doyle, "Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell." *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1526 (1993).
- D. Bernardi, "A general energy balance for battery systems." *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 5 (1985).
- C. M. Long, M. A. Nascarella, and P. A. Valberg, "Carbon black vs black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions." *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, **181**, 271 (2013).
- G. Liu, H. Zheng, A. S. Simens, A. M. Minor, X. Song, and V. S. Battaglia, "Optimization of acetylene black conductive additive and pvdf composition for high-power rechargeable lithium-ion cells." *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A1129 (2007).
- R. Dash and S. Pannala, "Theoretical limits of energy density in silicon-carbon composite anode based lithium ion batteries." *Sci. Rep.*, 274496 (2016).
- R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, and H. A. Gasteiger, "Oxygen release and its effect on the cycling stability of LiNi_xMn_yCo_zO₂ (NMC) cathode materials for li-ion batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A1361 (2017).
- H.-J. Noh, S. Yoon, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, "Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni_xMn_yCo_zO₂ (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources*, **233**, 121 (2013).
- M. Doyle and Y. Fuentes, "Computer simulations of a lithium-ion polymer battery and implications for higher capacity next-generation battery designs." *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A706 (2003).
- D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S. F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, and B. Staszny, "Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective." *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 6709 (2015).
- D. A. G. Bruggeman, "Calculation of different physical constants in heterogenous substances." *Ann. Phys.*, **416**, 636 (1935).
- S. Arrhenius, "About the inversion rate of sucrose caused by acids." *Z. Phys. Chem.*, **4U**, 226 (1889).

8 Optimierung des Alterungsverhaltens von parallel verschalteten Lithium-Ionen-Zellen

Die identifizierten Zellvariationen aus Kapitel 5 und die Ergebnisse zum Alterungsverhalten der Einzelzellen aus Kapitel 6 sind die Grundlage für die nachfolgenden Untersuchungen zum Alterungsverhalten parallel verschalteter Zellen. Da ein Modul stets durch die Zelle mit der niedrigsten Leistungsfähigkeit limitiert wird, soll in diesem Kapitel untersucht werden, welche Einflüsse das Betriebsprofil und initiale Zellvariationen auf die langfristige Entwicklung der zellindividuellen Alterungsraten und die langfristigen Zellvariationen haben. Dazu wird das von Jocher et al. [227] entwickelte Messverfahren angewendet, um die genannten Einflüsse losgelöst von zusätzlichen Faktoren wie dem Schaltungsdesign oder der Wahl des Anschlusspunktes untersuchen zu können.

Das Alterungsverhalten parallel verschalteter Zellen wird anhand elf unterschiedlicher Studien unter Berücksichtigung initialer Zellvariationen untersucht. Dabei wird zunächst für parallel verschaltete Zellen ohne initiale Zellvariationen geprüft, ob eine verlängerte CV-Phase oder eine verringerte obere Spannungsgrenze gegenüber einem Referenzprofil zu einer geringeren Alterungsrate und zu geringeren langfristigen Zellvariationen führen. In den weiteren Studien wird zudem analysiert, ob der Einfluss initialer Zellvariationen von Kapazität oder Widerstand auf das Alterungsverhalten und die langfristigen Zellvariationen parallel verschalteter Zellen gegenüber dem Referenzprofil vernachlässigt werden kann, sofern die obere Spannungsgrenze durch das Betriebsprofil eingeschränkt wurde.

Die SOH-Verläufe der Studien mit verlängerter CV-Phase zeigen im Vergleich zur Referenzmessung parallel verschalteter Zellen und der entsprechenden Einzelzellalterung zunächst bis ca. 150 EFC ein nahezu identisches Alterungsverhalten. Danach zeigt sich bei verlängerter CV-Phase eine geringere Alterungsrate bis ca. 400 EFC. Am Ende des Alterungsexperiments beginnt der SOH schließlich nicht-linear abzunehmen. Die zunehmende Intensität der Alterung kann durch einen Anstieg der Länge der CV-Phase und die damit verbundene Verweildauer bei hohen SOC mit zunehmender Dauer des Alterungsexperiments begründet werden. Aus den Ergebnissen wird daher geschlossen, dass eine verlängerte CV-Phase auch bei parallel verschalteten Zellen einen positiven Einfluss auf das Alterungsverhalten haben kann, sofern die Länge der CV-Phase zeitlich begrenzt wird.

Für die Studien mit reduzierter oberer Spannungsgrenze zeigen die SOH-Verläufe im Vergleich zur Referenzmessung parallel verschalteter Zellen und der entsprechenden Einzelzellalterung bereits ab ca. 25 EFC eine geringe Abnahme des SOH. Folglich liegt der SOH am Ende des Alterungsexperiments für parallel verschaltete Zellen bei reduzierter oberer Spannungsgrenze deutlich oberhalb der Referenzmessung parallel verschalteter Zellen (mind. 5,8 % SOH) und der entsprechenden Einzelzellalterung (mind. 2 % SOH). Aus diesen Ergebnissen kann daher geschlossen werden, dass eine reduzierte obere Spannungsgrenze auch bei parallel verschalteten Zellen die geringste Alterungsrate hervorruft und somit den größten Einfluss auf das Alterungsverhalten hat.

Die SOH-Verläufe der Studie mit einer initialen Widerstandsdifferenz von einer Standardabweichung (0,3 m Ω , siehe Kapitel 5) stimmen bis ca. 100 EFC mit den SOH-Verläufen der Referenzmessung par-

alleler Zellen überein und liegen für den Rest des Alterungsexperiment oberhalb dieser, woraus eine SOH-Abweichung von 0,8 bis 1,3 % am Ende des Alterungsexperiments resultiert. Die SOH-Verläufe der Studie mit einer initialen Widerstandsdifferenz von zwei Standardabweichungen (0,6 m Ω , siehe Kapitel 5) liegen ab ca. 100 EFC unterhalb der Referenzmessung paralleler Zellen und am Ende zwischen deren Endpunkten. Die Intensität des Alterungsverhaltens verändert sich sowohl für eine initiale Abweichung von einer Standardabweichung als auch für zwei Standardabweichungen im Verlauf des Alterungsexperiments mehrmals. Da sich innerhalb der Studien keine langfristigen Abweichungen der SOH-Verläufe zwischen den Zellen entwickelten, kann dies ein Indiz dafür sein, dass sich der SOH der Zellen bei einer initialen Widerstandsdifferenz immer wieder aneinander angleicht. Für eine initiale Kapazitätsdifferenz von einer Standardabweichung (12,4 mAh, siehe Kapitel 5) stimmen die SOH-Verläufe bis ca. 150 EFC mit den SOH-Verläufen der Referenzmessung paralleler Zellen überein. Danach zeigt sich eine deutlich erhöhte Alterungsrate für eine Zelle, wobei der Alterungsverlauf der zweiten Zelle oberhalb der Referenzmessung parallel verschalteter Zellen verläuft. Insgesamt ergibt sich eine SOH-Differenz zwischen den Zellen mit einer initialen Kapazitätsdifferenz von einer Standardabweichung von 7,7 %. Dies entspricht einer Verdreifachung der SOH-Abweichung der Studie mit einer initialen Widerstandsdifferenz von zwei Standardabweichungen, welche die zweitgrößte SOH-Abweichung am Ende des Alterungsexperiments aufweist. Da mit Ausnahme der beschriebenen Abweichung einer Zelle die SOH-Verläufe für initiale Widerstands- und Kapazitätsabweichungen von einer und zwei Standardabweichungen am Ende des Alterungsexperiments entweder innerhalb der SOH-Verläufe der Referenzmessung paralleler Zellen oder oberhalb davon liegen, kann der Aufwand für ein zusätzliches initiales Zellmatching aufgrund dieser Ergebnisse, unter der Voraussetzung geringer initialer Zellvariationen, infrage gestellt werden.

Weiterhin zeigen die SOH-Verläufe der Studien mit reduzierter oberer Spannungsgrenze in Kombination mit initialer Widerstandsdifferenz oder initialer Kapazitätsdifferenz im Vergleich zur Referenzmessung parallel verschalteter Zellen und der entsprechenden Einzelzellalterung ab ca. 25 EFC eine geringere Abnahme des SOH. Am Ende des Alterungsexperiments liegt der SOH lediglich für eine Zelle der Studie mit einer initialen Kapazitätsabweichung von zwei Standardabweichungen ca. 1 % unterhalb der entsprechenden Einzelzellalterung. Für alle weiteren Zellen liegt der SOH am Ende des Alterungsexperiments sowohl oberhalb der Einzelzellalterung, als auch oberhalb der Referenzmessung parallel verschalteter Zellen. Aus den Ergebnissen dieser Studien kann daher geschlossen werden, dass eine reduzierte obere Spannungsgrenze auch bei initialen Zellvariationen einen positiven Einfluss auf das Alterungsverhalten parallel verschalteter Zellen hat. Zudem kann der Einfluss initialer Widerstands- und Kapazitätsdifferenzen bei gleichzeitig reduzierter oberer Spannungsgrenze vernachlässigt werden, da der Alterungsverlauf selbst bei initialen Abweichungen von zwei Standardabweichungen oberhalb der Referenzmessung paralleler Zellen lag.

Insgesamt geben die Ergebnisse dieser Studie den Modulherstellern Aufschluss darüber, ob der zusätzliche Aufwand für ein initiales Zellmatching vor der Modulassemblierung gerechtfertigt werden kann, da hierdurch geringere Alterungsraten oder geringere langfristige Zellvariationen zu erwarten sind. Somit beantworten die Ergebnisse dieses Kapitels abschließend die vierte Forschungsfrage.

Autorenbeitrag

Das Studiendesign wurde von Markus Schindler initiiert und zusammen mit Axel Durdel entwickelt. Philipp Jocher hat das verwendete Messprinzip entwickelt, zur Verfügung gestellt und zur initialen Anlagenkalibrierung beigetragen. Die Messreihen wurden von Markus Schindler und Axel Durdel durchge-

führt und die Ergebnisse anschließend gemeinsam interpretiert und diskutiert. Das Manuskript wurde von Markus Schindler geschrieben, wobei Axel Durdel die Grafiken beigetragen hat. Philipp Jocher und Andreas Jossen standen als Diskussionspartner zur Seite und haben das Manuskript kommentiert. Die Zusammenarbeit mit Axel Durdel in allen Phasen hat maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Analyzing the Aging Behavior of Lithium-Ion Cells Connected in Parallel Considering Varying Charging Profiles and Initial Cell-to-Cell Variations

Markus Schindler, Philipp Jocher, Axel Durdel, and Andreas Jossen

Journal of The Electrochemical Society 168 (9), 090524, 2021

Permanent weblink:

<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac2089>

Reproduced under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium, provided the original work is properly cited.



Analyzing the Aging Behavior of Lithium-Ion Cells Connected in Parallel Considering Varying Charging Profiles and Initial Cell-to-Cell Variations

Markus Schindler,^z  Philipp Jocher,^{ib}  Axel Durdel,^{ib}  and Andreas Jossen 

Institute for Electrical Energy Storage Technology, Technical University of Munich, 80333 Munich, Germany

Aging behavior and long-term cell-to-cell variations have been much more frequently investigated in single-cells than cells connected in parallel. In particular, the literature lacks a study investigating the aging behavior of cells in parallel that is based on defined cell-to-cell variations and on the results of a previous single-cell aging study. Moreover, present studies are unable to exclude the impacts of measurement systems on their final results. To counter this deficiency, a novel 4-wire measurement technique is used which does not influence the current distribution but allows both single and parallel measurements to be recorded without changing the measurement configuration. Cells in parallel generally displayed improved aging behaviors in comparison to those seen in the single-cell aging study and the positive influence of extended CV-charging was evident, as long as the CV-charging phase was limited in length. It was also observed that the exclusion of critical voltage ranges exerted the most significant influence on the aging rate and dominates the influence of initial cell-to-cell variations in the long-term. As a result, it is recommended that module manufacturers reduce the effort spent on initial cell matching strategies for cells in parallel in favor of developing cell-specific charging profiles.

© 2021 The Author(s). Published on behalf of The Electrochemical Society by IOP Publishing Limited. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium, provided the original work is properly cited. [DOI: 10.1149/1945-7111/ac2089]



Manuscript submitted June 4, 2021; revised manuscript received August 6, 2021. Published September 21, 2021.

Manufacturing tolerances often result in initial cell-to-cell variations in the capacity and the internal resistance of lithium-ion cells.^{1–12} Cell-to-cell parameter variations are found both within a production batch and between different production batches over the time span of the production process.^{1,7}

Despite the strong possibility that battery modules would contain cells from only one batch Dubarry et al.¹³ point out that every battery module is unique due to the unavoidable cell-to-cell parameter variations previously described. Presumably for this reason, researchers claim that care should be taken during the initial sorting process to build modules from cells that are as similar as possible^{14–16} although an exact quantification of how similar they should be is not given. In combination with the finding that the aging behavior of single cells varies even with the same initial parameters,^{4,17} the question arises of whether an acceptable level of variation should be defined or if initial sorting is worthwhile. For module manufacturers, the question is therefore, which initial cell-to-cell variations can be expected and tolerated as well as how initial deviations from the specified capacity or internal resistance affect the aging behavior of cells in parallel. For cells connected in serial, it has been shown that the cell with the lowest capacity is cycled the most, leading to a faster decrease in state of health SOH since each cell is charged or discharged using the same current in a series branch.^{18,19} In contrast, an inhomogeneous current distribution normally occurs between cells connected in parallel.^{7,16,20–22} Such inhomogeneous current distributions within a battery module can be caused by factors internal to the cell like by production variations in the thickness of electrodes or the weight fraction of active materials,^{23–25} or due to cell-external reasons such as differing contact resistances or connection topologies.^{3,16,20} In particular, the external factors mentioned indicate that a measurement setup may have an impact on the current distribution between cells in parallel, which in turn would affect the load profile of the individual cells.²⁶ Although it has been observed that differing load profiles usually lead to different aging behaviors of individual cells,^{7,17} however, there are contrasting opinions in the literature as to whether initial cell-to-cell variations between cells connected in parallel lead to convergent^{7,10,14,27} or divergent^{7,25} aging behaviors.

Schuster et al.¹⁰ analyzed cell-to-cell parameter variations of capacity and impedance from two sets of 954 cells from a battery electric vehicle and claimed that a continuous aging process leads to both an increase in cell-to-cell parameter variations and an uneven aging behavior of interconnected cells. In a similar vein, Baumann et al.⁷ investigated parameter variations in two aged 96s2p battery modules. After disassembling the modules, further cycling was applied to ten 1s2p cell pairs for another 400 cycles. The findings showed that the spread of cell-to-cell parameter variations increases over the lifetime of the cells and that the state of inhomogeneity of the capacities of the cells in parallel increased during aging. By comparing distinct 1s2p cell pairs, they also showed that the spread of aging behavior between parallel pairs increases during aging.

An et al.²⁷ used cell-to-cell variations of cells with a nominal capacity (C_N) of 5.3 Ah for parametrization of Monte-Carlo simulations of an equivalent circuit model containing a cell with a nominal capacity of 3.35 Ah. They concluded that the cell-specific aging rate has a major influence on the aging behavior of cells in parallel. Simulations conducted by Gogoana et al.¹⁴ showed that an initial difference in resistance of 20% would result in a decrease in lifetime of 40%. As a consequence, they suggest an internal resistance matching to reduce the SOH spread between the cells over their lifetime. Additionally, they recommended that the cells should not be charged to their maximum capacity to avoid harmful current peaks at the end of charging.¹⁴ On the other hand, Baumhöfer et al.¹² claimed that the parallel connection of cells would help to reduce the aging spread between the cells, since the aging effects are averaged, while Santhanagopalan and White²⁵ showed that reducing initial cell-to-cell variations is one of the key factors in improving the lifetime of battery packs and decreasing the rejection rate when building them. The somewhat contradictory results of these studies may possibly be due to external factors such as distortions in the current distribution caused by the measurement setup and leading to altered aging behaviors.^{26,28} Furthermore, adapted charging profiles have not been considered as possible factors leading to convergent aging behavior within cells in parallel. The literature also does not contain an aging study on cells connected in parallel which included the findings of an aging study on single cells from the same production batch. Accordingly, a coherent investigation of initial cell-to-cell variations as well as the aging behavior of both single cells and of cells connected in parallel all from the same production batch was deemed necessary.

^zE-mail: markus.ms.schindler@tum.de

Table I. Specifications of the investigated cell INR18650MJ1, manufactured by LG Chem.

| Parameter | Symbol | Specification |
|---|---------------------|-----------------|
| Min. nominal capacity ^{a)} | C_N | 3.35 Ah |
| Lower voltage limit ^{a)} | U_{\min} | 2.5 V |
| Upper voltage limit ^{a)} | U_{\max} | 4.2 V |
| Max. charge current ^{a)} | I_{Chmax} | 3.35 A |
| Max. discharge current ^{a)} | I_{DChmax} | 10 A |
| Mean capacity ^{b)} | μ_C | 3.43 Ah |
| Standard deviation of $C^b)$ | σ_C | 12.4 mAh |
| Rel. coefficient of variation of $C^b)$ | κ_C | 0.4% |
| Mean internal resistance ^{b)} | μ_R | 28.9 m Ω |
| Standard deviation of $R_i^b)$ | σ_R | 0.3 m Ω |
| Rel. coefficient of variation of $R_i^b)$ | κ_R | 0.9% |

a) data sheet.³¹ b) measured.¹

In the following we therefore present the first study that investigates the aging behavior of cells connected in parallel while considering two important aspects: first, the initial cell-to-cell variations of the cells,¹ and second, the investigation of charging profiles, which are based on the results of an existing aging study on single cells of the same production batch.¹⁷ The first major finding from the single-cell aging study is that extended constant voltage (CV) charging resulted in a lower aging rate and smaller long-term cell-to-cell variations. The second is that the most significant effect on the aging rate and the long-term cell-to-cell variations was achieved by reducing the upper voltage limit during constant current-constant voltage (CC-CV)-charging. Building on these existing studies this work aims to answer the following research questions:

1. Does extended CV-charging also have a positive influence on the aging behavior of cells in parallel?
2. Does a reduced upper voltage limit also induce positive effects on cells in parallel?
3. With regard to reducing the aging of cells in parallel, is it more beneficial to sort by internal resistance or by cell capacity?
4. Can the influence of initial cell-to-cell variations in internal resistance or capacity be dominated by the influence of a reduced upper voltage limit and an initial cell matching thus be omitted?

Experimental

Cell under investigation.—We tested 28 commercial INR18650MJ1 lithium-ion cells manufactured by LG Chem. The cells were taken from a group of 160 cells from batch 2 (B₂) produced in 10/2017 and incorporate silicon-graphite (SiC) active material on the anode side and nickel-rich lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC) as a cathode material.^{1,29,30} The minimum nominal reversible capacity of the cells is given as 3.35 Ah by the manufacturer.

According to the data sheet, the cell should be operated between the lower voltage limit U_{\min} of 2.5 V and the upper voltage limit U_{\max} of 4.2 V. The charging current I_{Chmax} and the discharging current I_{DChmax} should not exceed 3.35 A and 10 A, respectively. The specifications are summarized in Table I and were complied with in all of the studies in this paper.

Results of previous studies.—Three different batches of these cells were analyzed prior to this study. The results of the initial characterization are described in detail in Ref. 1. To allow comparison with the results of the single-cell aging study presented in Ref. 17, only cells of B₂ were used for the present study. Cells of B₂ showed a mean capacity μ_C of 3.43 Ah. The corresponding standard deviation σ_C amounted to 12.4 mAh which corresponds to a relative coefficient of variation κ_C of 0.4%. Regarding the cells impedance, the mean internal resistance μ_R , the standard deviation σ_R and the relative coefficient of variation κ_R amounted to 28.9 m Ω , 0.3 m Ω , and 0.9%, respectively. For the single-cell aging study presented in Ref. 17, cells of the reference study (P2B2, three cells) achieved between 537 equivalent full cycles (EFC) and 645 EFC at 80% SOH, which corresponds to a variation of 20.1% between the lowest and the highest number of EFC reached. Please note that the calculated number of EFC corresponds to the result if the cumulative charge throughput of the cell under investigation is divided by twice its nominal capacity, i.e., for the cell under investigation, one EFC therefore equals a charge throughput of 6.7 Ah. An extended CV-charging phase (P3B2, three cells) led to an increase in EFC between 646 and 700 EFC in a sample taken from the same batch, and a decreased cell-to-cell variation of 8.4%. Excluding critical voltage ranges by reducing the upper voltage limit to 4.089 V (P4B2, two cells) showed the most significant influence on both the total EFC and the variance between the cells. Consequently, this group of cells reached 847–850 EFC, which corresponds to a variation of 0.35%.

Preparation of the cells.—Since the cells were stored at 5 °C (50% state of charge (SOC)) for 2.5 years prior to this study, they were reactivated, reconditioned, and rescreened before they were matched for the studies conducted in this work. First, cells were stored within a climate chamber (Vötsch) for 6 h for thermal conditioning after storage. Subsequently, 5 conditioning cycles (BaSyTec, CTS) were performed using constant current CC-charge and -discharge steps. After a pause of 6 h, the following capacity checkup was conducted. The capacity C was determined by the sum of the CC- and the CV-discharge capacity measured in the second cycle of this step. Finally, the impedance Z of the cells was measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) (Biologic, VMP3) at 50% SOC and the R_i evaluated at $\text{Im}(Z) = 0$, the zero crossing of the imaginary part. The specifications of the different steps are summarized in Table II.

Measurement principles.—As discussed within our previous work,²⁶ the test bench and the measurement method can also affect the current distribution. Therefore, the “virtual parallel connection”²⁶ is

Table II. Sequence of the tests performed to investigate cell-to-cell variations. C was determined in step 3 by the sum of CC- and CV-discharge capacities in the second cycle. R_i was determined by an EIS at 50% SOC and evaluated at $\text{Im}(Z) = 0$, the zero crossing of the imaginary part. Cells were cycled between 4.2 V and 2.5 V. $I_{\text{Ch-CV}}$ and $I_{\text{Dch-CV}}$ represent the absolute cell current limits of the corresponding CV phase. N_{FC} indicates the number of full cycles performed within the respective step. All tests were performed at an ambient temperature of 25 °C.

| Step | Sequence | Duration | $I_{\text{Ch-CC}}$ | $I_{\text{Ch-CV}}$ | $I_{\text{Dch-CC}}$ | $I_{\text{Dch-CV}}$ | t_{pause} | N_{FC} |
|------|----------------------|----------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|-----------------|
| 1 | Thermal Conditioning | 6 h | — | — | — | — | — | — |
| 2 | Conditioning Cycles | — | 0.5 C | — | 0.2 C | — | 0.5 h | 5 |
| | Pause | 6 h | — | — | — | — | — | — |
| 3 | Capacity Check | — | 0.5 C | 50 mA | 0.2 C | 50 mA | 0.5 h | 2 |
| | Pause | 6 h | — | — | — | — | — | — |
| 4 | EIS ^{a)} | — | — | — | — | — | — | — |

a) $f \in [10\text{mHz}; 10\text{kHz}]$, $\hat{I} = 140$ mA, 13/10/5 points per decade within [10 kHz; 1 Hz]/[1 Hz; 100 mHz]/[100 mHz; 10 mHz].

Table III. Summary of the investigated studies. The entries below the reference study (Ref) specify the difference compared to the reference study, where—indicates that no change was made from the reference. $I_{\text{Ch-CC}}$ and $I_{\text{Dch-CC}}$ indicate the applied current rate per cell. $I_{\text{Ch-CV}}$ represents the absolute cell current limit of the CV-charging sequence. All tests were performed at an ambient temperature of 25 °C.

| Study Ref01/Ref02 | $I_{\text{Ch-CC}}$ 0.5 C | $I_{\text{Ch-CV}}$ 100 mA | $I_{\text{Dch-CC}}$ 1 C | U_{min} 2.5 V | U_{max} 4.2 V | dR — | dC — |
|----------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------|-------------|
| CV01/CV02 | — | 33.5 mA | — | — | — | — | — |
| V01/V02 | — | — | — | — | 4.089 V | — | — |
| dR1S | — | — | — | — | — | σ_R | — |
| dR2S | — | — | — | — | — | $2\sigma_R$ | — |
| dC1S | — | — | — | — | — | — | σ_C |
| dC2S | — | — | — | — | — | — | $2\sigma_C$ |
| V-dR1S | — | — | — | — | 4.089 V | σ_R | — |
| V-dR2S | — | — | — | — | 4.089 V | $2\sigma_R$ | — |
| V-dC1S | — | — | — | — | 4.089 V | — | σ_C |
| V-dC2S | — | — | — | — | 4.089 V | — | $2\sigma_C$ |

used. The virtual parallel connection negates the influences of inhomogeneous wiring, contact resistances, and additional sensors by using an integrated 4-wire measurement technique and exploits the communication capability (via a battery cycler) between the test channels connected in parallel to control the current distribution by solving Kirchhoff's laws. This measurement setup eliminates the need for additional sensors, such as hall or flux-gate sensors, to determine the current distribution, reducing the complexity of the setup. A shunt resistor, which would also influence the current distribution, is no longer required. The virtual parallel connection therefore offers two major advantages over previous studies. First, the current distribution, and consequently the aging behavior of the cells in parallel is not influenced by the measurement setup, for example, the influence of contact resistances is negated. Second, this method allows the cells to be cycled in parallel while allowing checkup routines to be performed on single cells requiring neither changes of the measurement configuration nor the physical disconnection of the cells. The virtual parallel connection therefore ensures that the aging behavior during cycling of the cells in parallel was unaffected by checkup routines carried out on single cells. Further details of the measurement procedure can be found in our previous work.²⁶

Terminal boards were used to connect the cells with the cycler, including gold-plated spring contact pins (Feinmetall, F840) and 4-wire measurement technology. All cells were placed within a temperature chamber with an ambient temperature of 25 °C and it was ensured that the cells were not exposed to air flow from the fan. As a result, temperature gradients caused by the climate chamber were not expected.

Design of experiment.—This study examines the aging behavior of lithium-ion cells connected in parallel with reference to initial cell-to-cell variations. To this end, an initial cell matching (see Table IV) was carried out to select cells for the different aging studies using the C and R_i values determined during the cell preparation prior to the aging experiment. For the reference aging studies, where the cells displayed the smallest initial deviations in C or R_i , a maximum deviation in C of 1.80 mAh and in R_i of 0.04 m Ω were measured. This corresponds to relative deviations of 0.05% for C and 0.13% for R_i compared to the respective mean values μ_C and μ_{R_i} , deviations which are deemed to be small enough to neglect.

The cells of the reference studies (Ref01, Ref02) were connected in parallel and charged to 4.2 V, using a charging current of 0.5 C per cell. The subsequent CV-charging phase was terminated when the charging current fell below 100 mA. Afterwards, the cells were discharged at 1 C per cell to 2.5 V without CV-discharging. The influence of CV-charging (CV01 and CV02) and a reduced upper voltage limit (V01 and V02) were initially conducted on cells with negligible cell-to-cell variations. To examine the effects of initial deviations, cells were sorted so that they differed by one or two σ in either C or R_i . Since either C or R_i was varied for a given set of cells,

this resulted in four additional studies named dR1S, dR2S, dC1S, and dC2S. Here dC indicates an initial deviation in C and dR an initial deviation in R_i . Suffixes 1S and 2S indicate the quantity of deviation as a multiple of σ . Since the single-cell aging study has shown that a reduced upper voltage limit had the greatest influence on the aging behavior, the influence of initial cell-to-cell variations of C or R_i in combination with a reduced upper voltage limit is additionally investigated. This leads to another four studies named V-dR1S, V-dR2S, V-dC1S, and V-dC2S. Table III summarizes the studies.

Checkup routines.—The development of the SOH was recorded during regular checkup routines at an ambient temperature of 25 °C. Capacity measurements to determine the SOH were performed using the profile described in Table II. As described above, the virtual parallel connection allows for checkup routines to be carried out on the single cells, without any changes to the measurement configuration or any need to disconnect the cells. The cell voltage limits were set to 2.5 V and 4.2 V for all studies, as recommended by the manufacturer. The applied charge $I_{\text{Ch-CC}}$ and discharge $I_{\text{Dch-CC}}$ currents as well as the cutoff current of 50 mA during CV-charging $I_{\text{Ch-CV}}$ were chosen according to the manufacturer's data sheet. The cutoff criteria during CV-discharging $I_{\text{Dch-CV}}$ was based on $I_{\text{Ch-CV}}$. This measurement procedure has been used by multiple authors.^{1,17,18,32} Checkup routines on individual cells were undertaken every 50 cycles to track the aging behavior as accurately as possible without interrupting the specific process of cyclic aging occurring in the parallel connection too often. According to the data sheet of the cells, the aging rate is increased during the first 50 cycles which is why an additional checkup routine is performed after 25 cycles.

End of experiment.—The fulfillment of either of two different criteria were chosen to signal the end of a study. First, cycling of the parallel cells was terminated when the SOH of a single cell dropped to 80%. In this study, the SOH is calculated individually for each cell by dividing the current capacity by the initial capacity and expressing the result as a percentage. Second, the study was ended when a cell reached more than 537 EFC. This number of EFC corresponds to the number of EFC reached by the cell with the highest aging rate in the reference study of the single-cell aging study at 25 °C (P2B2).¹⁷

Evaluation.—Since the aging rates measured in both single cells and cells in parallel can differ even between comparable studies, a reference study must be chosen or a reference value calculated to allow for the comparison of results. In the opinion of the authors, averaging the aging rates of different studies would smear the individual aging rates and hamper a detailed discussion which is why a specific aging study is preferred as a reference. Since the

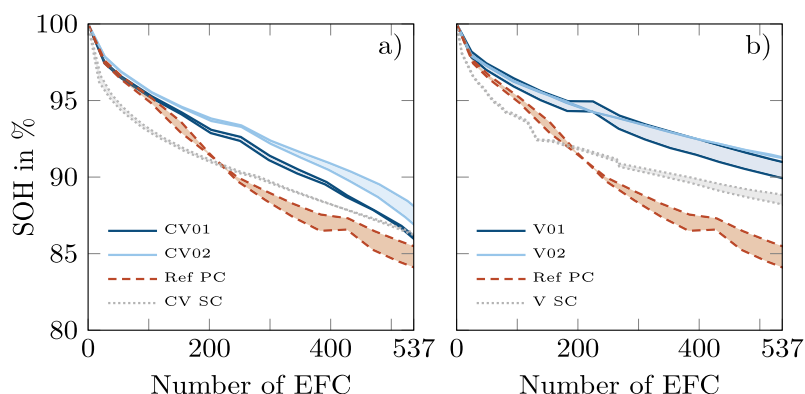


Figure 1. Influence of extended CV-charging and a reduced upper voltage limit (blue, solid) on the aging rate compared to the reference study Ref PC (red, dashed) and the respective single-cell aging CV SC (gray, dotted) from Ref. 17. a) Extended CV-charging. b) Reduced upper voltage limit.

components with the shortest lifetime are critical to avoid regress claims, the limiting cell or module is decisive for manufacturers of battery modules. The end-of-life of a battery system is therefore determined by the cell or the module with the highest aging rate.¹⁸ For this reason, we chose study Ref PC 02 as the reference in the following, which displayed an increased aging rate compared to Ref PC 01, as can be seen in Fig. A-1. Furthermore, by comparing the aging rates of the cells in parallel with the cell with the lowest and highest aging rates from the single-cell aging study, a comprehensive comparison with previous investigations should be possible. In the single-cell aging study, the cell with the highest aging rate reached 80% SOH at 537 EFC,¹⁷ which is the source of the first termination criterion. Therefore, the aging rate of each cell is linearly interpolated between the checkup before and after the limit of 537 EFC and the resulting SOH is calculated.

Limitations.—Inhomogeneous cell heating caused by unequal contact resistances of the cells in parallel would probably lead to uneven aging behavior.¹⁷ Such inhomogeneous contact resistances are unlikely to appear in the chosen setup but would not be detected by the virtual parallel connection.

Results

The following results show the aging rates of the different studies as compared to the reference study of cells in parallel (Ref PC, red, dashed) as well as to their respective single-cell aging study (Ref SC, CV SC, V SC, gray, dotted). The results described within this section are summarized in Fig. 7 at the end of the discussion.

Figure 1a) illustrates the aging behavior of the study analyzing the influence of an extended CV-charging. Up to approx. 100 EFC, CV01 and CV02 show an almost identical aging behavior to Ref PC. Thereafter, CV02 displays a lower aging rate than CV01 up to approx. 400 EFC. From 400 EFC, the aging rates of CV01 and CV02 increase, with a transition to nonlinear aging rates already emerging for both studies toward the end of the experiment. Compared to Ref PC, CV01 and CV02 display lower aging rates after 100 EFC, resulting in a smaller decrease in SOH. However, due to increased aging rates from about 400 EFC, the SOH of cells from CV01 and CV02 approaches that of the cells from Ref PC again by the end of the experiment. This leads to deviations in SOH between CV01 and Ref PC of 0.5% and of at least 1.4% between CV02 and Ref PC. Focusing on the SOH deviation within cells from CV01 or CV02, a spread between the cells from CV01 occurs from 200 EFC on, which decreases again up to 400 EFC. No significant deviation occurs between the cells from CV01 above 400 EFC, resulting in a SOH spread of 0.2% at the end of experiment. Similarly, no deviation between the SOH of the cells in CV02 can be detected before 200

EFC. However, from 200 EFC an increasing SOH spread can be detected, leading to a maximum deviation of 1.2% at the end of the experiment which is slightly below the SOH spread of 1.4% of the cells from Ref PC. Comparing the aging trends of the cells connected in parallel within both CV01 and CV02 with the respective single-cell aging behavior of CV SC (P3B2¹⁷), CV01 and CV02 display a smaller SOH decrease up to about 510 EFC before the SOH of CV01 falls below the SOH of CV SC until the end of the experiment. For CV02, the SOH of both cells is above CV SC at the end of the experiment.

Figure 1b illustrates the aging trends of studies V01 and V02 which display the influence of a reduced upper voltage limit for cells in parallel compared to Ref PC and the respective single-cell aging study V SC from Ref. 17. As with CV01 and CV02, V01 and V02 display their highest aging rates for the first 25 EFC. Qualitatively, the aging process can be divided into three areas. The highest aging rate for all cells occurs below 25 EFC. The aging rate subsequently decreases until approx. 220 EFC. From 220 EFC to the end of the experiment, the aging rate reduces further. Compared to Ref PC, the smaller aging rates of V01 and V02 result in a significantly reduced decrease in their SOH from 25 EFC until the end of the experiment. This results in a final SOH that in comparison to that of Ref PC is at least 4.4% higher in the cells from V01 and at least 5.8% higher in the cells from V02. Analyzing the SOH development within V01, a maximum SOH deviation of 1.1% occurs at the end of the experiment. This deviation is greater than the SOH deviation of 0.1% between the cells from V02, but less than the deviation of 1.4% between the cells from Ref PC. Comparing the aging behavior of the cells in parallel within V01 and V02 with the respective single-cell aging study V SC, all of which possessed an upper voltage limit of 4.089 V (P4B2¹⁷), a decreased aging rate can be detected for cells in parallel within the first 25 EFC. As until approx. 175 EFC the aging rate of the cells in parallel was lower than that seen in the single-cell aging study, the SOH of the cells in parallel was consistently higher than that of the single-cell aging study. From 175 EFC to the end of the experiment, the aging rates of the cells in parallel and the respective single cells are similar, which is the cause of the almost identical SOH evolution. This leads to a final SOH increase of at least 1.1% for cells from V01 and of at least 2.4% for cells from V02 compared to the respective single cells.

Figure 2a illustrates the aging trends measured in studies dR1S and dR2S analyzing the influence of initial cell-to-cell variations in cell's internal resistance between the cells in parallel compared to Ref PC, which contains no significant initial deviations, and the respective single-cell aging study Ref SC. The previously observed increased aging rate within the first 25 EFC is also present for dR1S and dR2S. Subsequently, dR2S displays an increased aging rate as compared to dR1S until approximately 250 EFC. Thereafter, the

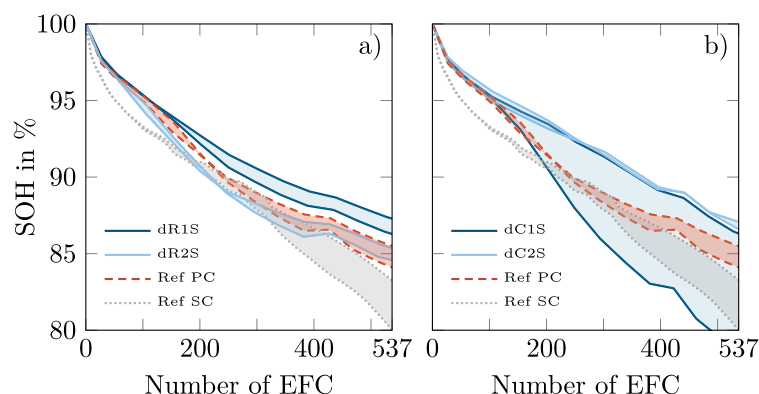


Figure 2. Influence of initial cell-to-cell variations between the cells in parallel (blue, solid) compared to the reference study Ref PC (red, dashed) and the respective single-cell aging Ref SC (gray, dotted). a) Initial difference in internal resistance of 1σ (dR1S) and 2σ (dR2S). b) Initial difference in capacity of 1σ (dC1S) and 2σ (dC2S). Please note that the study dC1S was terminated when one of the two cells in parallel reached the 80% SOH limit, as defined in the study design.

SOH of dR1S and dR2S decrease equally until the end of the experiment. Compared to Ref PC, the aging trend of dR1S shows a lower aging rate, which is why the SOH of the cells in dR1S is consistently above the SOH of Ref PC from 25 EFC onwards. At the end of the experiment, this results in a dR1S SOH between 0.8% and 1.8% higher than the best-performing cell from Ref PC. dR2S displays consistent aging behavior with that of Ref PC up to about 75 EFC. Subsequently, dR2S shows a higher aging rate than Ref PC, causing the SOH of the first cell from dR2S to fall below that of Ref PC at 300 EFC and the second cell from dR2S to fall below the lowest SOH shown by Ref PC at 450 EFC. At the end of the experiment, the SOH of the cells from dR2S is between the SOHs of Ref PC. Compared to the cell with the highest SOH in Ref PC, the SOH of the dR2S cells is 0.1% and 0.9% lower at the end of the experiment. The progression of the SOH begins to diverge from around 150 EFC for cells from dR1S and for cells from dR2S from about 220 EFC. In both cases, the deviations increase until the end of the experiment, which leads to respective final SOH spreads of 0.8% and 1.0% for cells from dR1S and dR2S compared to 1.4% for cells from Ref PC. Comparing the aging behavior of cells connected in parallel displaying initial deviations in internal resistance with the corresponding single-cell aging (P2B2¹⁷), a lower aging rate is observed for dR1S over the entire experiment, leading to a SOH increase of at least 3% and 4% for the cells from dR1S at the end of the experiment. For dR2S, the SOH is initially above Ref SC until 200 EFC, and the curves almost coincide between 200 and approx. 300 EFC. Due to the lower aging rates of the cells from dR2S above 300 EFC, a SOH deviation between the cells from dR2S and Ref SC of at least 1.3% and 2.1% develops by the end of the experiment.

Figure 2b illustrates the aging trends of studies dC1S and dC2S analyzing the influence of initial cell to cell variations in cell capacity between the cells in parallel compared to Ref PC, which does not contain significant initial deviations, and the respective single-cell aging study Ref SC. Up to 25 EFC, an increased aging rate is present for dC1S and dC2S. Subsequently, the aging rates of dC1S and dC2S are at a comparable level up to approx. 150 EFC. From about 150 EFC, one cell from dC1S shows a significantly increased aging rate leading to a comparatively steep SOH drop. The second cell from dC1S does not show this anomaly and its aging trend is widely consistent with that of the cells from dC2S. Overall, the SOHs deviate by 7.7% for dC1S and by 0.5% for dC2S from the reference values at the end of the experiment. Due to the increased aging rate of one cell from dC1S, a SOH difference of 7.0% occurs between the cells with the lowest SOH from dC1S and the highest SOH from Ref PC at the end of the experiment. The SOH of the

second cell from dC1S is at least 0.7% greater than Ref PC. Compared to Ref PC, the aging rates of dC2S are at a similar level until 150 EFC. From 150 EFC onwards, the aging rates of dC2S are decreased, which leads to a smaller SOH decrease for cells from dC2S compared to Ref PC. However, at the end of the experiment, there is only a SOH deviation of 1.1% and 1.6% between the cells from dC2S and the cell with the higher SOH from Ref PC. Comparing the aging behavior of cells connected in parallel which display initial deviations in cell capacity with the corresponding single-cell aging (P2B2¹⁷), only the SOH of the cell from dC1S with the highest aging rate has a SOH 1.5% lower than Ref SC at the end of the experiment. The SOH of the second cell from dC1S and the SOH from both cells from dC2S is greater than Ref SC by at least 2.9%, 3.3%, and 3.8%, respectively.

Figure 3 illustrates the aging trends of studies V-dR1S and V-dR2S, analyzing the influence of initial cell-to-cell variations in a) internal resistance or b) capacity in combination with a reduced upper voltage limit as compared to Ref PC (which is effectively deviation-free) and the respective single-cell aging study V SC. A larger SOH decrease within the first 25 EFC, previously observed for all other studies, also occurs with a limited upper voltage limit combined with either initial differences in internal resistance or capacity. Additionally, studies with an initial cell-to-cell variation of one standard deviation, i.e., V-dR1S and V-dC1S, display a lower aging rate compared to the aging studies with an initial deviation of two standard deviations, i.e., V-dR2S and V-dC2S. A smaller decrease in SOH for V-dR1S and V-dC1S is also evident. Compared to Ref PC, V-dR1S, V-dR2S, V-dC1S, and V-dC2S display lower aging rates after 25 EFC, which in turn lead to a smaller decrease in SOH for these studies. Consequently, the SOH of both cells from V-dR1S is 5.7% greater than Ref PC. For the cells from V-dR2S, the SOH is 3.3% and 5.2% greater than Ref PC. For the cells from V-dC1S, an initial difference in the cells' capacities combined with a reduced upper voltage limit resulted in a SOH 4.2% and 5.8% greater than Ref PC at the end of the experiment. For V-dC2S, the SOHs are 1.5% and 3.0% greater than that of Ref PC. Analyzing the long-term deviations between the cells in parallel within the studies V-dR1S, V-dR2S, V-dC1S, or V-dC2S, no significant deviation develops between the cells from V-dR1S over the entire experiment which is why an end-of-experiment deviation of 0.0% was calculated. On the other hand, a deviation in SOH develops for V-dR2S which starts to increase at 25 EFC, leading to a maximum deviation of 2.3% at the end of the experiment. For V-dC1S, a deviation in the SOH develops from about 180 EFC, increasing steadily to a maximum deviation of 1.5% at the end of the experiment. A SOH

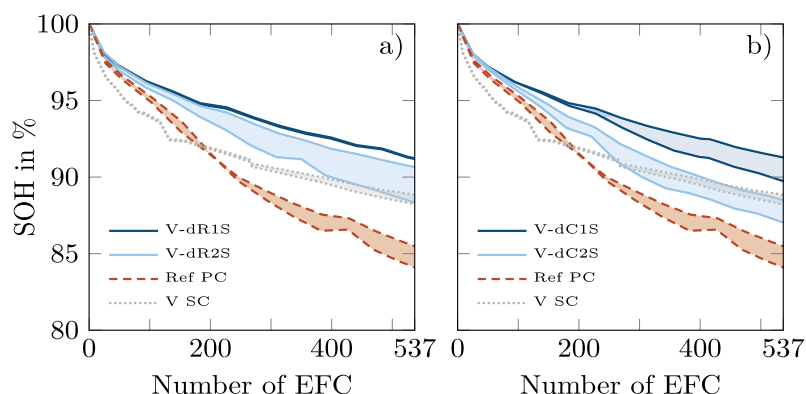


Figure 3. Influence of reduced upper voltage limit in combination with initial cell-to-cell variations between the cells connected in parallel (blue, solid) as compared to the reference study Ref PC (red, dashed) and the respective single-cell aging study V SC (gray, dotted). a) Initial difference in internal resistance of 1σ (V-dR1S) and 2σ (V-dR2S). b) Initial difference in capacity of 1σ (V-dC1S) and 2σ (V-dC2S).

spread between the cells from V-dC2S develops from 25 EFC, increasing to 1.5% at the end of the experiment; a comparable deviation to that of V-dC1S. Comparing the aging rates of V-dR1S, V-dR2S, V-dC1S, and V-dC2S with the respective single-cell aging study V SC, both V-dR1S and V-dC1S show lower aging rates, resulting in an increased SOH for both cells from V-dR1S of at least 2.4% as well as of 0.9% and 2.5% for cells from V-dC1S at the end of the experiment. For V-dR2S, the SOH of one cell is 1.9% larger than V SC, whereas the SOH of the second cell ends between the SOHs of the cells from V SC. For V-dC2S, the SOH of one cell ends between the SOHs of V SC and the second cell ends with an SOH at least 1.2% lower than V SC.

Discussion

Loss of capacity at an increased rate during the first 25 to 50 EFC is an expected aging behavior referred to within the data sheet of the cell.³¹ As can be seen from Figs. 1–3, this increased capacity loss is also seen in the aging behavior of cells in parallel. However, the aging rate is decreased for cells in parallel compared to the single cell. The reason for the decreased aging rate of cells in parallel is hard to identify with certainty in the basis of the recorded measurement data. A possible explanation can be given based on the current distribution between the cells from the reference study Ref PC, illustrated in Fig. 4. The initial cell matching by capacity and internal resistance results in an almost homogeneous current distribution at the beginning of the discharge. However, the current deviates inhomogeneously between the cells in the longer term which indicates an inhomogeneous development of the cell impedances and open-circuit-voltage (OCV) levels.^{7,16,20–22} Ludwig et al.³³ showed that such dynamic changes of cell's impedance are to be expected during a complete discharge. Since the dynamic cell impedances and OCV levels can develop differently, the parallel connection of the cells causes a dynamic distribution of the discharge current in a ratio commensurate to that of the impedances and the differences in OCV levels. This in turn means that a cell in parallel with a second cell can be discharged with a higher current if its dynamic cell impedance and OCV level is below that of the second cell at a given point in time, but that these circumstances are dynamically adapted.^{21,34} As illustrated in Fig. 4, this leads to a repeated change of the current distribution between the cells. Compared to a CC-discharge of a single cell, cells in parallel can interact and support each other to share the current load dynamically, which can lead to reduced current densities in the active materials of the cells in parallel. The locally reduced current density would in turn correspond to a locally reduced stress in the active material,^{35,36} which should result in a lower aging rate for cells in parallel, as displayed within Figs. 1 to 3.

A decreased CV-charging cutoff current causes the cells in parallel to be exposed to voltage levels of 4.2 V for longer periods, which encourages side reactions, especially at the NMC-811 cathode.^{30,37} Increased side reactions should in turn give rise to accelerated aging behavior. However, the SOH development of CV01 and CV02 display higher SOH than the reference study Ref PC, as can be seen in Fig. 1a. Consequently, the influence of additional side reactions of NMC-811 particles during extended CV-charging, which would increase the aging rate, seems to be diminished by another effect of extended CV-charging. This can be explained by the findings of Richter et al.³⁸ They described that for C-rates above 0.1 C (as used within these studies, see Table III), graphite particles are preferentially lithiated compared to silicon particles, which results in inhomogeneous lithiation between these materials at the end of CC-charging. Richter et al.³⁸ stated that this inhomogeneity is reduced in the subsequent relaxation phase as lithium migrates from graphite to silicon. These balancing effects cause a more homogeneous lithiation of the silicon and graphite particles within the anode active material, which is induced within this study by the extended length of the CV-charging and seems to have a positive influence on the aging rate for the material combination used. Consequently, a possible explanation for the increased SOH of cells from CV01 and CV02 is that due to the more homogeneous lithiation, single particles of graphite and silicon are more uniformly delithiated in the subsequent discharge phase and thus the local aging rate is reduced on the anode side. Furthermore, as can be seen in Fig. 1 by comparing the spreads between the cells from CV01 and CV02 as compared to Ref PC, the long-term evolution of cell-to-cell variations is also reduced for cells in parallel by an extended CV-charging. On the other hand, the increased aging rates for CV01 and CV02 starting at around 400 EFC indicate the onset of nonlinear aging behavior, provoked by increasing CV-charging times as shown in Fig. 5. This can be clearly seen in the steady increase of the length of the CV-charging sequence for cells from CV01 and CV02 from 1.1 h at the beginning to 3.5 h at the end of the experiment which is considerably greater than Ref PC (0.9 h to 1.7 h) and CV SC (0.9 h to 1 h). Although CV-charging was limited to 1 h for CV SC in Ref. 17. This was not the case for the cells aged in parallel. This extended CV-charging at 4.2 V leads to additional side reactions in the cathode active material, which appears to cancel out the positive effect within the anode active material as the number of EFC increases and can even cause nonlinear aging behavior. Consequently, the results of this study indicate that an extended CV-charging can have a positive influence on the aging behavior and the long-term evolution of cell-to-cell variations of cells in parallel which incorporate a silicon-graphite anode, provided that the length of the CV-charging sequence is limited in time and does not increase steadily with decreasing SOH.

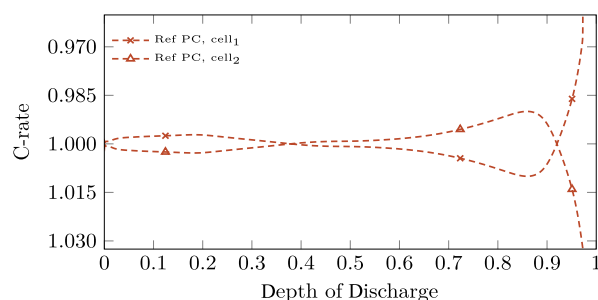


Figure 4. Current distribution between the cells of Ref PC at the beginning of the experiment (cycle 2). An initial cell matching ensured that initial cell-to-cell variations were reduced as much as possible.

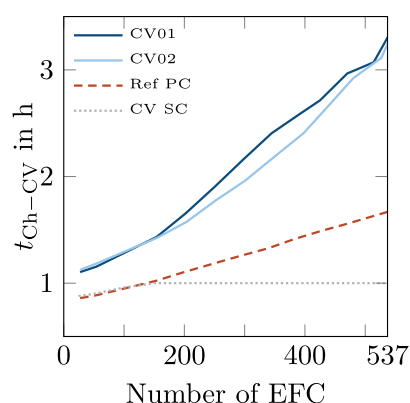


Figure 5. Duration of the CV-charging sequence t_{Ch-CV} in h. For cells in parallel t_{Ch-CV} increases steadily whereas t_{Ch-CV} of CV SC was limited to a maximum of 1 h in Ref. 17.

The positive effect of a reduced upper voltage limited was initially proved in Ref. 17 for single cells from the same production batch. A reduced upper voltage limit therefore leads to reduced aging rates on both anode and cathode side, while simultaneously reducing the extractable cell capacity by less than 3% for cyclic aging. As described above, silicon and graphite particles are lithiated simultaneously at lower C-rates (0.1 C and below) on the anode side.^{38,39} However, at higher C-rates, the lithiation of graphite particles is preferred to silicon,³⁸⁻⁴⁰ which should be the case within V01 and V02 as C-rates of 0.5 C per cell are applied during CC-charging. Accordingly, since the anode active material is not fully lithiated within V01 and V02 due to the reduced upper voltage limit, the volumetric expansion of the silicon particles in particular, is expected to be lower than in Ref PC. Consequently, the reduced particle swelling leads to less intense degradation of the anode active material³⁹ and a higher remaining amount of usable lithium,⁴¹ which in turn increases the remaining capacity and as such, the remaining SOH within V01 and V02 by at least 4.4% and 5.8% above that of Ref PC, as seen in Fig. 1b). On the cathode side, reducing the upper voltage limit also reduces the swelling of the NMC particles,^{30,42} but more importantly, critical phase transitions are at least partially avoided within the high-energy NMC active material.³⁷ Thus, the aging rate on the cathode side is also expected to be decreased in V01 and V02 in comparison to Ref PC. Moreover, as displayed in Fig. 1b, this leads to decreased cell-to-cell variations between the cells from V01 and V02 compared to that of Ref PC. As a result, limiting the volumetric expansion of silicon and avoiding critical voltage ranges of the NMC-811 cathode material by reducing the upper voltage limit can be seen as a promising method to extend the lifetime and decrease cell-to-cell variations of cells in parallel.

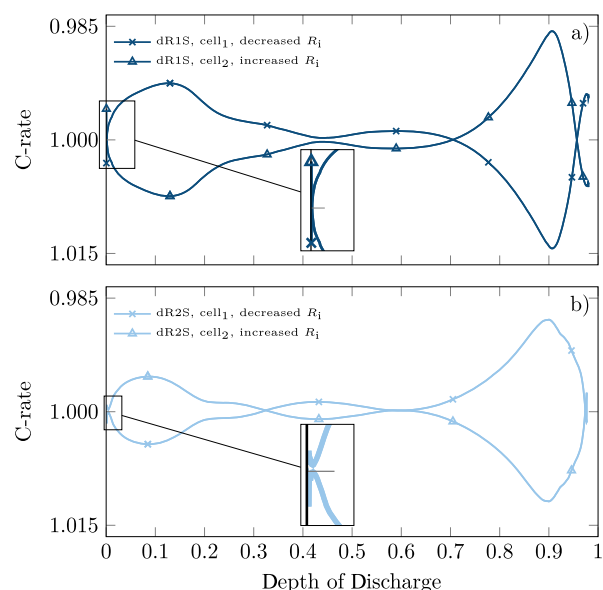


Figure 6. Current distribution between the cells of a) dR1S and b) dR2S at the beginning of the experiment (cycle 2). Due to an initial cell matching, the cells of dR1S differed by 1σ and the cells of dR2S by 2σ in internal resistance.

If cells are cycled at the same ambient temperature, the aging behavior of a cell is mainly influenced by the charge and discharge profile, the chosen voltage limits, and the charge throughput.^{17,32} Since the cells in parallel were always operated within the same climate chamber and under equal voltage limits, the ambient temperature and the chosen voltage limits can be excluded as a reason for different aging behavior within this study. However, due to a possible inhomogeneous current distribution between the cells in parallel, the different charge and discharge currents applied to the cells may result in uneven charge throughput for these cells, provoking inhomogeneous aging rates and inhomogeneities in the SOH developments. Initial cell-to-cell variations in internal resistance or capacity are expected to cause such inhomogeneous current distribution between the cells in parallel.^{21,28,34,43} At the beginning of the discharge, the current should divide between the cells in parallel according to their impedance ratios.^{28,44} Consequently, the cell with the lowest initial internal resistance would therefore be discharged with a higher current at first.²⁰ During this time, the SOC of this cell decreases more rapidly, leading to a reduction in both impedance³³ and OCV level which in turn increases the discharge current.^{21,22,28,34,44} This ideal behavior was also observed at the beginning of the discharge for studies dR1S and dR2S, as shown in Figs. 6a and 6b. However, the cell with the initially increased internal resistance was loaded with a higher current after only a few seconds in dR1S (see Fig. 6a), which contradicts the idealized current distribution. A modified current distribution can be caused by differences between both the impedances of the cells and the differences between their OCVs making it likely that an interaction of these factors caused the measured current distribution. In addition, the results of Ludwig et al.³³ show that cell impedance values are lowest in the range of 50% SOC, and significantly higher at high and low SOC. Since the cells were matched with reference to their impedance at 50% SOC, it is conceivable that the discrepancy in impedance between the cells may change at extremes of SOC. This is expected to be particularly relevant at 100% SOC when discharge begins. Initial cell-to-cell variations in internal resistance are therefore only one of multiple factors that contribute to an inhomogeneous current distribution.^{7,16,20-22,34} Other factors are for example, deviations in the open-circuit-potentials,⁴⁴ differing entropy⁴⁵ and hysteresis behaviors, as well as dynamic changes to the cells' overpotentials³⁴ which lead to deviation of the current distribution from the idealized case.^{7,16,21,22} Moreover, as shown in

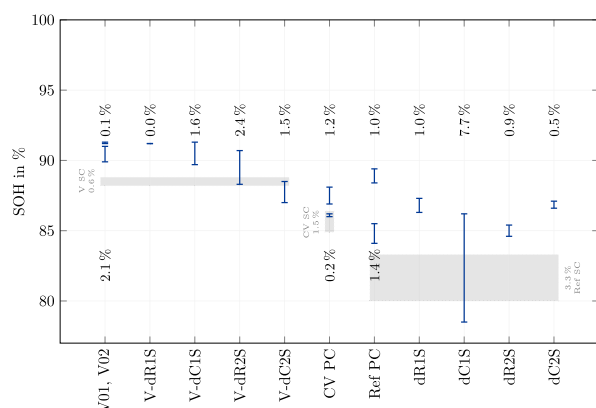


Figure 7. Summary of the results obtained from the different aging studies. Therefore, a reduced upper voltage limit displays the greatest influence on both the lifetime of the cells in parallel and the long-term cell-to-cell variations. Grey shaded areas display the final SOHs and cell-to-cell variations of the respective single-cell aging study V SC, CV SC and Ref SC. Additional numbers within the figure indicate the SOH difference between the cells of the respective study.

Fig. 6, the current distribution changes during cyclic aging, which is caused by varying contributions of the named factors.

Explaining the reasons and the driving forces of a changing inhomogeneous current distribution is out of the scope of this investigation but is the subject of ongoing research. The focus in this work is on the effects of initial cell-to-cell variations on the aging behavior of cells in parallel. Except for the named outlier within dC1S, the SOH of cells in parallel is within the range of Ref PC (dR2S) or better (dR1S, dC2S) as can be seen in Fig. 2. Consequently, the aging behavior of cells with initial cell-to-cell variations displays a similar or lower aging rate compared to Ref PC and a lower aging rate than Ref SC. Additionally, cells in parallel with initial internal resistance or capacity variations showed lower long-term cell-to-cell variations than Ref PC and Ref SC. To assess whether an initial cell matching by internal resistance or by capacity is preferable, two further aspects should be considered. First, it should be investigated whether there are significant differences between the aging behavior of the dR- and dC-scenarios. Second, which cell-to-cell variations have been studied in the literature and how does this affect the probable dR- and dC-scenarios. In answer to the third question, the final SOHs of cells from dC2S (87.1%, 86.6%) and cells from dR1S (87.3%, 86.3%) were comparable, while the final SOHs of cells from dR2S (85.4%, 84.6%) were only slightly lower. Due to the outlier from dC1S, the apparent slight gain from matching by resistance (leads to dC) may be unreliable. Additionally, we have shown in our previous work that cell manufacturers appear to use the capacity as the decisive factor for initial cell matching after cell production,¹ which is why greater variations in internal resistance than in capacity are to be expected during module assembly. Consequently, since cell manufacturers seem to initially match the cells by capacity before delivery and the observed aging behavior neither indicates a clear benefit to matching by internal resistance (leads to dC) nor to matching by capacity (leads to dR), the benefit of an additional matching prior to module assembly is disputable for cells connected in parallel as long as the relative coefficients of variations are small.

In the following paragraph, the influence of a reduced upper voltage limit on the aging behavior and the long-term cell-to-cell variations in the presence of initial cell-to-cell variations in internal resistance or capacity is discussed. Regarding the long-term cell-to-cell variations, only the extremely low deviation between the cells from V-dR1S suggests that a reduced upper voltage limit would be beneficial as appeared to be the case for V01, V02, and V SC. For V-dR2S, V-dC1S, and V-dC2S the long-term cell-to-cell variations were in the range of

Table IV. Initial cell-to-cell variations between the cells in parallel within the different studies. $R_{i,ini}$ and C_{ini} represent the absolute values of the initial internal resistance and the initial capacity respectively. $R_{i,ini}$ was measured by EIS at 50% SOC and evaluated at $\text{Im}(Z) = 0$, the zero crossing of the imaginary part. C_{ini} was determined by the sum of the CC- and the CV-discharge capacity. dR and dC represent the initial difference in internal resistance or capacity after cell matching between the cells in parallel. The standard deviations σ_R and σ_C correspond to absolute values of 0.3 m Ω and 0.0124 Ah.

| Study | $R_{i,ini}$ in m Ω | C_{ini} in Ah | dR in m Ω | dC in Ah |
|--------|------------------------------|--------------------|---------------------|-------------|
| Ref01 | 28.62 | 3.403 | 0.04 | 0.000 |
| | 28.66 | 3.403 | | |
| Ref02 | 28.43 | 3.374 | 0.00 | 0.001 |
| | 28.43 | 3.375 | | |
| CV01 | 28.89 | 3.386 | 0.04 | 0.000 |
| | 28.93 | 3.386 | | |
| CV02 | 28.56 | 3.374 | 0.00 | 0.002 |
| | 28.56 | 3.376 | | |
| V01 | 28.74 | 3.415 | 0.00 | 0.002 |
| | 28.74 | 3.417 | | |
| V02 | 28.53 | 3.375 | 0.03 | 0.001 |
| | 28.50 | 3.374 | | |
| dR1S | 28.47 | 3.401 | 0.26 | 0.000 |
| | 28.73 | 3.401 | | |
| dR2S | 28.24 | 3.403 | 0.51 | 0.000 |
| | 28.75 | 3.403 | | |
| dC1S | 28.88 | 3.383 | 0.00 | 0.016 |
| | 28.88 | 3.399 | | |
| dC2S | 29.01 | 3.379 | 0.02 | 0.029 |
| | 29.03 | 3.408 | | |
| V-dR1S | 28.69 | 3.372 | 0.27 | 0.000 |
| | 28.42 | 3.372 | | |
| V-dR2S | 28.14 | 3.398 | 0.54 | 0.000 |
| | 28.68 | 3.398 | | |
| V-dC1S | 28.83 | 3.395 | 0.02 | 0.013 |
| | 28.85 | 3.382 | | |
| V-dC2S | 28.72 | 3.413 | 0.02 | 0.026 |
| | 28.70 | 3.387 | | |

Ref PC or slightly above. As such, neither a positive nor a negative influence on the long-term cell-to-cell variations can be attributed to a reduced upper voltage limit, if initial cell-to-cell variations were present. However, with respect to the aging rates and SOHs at the end of the experiment, a significant influence of a reduced upper voltage limit toward increased SOHs can be identified. This is quantified by the final SOHs for all studies with initial cell-to-cell variations and a reduced upper voltage limit which were increased by 1.5% (V-dC2S) and 5.7% (V-dR1S) versus the final SOH of Ref PC. Additionally, comparing the final SOHs between V-dR and V-dC, the final SOHs of V-dR are slightly above those of V-dC, which would indicate better results from initial matching by capacity (leads to dR) instead of an initial matching by internal resistance (leads to dC), as described above. More important, however, is the finding that, even in the presence of initial cell-to-cell variations, a reduced upper voltage limit resulted in a significant increase in the final SOHs for V-dR1S, V-dR2S, V-dC1S, and V-dC2S compared to the final SOHs of Ref PC, dR, and dC. As a result, with respect to the aging behavior, the influence of a reduced upper voltage limit dominates the effects of initial cell-to-cell variations. Thus, an additional cell matching can be neglected for cells in parallel if the upper voltage limit is reduced and the relative coefficients of variation are small, which with 0.4% and 0.9% for κ_C and κ_R respectively, was true for this study. Figure 7 summarizes the results obtained from the different aging studies and shows again, that a reduced upper voltage limit has the greatest impact on the lifetime and the long-term cell variations of the investigated cells.

Conclusions

Various studies were performed to investigate the aging behavior of cells connected in parallel which incorporate SiC anodes and nickel-rich NMC-811 cathodes, depending on the charging profile and with respect to initial cell-to-cell variations in internal resistance or capacity. The results of our previous study analyzing cell-to-cell variations¹ were used to select cells for the different aging studies with either no initial cell-to-cell variations from the mean, or a variation of one or two standard deviations in internal resistance or capacity. The charging profiles were taken from the aging study on single cells, presented in Ref. 17. In total, 14 aging studies were performed to analyze the influence of extended CV-charging and a reduced upper voltage limit as well as the influence of initial cell-to-cell variations on the lifetime and the long-term cell-to-cell variations of cells in parallel.

In general, a decreased aging rate was observed for cells in parallel compared to the respective single-cell aging study, leading to increased SOHs at the end of the experiment for cells in parallel. Initially, extended CV-charging resulted in a decreased aging rate for the cells in parallel. However, the aging rate increased along with the number of EFC and the initially positive effects faded, whilst the SOH approached or even fell below the SOHs from the reference studies of cells in parallel and single cells. The reason for this was identified as the continuously increasing duration of the CV-charging sequence from 1.1 h at the beginning to 3.5 h at the end of the experiment, far exceeding the 1.0 h CV-charging time in the single-cell aging study. Since the cells in parallel were exposed to voltage levels of 4.2 V for durations of up to 3.5 h during CV-charging, this probably accelerated degradation mechanisms within the nickel-rich NMC-811 cathode material, leading to an increased aging rate. Compared to the single-cell aging study, no effects could be observed for the long-term cell-to-cell variations of cells in parallel. Consequently, for the investigated cell with a silicon-graphite anode and with respect to the first research question, it can be summarized that an extended CV-charging can positively influence the aging behavior of cells in parallel, if the length of CV-charging is limited in time.

Compared to the respective single-cell aging study, reducing the upper voltage limit resulted in a further increase of the cell's SOH at the end of the experiment. Thus, reducing the upper voltage limit was confirmed as the most effective method for decreasing long-term cell-to-cell variations and increasing the lifetime of the cells. Regarding the second research question, reducing the upper voltage limit was proven to exert a positive influence on the aging behavior and the long-term cell-to-cell variations even for cells in parallel.

If an initial cell matching was omitted, the aging behavior of the studies incorporating initial cell-to-cell variations in internal resistance or capacity differed only slightly from the aging behavior of the reference study which did only contain negligible initial cell-to-cell variations. Combined with the findings from previous investigations that the capacity appears to be the decisive criterion used by cell manufacturers for initial cell matching prior to product delivery, an additional cell matching prior to module assembly cannot be justified based on the results in this work. This result is also supported by the fact that, compared to the aging behavior of the single cells, even initial cell-to-cell variations of two standard deviations (0.6 m Ω /24.8 mAh, 1.8%/0.8%) displayed a lower aging rate and reduced long-term cell-to-cell variations when connected in parallel. Regarding the third research question, provided that low initial cell-to-cell variations are present, the results of these studies indicate that neither matching by internal resistance nor by capacity is worthwhile for cells in parallel.

The analysis of initial cell-to-cell variations combined with a reduced upper voltage limit revealed that for initial cell-to-cell variations in internal resistance or capacity of one standard deviation

(0.3 m Ω /12.4 mAh, 0.9%/0.8%), the SOHs were higher than the SOH of the comparable single-cell aging study. Initial cell-to-cell variations of two standard deviations resulted in comparable aging behavior. Based on these results and to answer research question three partially, it can be summarized that the effects of initial cell-to-cell variations in internal resistance or capacity do not justify the additional effort of cell matching for cells in parallel before module assembly, provided that the relative coefficients of variation of the respective batch (<1% in this study) are small enough. Furthermore, the fourth research question can be answered to the extent that the influence of initial cell-to-cell variations on both the aging behavior and the long-term cell-to-cell variations of cells in parallel is dominated by the influence of the charging profile, especially by a reduced upper voltage limit.

Future studies should verify the findings for different cell formats and electrode compositions. Specifically, it would be interesting to investigate whether there are maximum relative coefficients of variation up to which initial cell-to-cell variations can be neglected. Additionally, further investigation is required to explain the current distribution, especially regarding the correlation of increasing internal resistances and decreasing cell capacities in combination with altered open-circuit-potentials of the cells. For this purpose, a validated simulation model which includes different aging mechanisms could be developed and used for further analyses. Future studies may also be able to overcome the limitations created by small sample sizes by repeating a smaller selection of these investigations with a larger number of cell pairs. In addition, the effects of varying system parameters, such as the number of cells in parallel on the current distribution and the aging behavior of cells in parallel, can be investigated with the presented measurement method, which should also be the subject of future research.

Acknowledgments

The results presented were achieved in association with an INI-TUM project, funded by the AUDI AG. This work also received funding from the Bavarian Research Foundation of the project OparaBatt (Germany, AZ-1296-17). The support of Sven Friedrich by always keeping an eye on the ongoing measurements is greatly acknowledged.

Appendix

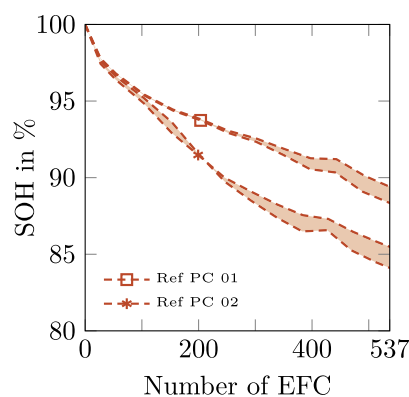


Figure A-1. Aging rates of the reference studies Ref PC 01 and Ref PC 02. Since the cell or the module with the highest aging rate is decisive for the end-of-life of a battery system, Ref PC 02 is chosen as the reference study (Ref PC) for the aging behavior of cells in parallel in this work.

ORCID

Markus Schindler  <https://orcid.org/0000-0002-3784-6339>Philipp Jocher  <https://orcid.org/0000-0003-1335-8434>Axel Durdel  <https://orcid.org/0000-0002-0479-5491>Andreas Jossen  <https://orcid.org/0000-0003-0964-1405>

References

- M. Schindler, J. Sturm, S. Ludwig, J. Schmitt, and A. Jossen, "Evolution of initial cell-to-cell variations during a three-year production cycle." *eTransportation*, **8**, 100102 (2021).
- K. Rumpf, M. Naumann, and A. Jossen, "Experimental investigation of parametric cell-to-cell variation and correlation based on 1100 commercial lithium-ion cells." *Journal of Energy Storage*, **14**, 224 (2017).
- M. Dubarry, N. Vuillaume, and B. Y. Liaw, *Origins and Accommodation of Cell Variations in li-ion Battery Pack Modeling*, **34**, 216 (2010).
- A. Devie, G. Baure, and M. Dubarry, *Intrinsic Variability in the Degradation of a Batch of Commercial 18 650 Lithium-ion Cells*, *Energies*, **11**, 1031 (2018).
- M. Dubarry, C. Truchot, M. Cugnet, B. Y. Liaw, K. Gering, S. Sazhin, D. Jamison, and C. Michelbacher, "Evaluation of Commercial Lithium-ion cells based on Composite Positive Electrode for Plug-in Hybrid Electric Vehicle Applications. Part i: Initial Characterizations." *Journal of Power Sources*, **196**, 10328 (2011).
- C. Campestrini, P. Keil, S. F. Schuster, and A. Jossen, "Ageing of lithium-ion battery modules with dissipative balancing compared with single-cell ageing." *Journal of Energy Storage*, **6**, 142 (2016).
- M. Baumann, L. Wildfeuer, S. Rohr, and M. Lienkamp, "Parameter variations within li-ion battery packs—theoretical investigations and experimental quantification." *Journal of Energy Storage*, **18**, 295 (2018).
- F. An, L. Chen, J. Huang, J. Zhang, and P. Li, "Rate Dependence of Cell-to-cell Variations of Lithium-ion Cells." *Sci. Rep.*, **6**, 35051 (2016).
- S. Rothgang, T. Baumhofer, and D. U. Sauer, *Division of Aging of Battery cells in Automotive Systems*, in: 2014 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), IEEE, Piscataway, NJ, 1 (2014).
- S. F. Schuster, M. J. Brand, P. Berg, M. Gleissenberger, and A. Jossen, "Lithium-ion cell-to-cell variation during battery electric vehicle operation." *Journal of Power Sources*, **297**, 242 (2015).
- J. V. Barreras, T. Raj, D. A. Howey, and E. Schaltz, *Results of screening over 200 pristine lithium-ion cells*, in: 2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), Belfort, 1 (2017).
- T. Baumhöfer, M. Brühl, S. Rothgang, and D. U. Sauer, "Production caused variation in capacity aging trend and correlation to initial cell performance." *Journal of Power Sources*, **247**, 332 (2014).
- M. Dubarry, C. Pastor-Fernández, G. Baure, T. F. Yu, W. D. Widanage, and J. Marco, "Battery energy storage system modeling: investigation of intrinsic cell-to-cell variations." *Journal of Energy Storage*, **23**, 19 (2019).
- R. Gogoana, M. B. Pinson, M. Z. Bazant, and S. E. Sarma, "Internal resistance matching for parallel-connected lithium-ion cells and impacts on battery pack cycle life." *Journal of Power Sources*, **252**, 8 (2014).
- D. Oeser, A. Ziegler, and A. Ackva, "Single cell analysis of lithium-ion e-bike batteries aged under various conditions." *Journal of Power Sources*, **397**, 25 (2018).
- K. Rumpf, A. Rheinfeld, M. Schindler, J. Keil, T. Schua, and A. Jossen, "Influence of cell-to-cell variations on the inhomogeneity of lithium-ion battery modules." *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A2587 (2018).
- M. Schindler, J. Sturm, S. Ludwig, and A. Jossen, "Comprehensive analysis of the aging behavior of nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cells subject to varying temperature and charging profiles." *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 060522 (2021).
- I. Zilberman, S. Ludwig, and A. Jossen, "Cell-to-cell variation of calendar aging and reversible self-discharge in 18 650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cells." *Journal of Energy Storage*, **26**, 100900 (2019).
- S. Miyatake, Y. Susuki, T. Hikiyama, S. Itoh, and K. Tanaka, "Discharge characteristics of multicell lithium-ion battery with nonuniform cells." *Journal of Power Sources*, **241**, 736 (2013).
- M. Schindler, A. Durdel, J. Sturm, P. Jocher, and A. Jossen, "On the impact of internal cross-linking and connection properties on the current distribution in lithium-ion battery modules." *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 120542 (2020).
- M. H. Hofmann, K. Czyrka, M. J. Brand, M. Steinhardt, A. Noel, F. B. Spingler, and A. Jossen, "Dynamics of current distribution within battery cells connected in parallel." *Journal of Energy Storage*, **20**, 120 (2018).
- A. Fill, S. Koch, A. Pott, and K.-P. Birke, "Current distribution of parallel-connected cells in dependence of cell resistance, capacity and number of parallel cells." *Journal of Power Sources*, **407**, 147 (2018).
- B. Kenney, K. Darcovich, D. D. MacNeil, and I. J. Davidson, "Modelling the impact of variations in electrode manufacturing on lithium-ion battery modules." *Journal of Power Sources*, **213**, 391 (2012).
- X. Gong, R. Xiong, and C. C. Mi, "Study of the characteristics of battery packs in electric vehicles with parallel-connected lithium-ion battery cells." *IEEE Transactions on Industry Applications*, **51**, 1872 (2015).
- S. Santhanagopalan and R. E. White, "Quantifying cell-to-cell variations in lithium ion batteries." *International Journal of Electrochemistry*, **2012**, 1 (2012).
- P. Jocher, M. Steinhardt, S. Ludwig, M. Schindler, J. Martin, and A. Jossen, "A novel measurement technique for parallel-connected lithium-ion cells with controllable interconnection resistance." *Journal of Power Sources*, **503**, 230030 (2021).
- F. An, J. Huang, C. Wang, Z. Li, J. Zhang, S. Wang, and P. Li, "Cell sorting for parallel lithium-ion battery systems: Evaluation based on an electric circuit model." *Journal of Energy Storage*, **6**, 195 (2016).
- M. J. Brand, M. H. Hofmann, M. Steinhardt, S. F. Schuster, and A. Jossen, "Current distribution within parallel-connected battery cells." *Journal of Power Sources*, **334**, 202 (2016).
- J. Sturm, A. Rheinfeld, I. Zilberman, F. B. Spingler, S. Kosch, F. Frie, and A. Jossen, "Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18 650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging." *Journal of Power Sources*, **412**, 204 (2021).
- T. M. M. Heenan, A. Jnawali, M. D. R. Kok, T. G. Tranter, C. Tan, A. Dimitrijevic, R. Jervis, D. J. L. Brett, and P. R. Shearing, "An advanced microstructural and electrochemical datasheet on 18 650 li-ion batteries with nickel-rich nmc811 cathodes and graphite-silicon anodes." *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 140530 (2020).
- LG Chem, Automotive battery, 2019. www.lgchem.com.
- P. Keil and A. Jossen, "Calendar aging of nca lithium-ion batteries investigated by differential voltage analysis and coulomb tracking." *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A6066 (2017).
- S. Ludwig, I. Zilberman, M. F. Horsche, T. Wohlers, and A. Jossen, "Pulse resistance based online temperature estimation for lithium-ion cells." *Journal of Power Sources*, **490**, 229523 (2021).
- A. Fill, T. Schmidt, T. Mader, R. Llorente, A. Avdyli, B. Mulder, and K. P. Birke, "Influence of cell parameter differences and dynamic current stresses on the current distribution within parallel-connected lithium-ion cells." *Journal of Energy Storage*, **32**, 101929 (2020).
- F. M. Kindermann, P. J. Osswald, G. Ehler, J. Schuster, A. Rheinfeld, and A. Jossen, "Reducing inhomogeneous current density distribution in graphite electrodes by design variation." *J. Electrochem. Soc.*, **164**, E3105 (2017).
- J. Sturm, A. Frank, A. Rheinfeld, S. V. Erhard, and A. Jossen, "Impact of electrode and cell design on fast charging capabilities of cylindrical lithium-ion batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 130505 (2020).
- R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, and H. A. Gasteiger, "Oxygen release and its effect on the cycling stability of $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (nmc) cathode materials for li-ion batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A1361 (2017).
- K. Richter, T. Waldmann, N. Paul, N. Jobst, R.-G. Scurtu, M. Hofmann, R. Gilles, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Low-temperature charging and aging mechanisms of si/c composite anodes in li-ion batteries: An operando neutron scattering study." *ChemSusChem*, **13**, 529 (2020).
- P.-F. Lory, B. Mathieu, S. Genies, Y. Reynier, A. Boulineau, W. Hong, and M. Chandresris, "Probing silicon lithiation in silicon-carbon blended anodes with a multi-scale porous electrode model." *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 120506 (2020).
- M. Wetjen, S. Solchenbach, D. Pritzl, J. Hou, V. Tileli, and H. A. Gasteiger, "Morphological changes of silicon nanoparticles and the influence of cutoff potentials in silicon-graphite electrodes." *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A1503 (2018).
- D. Anseán, G. Baure, M. González, I. Cameán, A. B. García, and M. Dubarry, "Mechanistic investigation of silicon-graphite/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ commercial cells for non-intrusive diagnosis and prognosis." *Journal of Power Sources*, **459**, 227882 (2020).
- X. Li, A. M. Colclasure, D. P. Finegan, D. Ren, Y. Shi, X. Feng, L. Cao, Y. Yang, and K. Smith, "Degradation mechanisms of high capacity 18 650 cells containing si-graphite anode and nickel-rich nmc cathode." *Electrochimica Acta*, **297**, 1109 (2019).
- L. Chang, C. Zhang, T. Wang, Z. Yu, N. Cui, B. Duan, and C. Wang, "Correlations of cell-to-cell parameter variations on current and state-of-charge distributions within parallel-connected lithium-ion cells." *Journal of Power Sources*, **437**, 226869 (2019).
- A. Fill, S. Koch, and K. P. Birke, "Analytical model of the current distribution of parallel-connected battery cells and strings." *Journal of Energy Storage*, **23**, 37 (2019).
- I. Zilberman, A. Rheinfeld, and A. Jossen, "Uncertainties in entropy due to temperature path dependent voltage hysteresis in li-ion cells." *Journal of Power Sources*, **395**, 179 (2018).

9 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde zunächst der Einfluss der Produktionscharge auf initiale Zellvariationen quantifiziert und anschließend der Einfluss von Produktionscharge, Temperatur und Ladeprofil auf das Alterungsverhalten von Einzelzellen untersucht. Nachfolgend wurde mit Hilfe eines physikochemisch-elektrisch-thermisch gekoppelten Simulationsmodells der Einfluss von zellexternen Faktoren, Querverbindern und des Systemanschlusspunktes auf die Stromaufteilung in $XsYp$ -Systemen analysiert. Die abschließende Studie wurde auf den Ergebnissen der vorhergehenden Studien aufgebaut und quantifiziert die Einflüsse initialer Zellvariationen und unterschiedlicher Betriebsprofile auf das Alterungsverhalten parallel verschalteter Zellen.

1. Forschungsfrage: *Wie lässt sich der Einfluss der Produktionscharge auf initiale Zellvariationen für eine Zelle mit SiC/NMC-811-Elektrodenmaterial quantifizieren?*

Die Analyse initialer Zellvariationen wurde für drei verschiedene Produktionschargen kommerzieller LIZ vom Typ LG INR18650MJ1 durchgeführt. Insgesamt wurden 408 LIZ mit einem nickelreichen Kathodenmaterial und einer Silizium-Graphit-Anode über einen Produktionszeitraum von fast drei Jahren analysiert. Um den Einfluss der Produktionscharge auf die initialen Zellvariationen von Kapazität, Innenwiderstand und Energiedichte zu untersuchen und zu begründen, wurden in dieser Arbeit ausschließlich nicht-destruktive Methoden eingesetzt.

Für die drei untersuchten Produktionschargen wurde demnach festgestellt, dass die Zellkapazität kontinuierlich von 3,49 Ah über 3,43 Ah zu 3,38 Ah abgenommen hat. Mit Hilfe von DVA und DCA konnte gezeigt werden, dass der Rückgang nicht durch ein verändertes Zellbalancing verursacht wurde, sondern die Kapazitätsabnahme auf einen reduzierten Siliziumgehalt der Anode zurückzuführen ist. Um initiale Zellvariationen verschiedener Chargen oder Materialkombinationen zu vergleichen, wurden zusätzlich die Variationskoeffizienten für Kapazität und Widerstand bestimmt. Dabei wurde erkannt, dass die Variationskoeffizienten der Kapazität (0,2 %, 0,4 %, 0,4 %) und des Widerstands (0,7 %, 0,9 %, 3,4 %) von Charge zu Charge angestiegen sind. Die über den Produktionszeitraum steigenden Werte der Variationskoeffizienten lassen daher vermuten, dass es bei neuartigen Materialien einige Jahre dauern kann, bis der Zellhersteller die optimale Zellauslegung gefunden hat, um sowohl eine hohe Energiedichte als auch eine hohe Zyklenstabilität zu erreichen. Weiterhin kann aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit geschlussfolgert werden, dass der Zellhersteller die Kapazität als entscheidendes Kriterium für ein initiales Zellmatching vor der Auslieferung nutzt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass κ_C im Vergleich zu κ_R für die analysierten Produktionschargen und die aus der Literatur ermittelten Abweichungen stets auf einem deutlich niedrigerem Niveau lag.

Zusammenfassend kann anhand der Ergebnisse dieser Studie festgestellt werden, dass Änderungen der initialen Zellvariationen zwischen unterschiedlichen Produktionschargen wahrscheinlich sind und von den Modul- und Systemherstellern berücksichtigt werden sollten. Modul- und Systemhersteller sollten

daher im Hinterkopf behalten, dass sich die Materialzusammensetzungen über den Produktlebenszyklus verändern können und dies die erwartete Systemleistung beeinträchtigen kann, auch wenn vom Zellhersteller keine Produktänderungen kommuniziert werden.

2. Forschungsfrage: *Welchen Einfluss haben die Produktionscharge, die Temperatur sowie das Ladeprofil auf die individuellen Alterungsraten der Einzelzellen und deren langfristige Zellvariationen?*

Der Einfluss der Produktionscharge, der Temperatur sowie des Ladeprofils wurde für insgesamt 40 Zellen aus zwei unterschiedlichen Produktionschargen anhand von fünf verschiedenen Studien für einen Temperaturbereich von 0 °C bis 40 °C ermittelt. Durch diese Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bereits ein von ca. 3,5 Gew.-% [58] auf schätzungsweise ca. 3,3 bis 3,2 Gew.-% reduzierter Siliziumgehalt, möglicherweise in Kombination mit anderen Maßnahmen, wie veränderte Additive oder Binder, einen deutlichen Einfluss auf die Alterungsrate der Zellen hat. Der größte Einfluss zeigte sich bei 0 °C, da sich hier die Anzahl von EFC für Zellen mit verringertem Siliziumgehalt mehr als vervierfacht hat. Aufgrund des reduzierten Siliziumgehalts wird vermutet, dass das verbesserte Alterungsverhalten auf die geringere Volumenarbeit des Siliziums zurückzuführen ist, wodurch Degradationsmechanismen wie Kontaktverlust oder Partikel- und SEI-Deformation weniger stark aufgetreten sind. Beide Produktionschargen zeigten ein nichtlineares Alterungsverhalten, was durch den Betrieb bei niedrigen Temperaturen oder die erhöhten Laderaten wahrscheinlich auf Lithium-Plating zurückzuführen ist. Generell konnte unabhängig von der Produktionscharge und dem Ladeprofil ein Zusammenhang zwischen sinkenden Temperaturen und abnehmender Anzahl von EFC erkannt werden, was den Einfluss der Umgebungstemperatur während der Zyklisierung auf die Alterungsrate unterstreicht. Speziell für das Laden mit höheren Laderaten empfiehlt es sich daher, die LIZ zuvor zu erwärmen.

Die maximale Anzahl an EFC variierte trotz initialem Zellmatching vor dem Alterungsexperiment um bis zu 33 % bei 80 % SOH. Eine Korrelation zwischen den initialen und langfristigen Zellvariationen konnte daher nicht beobachtet werden. Um diese Variationen zu reduzieren und zusätzlich die erreichbare Anzahl von EFC bis zum EOL zu erhöhen, wurden zwei mögliche Veränderungen des Ladeprofils untersucht. Dabei konnte durch eine verlängerte CV-Ladephase die Lebensdauer um mindestens 8 % gesteigert und die Zellvariationen auf 3 % reduziert werden. Dies wurde durch eine homogenere Lithiierung der Partikel am Ende der Ladung begründet, die im nachfolgenden Entladezyklus die lokal inhomogene Alterungsrate verringert. Den größten Effekt zeigte jedoch die Einschränkung der oberen Spannungsgrenze. Hier konnte durch eine Reduzierung des nutzbaren SOC-Fensters von weniger als 3 % eine Erhöhung der Lebensdauer um 35 % und eine Verringerung der langfristigen Zellvariationen auf unter 1 % erzielt werden. Die langfristige Entwicklung von Zellvariationen hängt demnach nicht nur von den initialen Zellvariationen ab, sondern auch von der Umgebungstemperatur und dem Zyklisierungsprofil.

3. Forschungsfrage: *Welche Systemparameter zeigen den größten Einfluss auf die resultierende Stromaufteilung und welche Empfehlungen lassen sich daraus für den Modulaufbau ableiten?*

Um den Einfluss unterschiedlicher zellexterner Faktoren auf die Stromaufteilung in parallel verschalteten Systemen zu analysieren, wurde das ELM von [9] weiterentwickelt und sowohl Querverbinder als auch flexible Anschlusspunkte in das Modell implementiert. Basierend auf diesen Erweiterungen wurde der Einfluss einer seitlichen Kontaktierung und einer Kreuzkontaktierung sowie des Schweißverbinders, des Querverbinders und des Strangverbinders auf die Stromverteilung innerhalb eines 4s4p-Systems untersucht.

Für den homogenen Fall, in dem keine initialen Widerstandsvariationen vorliegen, konnte für den Vergleich zwischen seitlicher Kontaktierung und Kreuzkontaktierung gezeigt werden, dass die Wahl des Anschlusspunktes die resultierende Stromaufteilung nicht verändert, sofern Querverbinder zwischen seriell und parallel verschalteten Zellen eingesetzt werden. Außerdem lassen sich für homogene Systeme in Abhängigkeit des Anschlusspunktes Symmetrien in der resultierenden Stromaufteilung erkennen. Dabei teilt sich der Strom bei einer seitlichen Kontaktierung achsensymmetrisch zur Spiegelachse zwischen den mittleren Zellpaketen und bei einer Kreuzkontaktierung punktsymmetrisch zum Mittelpunkt des Systems auf. Für den homogenen Fall konnten innerhalb des untersuchten Systems maximale Stromabweichungen von 1,9 % zu Beginn und 2,4 % am Ende der Entladung festgestellt werden. Unter dem Einsatz von Querverbindern werden die Zellen im obersten und untersten Zellpaket bei seitlicher Kontaktierung und Kreuzkontaktierung mit zunehmendem Abstand zum Anschlusspunkt zu Beginn der Entladung mit einem geringeren und am Ende der Entladung mit einem höheren Strom belastet, wohingegen in den mittleren Zellpaketen alle Zellen über die gesamte Entladung nahezu mit dem gleichen Strom belastet werden. Eine Sensitivitätsanalyse des Einflusses der Schweißverbinder hat ergeben, dass ein erhöhter Schweißverbinderwiderstand zu einer maximalen Stromabweichung von 5,5 % führte und sich diese Erhöhung stets nur auf die Stromaufteilung in dem Zellpaket auswirkte, in dem der Widerstand erhöht wurde. Diese Beobachtung entsteht aufgrund der verwendeten Querverbinder, da diese die seriell verschalteten Zellpakete entkoppeln und die Inhomogenitäten der umliegenden Zellpakete über die Querverbinder ausgeglichen werden können. Eine Erhöhung des Querverbinderwiderstandes selbst zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Stromaufteilung innerhalb des Systems. Der Einsatz von Querverbindern verhindert demnach nicht nur den zeitnahen Ausfall im Fehlerfall, sondern sorgt auch für eine homogenere Belastung der mittleren Zellpakete. Der Einsatz von Querverbindern wird aufgrund dieser Ergebnisse positiv bewertet und sollte im Modulaufbau berücksichtigt werden.

Für den inhomogenen Fall, in dem gezielt initiale Widerstandsvariationen untersucht wurden, hat die Sensitivitätsanalyse variierender Schweißverbinder zudem ergeben, dass eine Erhöhung des Schweißverbinderwiderstands innerhalb eines mittleren Zellpaketes auch dort zu einer inhomogenen Stromaufteilung führt und am Ende der Entladung eine maximale Stromabweichung von 3 % hervorruft. Den größten Einfluss auf die Stromaufteilung innerhalb eines Zellpakets zeigte jedoch der Strangverbinderwiderstand. Der Grund hierfür ist, dass ein erhöhter Strangverbinderwiderstand aufgrund seiner Position im System den Pfadwiderstand aller nachgelagerten Zellen erhöht, weshalb diese Zellen mit geringeren Strömen belastet werden. Für vorgelagerte Zellen resultiert daraus gleichzeitig eine erhöhte Belastung. Demnach unterteilen die Strangverbinder die parallel verschalteten Stränge in unterschiedliche Segmente, weshalb in der Modulproduktion besondere Sorgfalt auf eine niederohmige und homogene Verbindung der parallelen Stränge gelegt werden sollte.

4. Forschungsfrage: *Ist das Zellmatching vor dem Modulaufbau weiterhin anzuraten oder werden die Effekte initialer Zellvariationen langfristig durch das Betriebsprofil dominiert?*

Die abschließende Studie untersuchte das Alterungsverhalten und die langfristige Entwicklung der Zellvariationen parallel verschalteter Zellen in Abhängigkeit des Betriebsprofils und unter dem Einfluss initialer Zellvariationen. Dazu wurden die Ergebnisse der Studien zu initialen Zellvariationen genutzt, um für die unterschiedlichen Alterungsreihen Zellen auszuwählen, die entweder keine Variation oder eine Abweichung von ein oder zwei Standardabweichungen in Widerstand oder Kapazität zeigten. Die Belastungsprofile wurden aus der Alterungsstudie an Einzelzellen übernommen.

Für das Referenzprofil lag der Alterungsverlauf parallel verschalteter Zellen oberhalb der SOH-Verläufe

der Alterungsreihe an Einzelzellen. Für eine verlängerte CV-Phase konnte zunächst für parallel verschaltete Zellen eine geringere Alterungsrate gegenüber dem Referenzprofil parallel verschalteter Zellen und der Einzelzellalterung erkannt werden. Die Alterungsrate nahm jedoch mit steigender Anzahl an EFC zu, wodurch der anfangs positive Effekt einer verlängerten CV-Phase im Verlauf der Alterungsstudie abnahm und sich der SOH-Verlauf an die Verläufe von Referenzprofil und Einzelzellalterung annäherte oder diese sogar unterschritt. Der Grund hierfür war eine kontinuierlich ansteigende Länge der CV-Phase, da diese im Vergleich zur Einzelzellalterung nicht zeitlich auf eine Stunde begrenzt war und daher auf über drei Stunden anstieg. Die damit verbundene Verweildauer bei hohen SOC verursachte im Verlauf der Studie vermutlich eine zunehmende Degradation des Kathodenaktivmaterials und eine Zersetzung des Elektrolyten, wodurch die Alterungsrate anstieg. Auf die langfristigen Zellvariationen hatte die verlängerte CV-Phase im Vergleich zur Messung an Einzelzellen keine Auswirkungen. Insgesamt ist eine verlängerte CV-Phase demnach auch für parallel verschaltete Zellen geeignet, da sie eine homogene Alterung der Zellen im parallelen Verbund fördert. Die Länge der CV-Phase sollte aber unbedingt zeitlich begrenzt werden, um den positiven Einfluss langfristig nicht zu egalisieren.

Das Herabsetzen der oberen Spannungsgrenze hat auch für parallel verschaltete Zellen den größten Einfluss auf das Alterungsverhalten und die langfristige Entwicklung der Zellvariationen. Im Vergleich zur Alterung der Einzelzellen führte die Einschränkung der oberen Spannungsgrenze nochmals zu einer geringeren Abnahme des SOH und wurde daher als effektivste Methode zur Verringerung der langfristigen Zellvariationen und der Alterungsrate bestätigt.

Wird auf ein initiales Zellmatching verzichtet, führen initiale Widerstandsdifferenzen gegenüber initialen Kapazitätsdifferenzen und Zellen ohne initiale Abweichungen nur zu geringfügigen Änderungen im Alterungsverhalten. In Kombination mit der Erkenntnis der vorhergehenden Analyse, dass die Kapazität für Zellhersteller scheinbar das entscheidende Kriterium für initiales Zellmatching vor der Produktauslieferung ist, kann ein nochmaliges Zellmatching vor der Modulassembly aufgrund dieser Ergebnisse nicht gerechtfertigt werden. Dieses Ergebnis wird auch dadurch gestützt, dass im Vergleich zur Einzelzellalterung selbst bei einer initialen Zellvariation von zwei Standardabweichungen langfristig eine geringere Intensität der Alterung für parallel verschaltete Zellen gemessen wurde, wobei für die verwendeten Zellen der zweiten Produktionscharge eine Abweichung von zwei Standardabweichungen einer absoluten Abweichung von $0,6 \text{ m}\Omega/24,8 \text{ mAh}$ bzw. einer relativen Abweichung von $1,8\%/0,8\%$ entspricht. Dies gilt unabhängig davon, ob eine initiale Kapazitäts- oder Widerstandsdifferenz zwischen den parallel verschalteten Zellen vorlag.

Die Analyse der SOH-Verläufe bei Kombination von initialen Zellvariationen und eingeschränkter oberer Spannungsgrenze ergab zudem, dass bei Kapazitäts- und Widerstandsdifferenzen von einer Standardabweichung die SOH-Verläufe sogar oberhalb der SOH-Verläufe der vergleichbaren Einzelzellalterung mit reduzierter oberer Spannungsgrenze lagen. Für eine initiale Zellvariation von zwei Standardabweichungen lag der Alterungsverlauf im Bereich der Einzelzellen. Anhand dieser Ergebnisse kann zusammengefasst werden, dass die Auswirkungen initialer Kapazitäts- und Widerstandsdifferenzen den zusätzlichen Aufwand eines nochmaligen Zellmatchings vor der Modulassembly nicht rechtfertigen, sofern die Standardabweichungen der Charge klein genug sind. Die Entwicklung des SOH und der langfristigen Zellvariationen werden demnach vor allem durch das gewählte Betriebsprofil beeinflusst.

Ausblick

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit sollten nachfolgende Untersuchungen prüfen, wie initiale Zellvariationen im industriellen Umfeld zu bewerten sind. Dabei sollte analysiert werden, ob es einen Zusammenhang zwischen Energieinhalt, Zellformat und initialen Zellvariationen gibt.

Weiterführende Studien zum Alterungsverhalten von Einzelzellen können dazu dienen eine zeitoptimierte Vorkonditionierung zu entwickeln, um eine geringere Alterungsrate während des anschließenden Betriebs bei niedrigen Umgebungstemperaturen zu erreichen. Der positive Einfluss einer verlängerten CV-Phase für die verwendete Zelle mit SiC/NMC-811 sollte für weitere Zellformate und weitere Elektrodenmaterialien untersucht werden. Ob für andere Zellformate oder Elektrodenmaterialien die Einschränkung der oberen Spannungsgrenze ebenfalls zu einer deutlich verringerten Alterungsrate führt, sollte ebenfalls Teil nachfolgender Studien sein. Gleichzeitig kann hier geprüft werden, ob die DCA das geeignete Werkzeug ist, um die obere Spannungsgrenze festzulegen. Hinsichtlich des gewählten Lastprofils ist für weitere Studien ein anwendungsnahes Profil anzuraten. Ein mögliches Beispiel für ein anwendungsnahes Profil ist das Schnellladen. Da beim Schnellladen aufgrund der benötigten C-Raten mit einer erhöhten Inhomogenität in der Zelle zu rechnen ist, wäre besonders interessant zu untersuchen, ob eine verlängerte CV-Phase in nachfolgenden Ladephasen homogenisierend wirkt und dadurch die Alterungsrate auch bei hohen Ladeströmen positiv beeinflusst wird. Eine weitere praktische Anwendung wäre die Alterung von Zellen durch eine Teilzyklisierung mit unterschiedlichen mittleren SOC, wodurch wertvolle Informationen über den Einfluss von Teilzyklen auf die Alterungsrate gewonnen werden können.

Da die Temperatur viele physikochemische Prozesse innerhalb der LIZ beeinflusst, sollten nachfolgende Studien den Einfluss einer inhomogenen Temperaturverteilung, der Kühlstrategie und der thermischen Anbindung der Zellen auf das Alterungsverhalten und die langfristigen Zellvariationen untersuchen. Nach einer eingehenden Untersuchung des Temperatureinflusses sollte anschließend erneut geprüft werden, ob Zellen vor dem Verbau in einem Batteriemodul nochmals nach Kapazität oder Widerstand sortiert werden sollten oder die genannten Einflüsse einen dominierenden Einfluss auf langfristige Zellvariationen haben.

In einem parallel verschalteten System liegt für gewöhnlich keine Information über die Stromaufteilung zwischen den parallel verschalteten Zellen vor. Da aus Sicherheitsgründen jedoch die Zellpaketspannung gemessen wird, sollten weitere Analysen den Einfluss zellinterner und zellexterner Faktoren auf die Zellpaketspannung untersuchen. Daraus kann anschließend ein Bewertungsschema zur Detektion von Fehlstellen entwickelt werden, was den Modul- und Systemherstellern helfen soll die Ausfallsicherheit und Lebensdauer ihrer Produkte zu erhöhen und dadurch ihre Wertschöpfungskette besser abzusichern.

Nicht zuletzt sollten die gewonnenen Erkenntnisse aus den Alterungsstudien an Einzelzellen und an parallel verschalteten Zellen dazu genutzt werden, das Simulationsmodell um ein Alterungsmodell zu erweitern. Mit Hilfe eines parametrisierten Alterungsmodells können anschließend Sensitivitätsanalysen durchgeführt werden, um den Einfluss initialer Zellvariationen, zellinterner und zellexterner Faktoren sowie unterschiedlicher Kühlstrategien und Systemkonfigurationen auf die Stromaufteilung, das Alterungsverhalten und die Entwicklung von Zellvariationen zu bewerten. Der Einsatz eines solchen Modells wäre eine Möglichkeit, zukünftige Untersuchungen zeit- und ressourcenschonend durchzuführen und wird daher dringend angeraten.

Der weitere Durchbruch der Elektromobilität hängt für Teile der Gesellschaft womöglich auch damit

zusammen, Vertrauen in eine neue Technologie zu entwickeln. Derzeit achten Kunden vor allem auf Werte wie die maximale Reichweite oder die Schnellladefähigkeit eines BEV, die im täglichen Betrieb direkt erfahrbar sind [5]. Die langfristigen Auswirkungen einer eingeschränkten Reichweite oder einer verlängerten Ladezeit auf die Lebensdauer des Batteriesystems spielen demnach oftmals noch eine untergeordnete Rolle. Es ist daher die Aufgabe von Wissenschaft und Industrie, der Gesellschaft dieses komplexe Thema nahe zu bringen und ein grundsätzliches Verständnis für bestimmte Zusammenhänge, wie etwa zwischen nutzbarem SOC-Fenster, Reichweite und Lebensdauer des Batteriesystems zu vermitteln. Erst durch dieses zusätzliche Verständnis und wiederholtes Reflektieren des tatsächlichen Nutzungsverhaltens kann auch eine Akzeptanz für weniger maximale Reichweiten und längere Ladezeiten entstehen, die viele Nutzer bei alltäglichen Fahrten nur selten einschränken würden [5].

Literaturverzeichnis

- [1] F. Hacker, R. Blanck, F. Hülsmann, P. Kasten, C. Loreck, S. Ludig, M. Mottschall und W. Zimmer. *eMobil 2050 - Szenarien zum möglichen Beitrag des elektrischen Verkehrs zum langfristigen Klimaschutz*. Hrsg. von Öko-Institut e.V. Berlin, 2014.
- [2] S. Karlsson. „What are the value and implications of two-car households for the electric car?“ In: *Transportation Research Part C: Emerging Technologies* 81 (2017), S. 1–17. DOI: 10.1016/j.trc.2017.05.001.
- [3] I. Frenzel, Jarass, Julia, Trommer, Stefan und B. Lenz. *Erstnutzer von Elektrofahrzeugen in Deutschland*. Hrsg. von Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, DLR. Berlin, 2015.
- [4] Creditreform Boniversum GmbH. *Verbraucherumfrage 07/2017 Elektromobilität*. Hrsg. von Creditreform Boniversum GmbH. Neuss, 2017.
- [5] I. Semanjski und S. Gautama. „Forecasting the State of Health of Electric Vehicle Batteries to Evaluate the Viability of Car Sharing Practices“. In: *Energies* 9.12 (2016), S. 1025. DOI: 10.3390/en9121025.
- [6] P. Keil. „Aging of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles“. Dissertation. München: Technische Universität München, 2017.
- [7] I. Zilberman. „Influence of Initial Cell-to-Cell Variations, Different Self-Discharge and Aging Rates on the Utilization of Large Lithium-Ion Battery Packs“. Dissertation. München: Technische Universität München, 2020.
- [8] M. Dubarry, C. Truchot, M. Cugnet, B. Y. Liaw, K. Gering, S. Sazhin, D. Jamison und C. Michelbacher. „Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I: Initial characterizations“. In: *Journal of Power Sources* 196.23 (2011), S. 10328–10335. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.077.
- [9] K. Rumpf, A. Rheinfeld, M. Schindler, J. Keil, T. Schua und A. Jossen. „Influence of Cell-to-Cell Variations on the Inhomogeneity of Lithium-Ion Battery Modules“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2018), A2587–A2607. DOI: 10.1149/2.0111811jes.
- [10] K. Rumpf, M. Naumann und A. Jossen. „Experimental investigation of parametric cell-to-cell variation and correlation based on 1100 commercial lithium-ion cells“. In: *Journal of Energy Storage* 14 (2017), S. 224–243. DOI: 10.1016/j.est.2017.09.010.
- [11] I. Zilberman, S. Ludwig, M. Schiller und A. Jossen. „Online aging determination in lithium-ion battery module with forced temperature gradient“. In: *Journal of Energy Storage* 28 (2020), S. 101170. DOI: 10.1016/j.est.2019.101170.
- [12] B. Kenney, K. Darcovich, D. D. MacNeil und I. J. Davidson. „Modelling the impact of variations in electrode manufacturing on lithium-ion battery modules“. In: *Journal of Power Sources* 213 (2012), S. 391–401. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.065.
- [13] D. Shin, M. Poncino, E. Macii und N. Chang. „A Statistical Model-Based Cell-to-Cell Variability Management of Li-ion Battery Pack“. In: *IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems* 34.2 (2015), S. 252–265. DOI: 10.1109/TCAD.2014.2384506.

- [14] AUDI AG Communication. *Audi e-tron - Battery and Safety*. 2018. URL: <https://www.audi-technology-portal.de/en> (besucht am 28.05.2021).
- [15] Jaguar Land Rover Limited. *JAGUAR I-PACE: THE ART OF ELECTRIC PERFORMANCE*. 2018. URL: <https://media.jaguar.com/2018/jaguar-i-pace-art-electric-performance> (besucht am 28.05.2021).
- [16] M. Wienkötter. *The battery: Sophisticated thermal management, 800-volt system voltage*. URL: <https://newsroom.porsche.com/en/products/taycan/battery-18557.html> (besucht am 28.05.2021).
- [17] M. Baumann, L. Wildfeuer, S. Rohr und M. Lienkamp. „Parameter variations within Li-Ion battery packs – Theoretical investigations and experimental quantification“. In: *Journal of Energy Storage* 18 (2018), S. 295–307. DOI: 10.1016/j.est.2018.04.031.
- [18] F. An, J. Huang, C. Wang, Z. Li, J. Zhang, S. Wang und P. Li. „Cell sorting for parallel lithium-ion battery systems: Evaluation based on an electric circuit model“. In: *Journal of Energy Storage* 6 (2016), S. 195–203. DOI: 10.1016/j.est.2016.04.007.
- [19] M. J. Brand, M. H. Hofmann, M. Steinhardt, S. F. Schuster und A. Jossen. „Current distribution within parallel-connected battery cells“. In: *Journal of Power Sources* 334 (2016), S. 202–212. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.010.
- [20] T. Bruen und J. Marco. „Modelling and experimental evaluation of parallel connected lithium ion cells for an electric vehicle battery system“. In: *Journal of Power Sources* 310 (2016), S. 91–101. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.001.
- [21] M. Dubarry, A. Devie und B. Y. Liaw. „Cell-balancing currents in parallel strings of a battery system“. In: *Journal of Power Sources* 321 (2016), S. 36–46. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.125.
- [22] A. Fill, S. Koch, A. Pott und K.-P. Birke. „Current distribution of parallel-connected cells in dependence of cell resistance, capacity and number of parallel cells“. In: *Journal of Power Sources* 407 (2018), S. 147–152. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.061.
- [23] M. H. Hofmann, K. Czyrka, M. J. Brand, M. Steinhardt, A. Noel, F. B. Spingler und A. Jossen. „Dynamics of current distribution within battery cells connected in parallel“. In: *Journal of Energy Storage* 20 (2018), S. 120–133. DOI: 10.1016/j.est.2018.08.013.
- [24] M. P. Klein und J. W. Park. „Current Distribution Measurements in Parallel-Connected Lithium-Ion Cylindrical Cells under Non-Uniform Temperature Conditions“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.9 (2017), A1893–A1906.
- [25] S. Paul, C. Diegelmann, H. Kabza und W. Tillmetz. „Analysis of ageing inhomogeneities in lithium-ion battery systems“. In: *Journal of Power Sources* 239 (2013), S. 642–650. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.068.
- [26] S. F. Schuster, M. J. Brand, P. Berg, M. Gleissenberger und A. Jossen. „Lithium-ion cell-to-cell variation during battery electric vehicle operation“. In: *Journal of Power Sources* 297 (2015), S. 242–251. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.08.001.
- [27] C. Campestrini, P. Keil, S. F. Schuster und A. Jossen. „Ageing of lithium-ion battery modules with dissipative balancing compared with single-cell ageing“. In: *Journal of Energy Storage* 6 (2016), S. 142–152. DOI: 10.1016/j.est.2016.03.004.

-
- [28] T. Baumhöfer, M. Brühl, S. Rothgang und D. U. Sauer. „Production caused variation in capacity aging trend and correlation to initial cell performance“. In: *Journal of Power Sources* 247 (2014), S. 332–338. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.108.
- [29] P.-F. Lory, B. Mathieu, S. Genies, Y. Reynier, A. Boulineau, W. Hong und M. Chandesaris. „Probing Silicon Lithiation in Silicon-Carbon Blended Anodes with a Multi-Scale Porous Electrode Model“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.12 (2020), S. 120506. DOI: 10.1149/1945-7111/abaa69.
- [30] T. B. Reddy, Hrsg. *Linden’s Handbook of Batteries*. 4. Aufl. New York, NY: McGraw-Hill, 2011.
- [31] A. Jossen und W. Weydanz. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. 2. überarbeitete Auflage. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2019. ISBN: 9783736999459.
- [32] A. H. Whitehead und M. Schreiber. „Current Collectors for Positive Electrodes of Lithium-Based Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152.11 (2005), A2105–A2113. DOI: 10.1149/1.2039587.
- [33] D. Anseán, G. Baure, M. González, I. Cameán, A. B. García und M. Dubarry. „Mechanistic investigation of silicon-graphite/LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ commercial cells for non-intrusive diagnosis and prognosis“. In: *Journal of Power Sources* 459 (2020), S. 227882. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227882.
- [34] W. Liu, P. Oh, X. Liu, M.-J. Lee, W. Cho, S. Chae, Y. Kim und J. Cho. „Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries“. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 54.15 (2015), S. 4440–4457. DOI: 10.1002/anie.201409262.
- [35] 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“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.13 (2015), S. 6709–6732. DOI: 10.1039/C5TA00361J.
- [36] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee und G. Yushin. „Li-ion battery materials: present and future“. In: *Materials Today* 18.5 (2015), S. 252–264. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [37] J. Chen, J. Liu, Y. Qi, T. Sun und X. Li. „Unveiling the Roles of Binder in the Mechanical Integrity of Electrodes for Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160.9 (2013), A1502–A1509. DOI: 10.1149/2.088309jes.
- [38] S. Mandal, J. M. Amarilla, J. Ibáñez und J. M. Rojo. „The Role of Carbon Black in LiMn₂O₄-Based Composites as Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 148.1 (2001), A24. DOI: 10.1149/1.1339026.
- [39] X. Huang. „Separator technologies for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 15.4 (2011), S. 649–662. DOI: 10.1007/s10008-010-1264-9.
- [40] K. Xu. „Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries“. In: *Chemical reviews* 104.10 (2004), S. 4303–4417. DOI: 10.1021/cr030203g.
- [41] J. R. Dahn und G. M. Ehrlich. „Lithium-Ion Batteries“. In: *Linden’s Handbook of Batteries*. Hrsg. von T. B. Reddy. Bd. 4. New York, NY: McGraw-Hill, 2011, S. 26.1–26.79.
- [42] D. Aurbach. „Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 89.2 (2000), S. 206–218. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00431-6.

- [43] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno und B. Scrosati. „Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future“. In: *Nature materials* 8.8 (2009), S. 621–629. DOI: 10.1038/nmat2448.
- [44] P. Kurzweil und K. Brandt. „SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS | Overview“. In: *Encyclopedia of electrochemical power sources*. Hrsg. von J. Garche. Amsterdam: Elsevier, 2009, S. 1–26. ISBN: 9780444527455. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00185-4.
- [45] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho und G. Pasaoglu. „The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 89 (2018), S. 292–308. DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.002.
- [46] S. Goriparti, E. Miele, F. de Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria und C. Capiglia. „Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 257 (2014), S. 421–443. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
- [47] X. Li, A. M. Colclasure, D. P. Finegan, D. Ren, Y. Shi, X. Feng, L. Cao, Y. Yang und K. Smith. „Degradation mechanisms of high capacity 18650 cells containing Si-graphite anode and nickel-rich NMC cathode“. In: *Electrochimica Acta* 297 (2019), S. 1109–1120. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.194.
- [48] M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix und Y. Cui. „25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries“. In: *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 25.36 (2013), S. 4966–4985. DOI: 10.1002/adma.201301795.
- [49] F. Jeschull, Y. Surace, S. Zürcher, G. Lari, M. E. Spahr, P. Novák und S. Trabesinger. „Graphite Particle-Size Induced Morphological and Performance Changes of Graphite–Silicon Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.10 (2020), S. 100535. DOI: 10.1149/1945-7111/ab9b9a.
- [50] T. M. M. Heenan, A. Jnawali, M. D. R. Kok, T. G. Tranter, C. Tan, A. Dimitrijevic, R. Jarvis, D. J. L. Brett und P. R. Shearing. „An Advanced Microstructural and Electrochemical Datasheet on 18650 Li-Ion Batteries with Nickel-Rich NMC811 Cathodes and Graphite-Silicon Anodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.14 (2020), S. 140530. DOI: 10.1149/1945-7111/abc4c1.
- [51] Y. Reynier et al. „Practical implementation of Li doped SiO in high energy density 21700 cell“. In: *Journal of Power Sources* 450 (2020), S. 227699. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227699.
- [52] F. Ozanam und M. Rosso. „Silicon as anode material for Li-ion batteries“. In: *Materials Science and Engineering: B* 213 (2016), S. 2–11. DOI: 10.1016/j.mseb.2016.04.016.
- [53] H. Popp, N. Zhang, M. Jahn, M. Arrinda, S. Ritz, M. Faber, D. U. Sauer, P. Azais und I. Cendoya. „Ante-mortem analysis, electrical, thermal, and ageing testing of state-of-the-art cylindrical lithium-ion cells“. In: *e & i Elektrotechnik und Informationstechnik* 137.4-5 (2020), S. 169–176. DOI: 10.1007/s00502-020-00814-9.
- [54] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi und K. Sawai. „Formation of Lithium–Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 140.9 (1993), S. 2490–2498. DOI: 10.1149/1.2220849.

-
- [55] W. H. Woodford, W. C. Carter und Y.-M. Chiang. „Design criteria for electrochemical shock resistant battery electrodes“. In: *Energy & Environmental Science* 5.7 (2012), S. 8014. DOI: 10.1039/c2ee21874g.
- [56] B. Rieger, S. Schlueter, S. V. Erhard, J. Schmalz, G. Reinhart und A. Jossen. „Multi-scale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery“. In: *Journal of Energy Storage* 6 (2016), S. 213–221. DOI: 10.1016/j.est.2016.01.006.
- [57] 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“. In: *ChemSusChem* 13.3 (2020), S. 529–538. DOI: 10.1002/cssc.201903139.
- [58] J. Sturm, A. Rheinfeld, I. Zilberman, F. B. Spingler, S. Kosch, F. Frie und A. Jossen. „Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging“. In: *Journal of Power Sources* 412 (2019), S. 204–223. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.043.
- [59] M. D. R. Kok, J. B. Robinson, J. S. Weaving, A. Jnawali, M. Pham, F. Iacoviello, D. J. L. Brett und P. R. Shearing. „Virtual unrolling of spirally-wound lithium-ion cells for correlative degradation studies and predictive fault detection“. In: *Sustainable Energy & Fuels* 3.11 (2019), S. 2972–2976. DOI: 10.1039/c9se00500e.
- [60] 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“. In: *Journal of Energy Storage* 26 (2019), S. 100900. DOI: 10.1016/j.est.2019.100900.
- [61] M. Schindler, A. Durdel, J. Sturm, P. Jocher und A. Jossen. „On the Impact of Internal Cross-Linking and Connection Properties on the Current Distribution in Lithium-Ion Battery Modules“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.12 (2020), S. 120542. DOI: 10.1149/1945-7111/abad6b.
- [62] M. Schindler, J. Sturm, S. Ludwig, J. Schmitt und A. Jossen. „Evolution of Initial Cell-to-Cell Variations During a Three-Year Production Cycle“. In: *eTransportation* 8 (2021), S. 100102. DOI: 10.1016/j.etrans.2020.100102.
- [63] E. Sarasketa-Zabala, I. Laresgoiti, I. Alava, M. Rivas, I. Villarreal und F. Blanco. „Validation of the methodology for lithium-ion batteries lifetime prognosis“. In: *2013 World Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27)*. 2013, S. 1–12. DOI: 10.1109/EVS.2013.6914730.
- [64] C. R. Birkel, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce und D. A. Howey. „Degradation diagnostics for lithium ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 341 (2017), S. 373–386. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [65] A. S. Keefe, R. Weber, I. G. Hill und J. R. Dahn. „Studies of the SEI layers in Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O₂/Artificial Graphite Cells after Formation and after Cycling“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.12 (2020), S. 120507. DOI: 10.1149/1945-7111/abaa1b.
- [66] J. Vetter et al. „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 147.1-2 (2005), S. 269–281. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [67] E. Peled und D. Golodnitsky. „SEI on lithium, graphite, disordered carbons and thin-based alloys“. In: *Lithium-ion batteries*. Hrsg. von P. B. Balbuena und Y. Wang. London: Imperial College Press, 2004, S. 1–69. ISBN: 978-1-86094-362-1. DOI: 10.1142/9781860946448_0001.

- [68] V. A. Agubra und J. W. Fergus. „The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode“. In: *Journal of Power Sources* 268 (2014), S. 153–162. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.024.
- [69] I. A. Shkrob, Y. Zhu, T. W. Marin und D. Abraham. „Reduction of Carbonate Electrolytes and the Formation of Solid-Electrolyte Interface (SEI) in Lithium-Ion Batteries. 1. Spectroscopic Observations of Radical Intermediates Generated in One-Electron Reduction of Carbonates“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.38 (2013), S. 19255–19269. DOI: 10.1021/jp406274e.
- [70] V. Agubra und J. Fergus. „Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms“. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 6.4 (2013), S. 1310–1325. DOI: 10.3390/ma6041310.
- [71] S.-P. Kim, A. C. van Duin und V. B. Shenoy. „Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study“. In: *Journal of Power Sources* 196.20 (2011), S. 8590–8597. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.061.
- [72] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev und R. J. Staniewicz. „Main aging mechanisms in Li ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 146.1-2 (2005), S. 90–96. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.172.
- [73] H. J. Ploehn, P. Ramadass und R. E. White. „Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151.3 (2004), A456–A462. DOI: 10.1149/1.1644601.
- [74] P. Röder, B. Stiaszny, J. C. Ziegler, N. Baba, P. Lagaly und H.-D. Wiemhöfer. „The impact of calendar aging on the thermal stability of a $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ /graphite lithium-ion cell“. In: *Journal of Power Sources* 268 (2014), S. 315–325. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.040.
- [75] M. Hahn, H. Buqa, P. W. Ruch, D. Goers, M. E. Spahr, J. Ufheil, P. Novák und R. Kötz. „A Dilatometric Study of Lithium Intercalation into Powder-Type Graphite Electrodes“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 11.9 (2008), A151–A154. DOI: 10.1149/1.2940573.
- [76] G. Ning, B. Haran und B. N. Popov. „Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates“. In: *Journal of Power Sources* 117.1-2 (2003), S. 160–169. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00029-6.
- [77] J.-H. Kim, S. C. Woo, M.-S. Park, K. J. Kim, T. Yim, J.-S. Kim und Y.-J. Kim. „Capacity fading mechanism of LiFePO_4 -based lithium secondary batteries for stationary energy storage“. In: *Journal of Power Sources* 229 (2013), S. 190–197. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.024.
- [78] T. G. Zavalis, M. Klett, M. H. Kjell, M. Behm, R. W. Lindström und G. Lindbergh. „Aging in lithium-ion batteries: Model and experimental investigation of harvested LiFePO_4 and mesocarbon microbead graphite electrodes“. In: *Electrochimica Acta* 110 (2013), S. 335–348. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.081.
- [79] R. Deshpande, M. Verbrugge, Y.-T. Cheng, J. Wang und P. Liu. „Battery Cycle Life Prediction with Coupled Chemical Degradation and Fatigue Mechanics“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.10 (2012), A1730–A1738. DOI: 10.1149/2.049210jes.
- [80] 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“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.10 (2015), A2026–A2035. DOI: 10.1149/2.0291510jes.

-
- [81] I. Laresgoiti, S. Käbitz, M. Ecker und D. U. Sauer. „Modeling mechanical degradation in lithium ion batteries during cycling: Solid electrolyte interphase fracture“. In: *Journal of Power Sources* 300 (2015), S. 112–122. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.033.
- [82] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan und R. Kostecki. „Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation“. In: *Journal of Power Sources* 195.11 (2010), S. 3655–3660. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.034.
- [83] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi und Y. Ein-Eli. „On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 45.1-2 (1999), S. 67–86. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00194-2.
- [84] P. Liu, J. Wang, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser und P. Finamore. „Aging Mechanisms of LiFePO₄ Batteries Deduced by Electrochemical and Structural Analyses“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157.4 (2010), A499–A507. DOI: 10.1149/1.3294790.
- [85] C. von Lüders, V. Zinth, S. V. Erhard, P. J. Osswald, M. Hofmann, R. Gilles und A. Jossen. „Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction“. In: *Journal of Power Sources* 342 (2017), S. 17–23. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.032.
- [86] 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“. In: *Journal of Power Sources* 245 (2014), S. 208–216. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.130.
- [87] V. Zinth et al. „Inhomogeneity and relaxation phenomena in the graphite anode of a lithium-ion battery probed by in situ neutron diffraction“. In: *Journal of Power Sources* 361 (2017), S. 54–60. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.060.
- [88] 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“. In: *Journal of Power Sources* 271 (2014), S. 152–159. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.168.
- [89] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study“. In: *Journal of Power Sources* 262 (2014), S. 129–135. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.
- [90] S. J. Harris, A. Timmons, D. R. Baker und C. Monroe. „Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes“. In: *Chemical Physics Letters* 485.4-6 (2010), S. 265–274. DOI: 10.1016/j.cpllett.2009.12.033.
- [91] M. W. Verbrugge und B. J. Koch. „The effect of large negative potentials and overcharge on the electrochemical performance of lithiated carbon“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 436.1-2 (1997), S. 1–7. DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00031-4.
- [92] B. Bitzer und A. Gruhle. „A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness“. In: *Journal of Power Sources* 262 (2014), S. 297–302. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.142.
- [93] M. Fleischhammer, T. Waldmann, G. Bisle, B.-I. Hogg und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 274 (2015), S. 432–439. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.135.

- [94] J. Wandt, C. Marino, H. A. Gasteiger, P. Jakes, R.-A. Eichel und J. Granwehr. „Operando electron paramagnetic resonance spectroscopy – formation of mossy lithium on lithium anodes during charge–discharge cycling“. In: *Energy & Environmental Science* 8.4 (2015), S. 1358–1367. DOI: 10.1039/C4EE02730B.
- [95] M. Petzl und M. A. Danzer. „Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 254 (2014), S. 80–87. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.060.
- [96] S. S. Zhang, K. Xu und T. R. Jow. „Study of the charging process of a LiCoO₂-based Li-ion battery“. In: *Journal of Power Sources* 160.2 (2006), S. 1349–1354. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.087.
- [97] 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“. In: *Journal of Energy Storage* 1 (2015), S. 44–53. DOI: 10.1016/j.est.2015.05.003.
- [98] K. G. Gallagher et al. „Optimizing Areal Capacities through Understanding the Limitations of Lithium-Ion Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.2 (2016), A138–A149. DOI: 10.1149/2.0321602jes.
- [99] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler und J. Garche. „Aging mechanisms of lithium cathode materials“. In: *Journal of Power Sources* 127.1-2 (2004), S. 58–64. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.034.
- [100] Y. Zhang und C.-Y. Wang. „Cycle-Life Characterization of Automotive Lithium-Ion Batteries with LiNiO₂ Cathode“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156.7 (2009), A527–A535. DOI: 10.1149/1.3126385.
- [101] D. P. Abraham, S. Kawauchi und D. W. Dees. „Modeling the impedance versus voltage characteristics of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂“. In: *Electrochimica Acta* 53.5 (2008), S. 2121–2129. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.018.
- [102] K. Amine, C. H. Chen, J. Liu, M. Hammond, A. Jansen, D. Dees, I. Bloom, D. Vissers und G. Henriksen. „Factors responsible for impedance rise in high power lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 97-98 (2001), S. 684–687. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00701-7.
- [103] R. Kostecky, L. Norin, X. Song und F. McLarnon. „Diagnostic Studies of Polyolefin Separators in High-Power Li-Ion Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151.4 (2004), A522–A526. DOI: 10.1149/1.1649233.
- [104] K. Edström, T. Gustaffson und J. Thomas. „The cathode-electrolyte interface in a Li-ion battery“. In: *Lithium-ion batteries*. Hrsg. von P. B. Balbuena und Y. Wang. London: Imperial College Press, 2004, S. 337–364. ISBN: 978-1-86094-362-1. DOI: 10.1142/9781860946448_0008.
- [105] M. Shikano, H. Kobayashi, S. Koike, H. Sakaebe, Y. Saito, H. Hori, H. Kageyama und K. Tatsumi. „X-ray absorption near-edge structure study on positive electrodes of degraded lithium-ion battery“. In: *Journal of Power Sources* 196.16 (2011), S. 6881–6883. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.042.
- [106] M. K. Rahman und Y. Saito. „Investigation of positive electrodes after cycle testing of high-power Li-ion battery cells“. In: *Journal of Power Sources* 174.2 (2007), S. 889–894. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.222.

-
- [107] N. Dupré, J.-F. Martin, J. Oliveri, P. Soudan, A. Yamada, R. Kanno und D. Guyomard. „Relationship between surface chemistry and electrochemical behavior of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ positive electrode in a lithium-ion battery“. In: *Journal of Power Sources* 196.10 (2011), S. 4791–4800. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.049.
- [108] W.-S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen und X.-Q. Yang. „A comparative study on structural changes of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ during first charge using in situ XRD“. In: *Electrochemistry Communications* 8.8 (2006), S. 1257–1262. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.06.005.
- [109] D. A. Stevens, R. Y. Ying, R. Fathi, J. N. Reimers, J. E. Harlow und J. R. Dahn. „Using High Precision Coulometry Measurements to Compare the Degradation Mechanisms of NMC/LMO and NMC-Only Automotive Scale Pouch Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 161.9 (2014), A1364–A1370. DOI: 10.1149/2.0971409jes.
- [110] T. Joshi, K. Eom, G. Yushin und T. F. Fuller. „Effects of Dissolved Transition Metals on the Electrochemical Performance and SEI Growth in Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 161.12 (2014), A1915–A1921. DOI: 10.1149/2.0861412jes.
- [111] N. P. W. Pieczonka, Z. Liu, P. Lu, K. L. Olson, J. Moote, B. R. Powell und J.-H. Kim. „Understanding Transition-Metal Dissolution Behavior in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ High-Voltage Spinel for Lithium Ion Batteries“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.31 (2013), S. 15947–15957. DOI: 10.1021/jp405158m.
- [112] I. Buchberger, S. Seidlmayer, A. Pokharel, M. Piana, J. Hattendorff, P. Kudejova, R. Gilles und H. A. Gasteiger. „Aging Analysis of Graphite/ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Cells Using XRD, PGAA, and AC Impedance“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.14 (2015), A2737–A2746. DOI: 10.1149/2.0721514jes.
- [113] F. Lin, I. M. Markus, D. Nordlund, T.-C. Weng, M. D. Asta, H. L. Xin und M. M. Doeff. „Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries“. In: *Nature communications* 5 (2014), S. 3529. DOI: 10.1038/ncomms4529.
- [114] J. Wang et al. „Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel–cobalt–manganese oxide + spinel manganese oxide positives: Part 1, aging mechanisms and life estimation“. In: *Journal of Power Sources* 269 (2014), S. 937–948. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.030.
- [115] J. C. Burns, A. Kassam, N. N. Sinha, L. E. Downie, L. Solnickova, B. M. Way und J. R. Dahn. „Predicting and Extending the Lifetime of Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160.9 (2013), A1451–A1456. DOI: 10.1149/2.060309jes.
- [116] L. Bodenes, R. Naturel, H. Martinez, R. Dedryvère, M. Menetrier, L. Croguennec, J.-P. Pérès, C. Tessier und F. Fischer. „Lithium secondary batteries working at very high temperature: Capacity fade and understanding of aging mechanisms“. In: *Journal of Power Sources* 236 (2013), S. 265–275. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.067.
- [117] J. Wang, Y. Tang, J. Yang, R. Li, G. Liang und X. Sun. „Nature of LiFePO_4 aging process: Roles of impurity phases“. In: *Journal of Power Sources* 238 (2013), S. 454–463. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.061.

- [118] B. Stiaszny, J. C. Ziegler, E. E. Krauß, M. Zhang, J. P. Schmidt und E. Ivers-Tiffée. „Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn_2O_4 -NMC/graphite lithium ion batteries part II: Calendar aging“. In: *Journal of Power Sources* 258 (2014), S. 61–75. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.019.
- [119] P. Arora, R. E. White und M. Doyle. „Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 145.10 (1998), S. 3647–3667. DOI: 10.1149/1.1838857.
- [120] S. Albrecht, J. Kümpers, M. Krufft, S. Malcus, C. Vogler, M. Wahl und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Electrochemical and thermal behavior of aluminum- and magnesium-doped spherical lithium nickel cobalt mixed oxides $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ (M = Al, Mg)“. In: *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), S. 178–183. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00175-7.
- [121] D. Mohanty und H. Gabrisch. „Microstructural investigation of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ($x \leq 1$) and its aged products via magnetic and diffraction study“. In: *Journal of Power Sources* 220 (2012), S. 405–412. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.005.
- [122] D. Abraham, R. Twisten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen und K. Amine. „Surface changes on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ particles during testing of high-power lithium-ion cells“. In: *Electrochemistry Communications* 4.8 (2002), S. 620–625. DOI: 10.1016/S1388-2481(02)00388-0.
- [123] D. P. Abraham, E. M. Reynolds, E. Sammann, A. N. Jansen und D. W. Dees. „Aging characteristics of high-power lithium-ion cells with $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ electrodes“. In: *Electrochimica Acta* 51.3 (2005), S. 502–510. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.05.008.
- [124] R. P. Day, J. Xia, R. Petibon, J. Rucska, H. Wang, A. T. B. Wright und J. R. Dahn. „Differential Thermal Analysis of Li-Ion Cells as an Effective Probe of Liquid Electrolyte Evolution during Aging“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.14 (2015), A2577–A2581. DOI: 10.1149/2.0181514jes.
- [125] L. O. Valoen und J. N. Reimers. „Transport Properties of LiPF_6 -Based Li-Ion Battery Electrolytes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152.5 (2005), A882–A891. DOI: 10.1149/1.1872737.
- [126] M. S. Ding, K. Xu, S. S. Zhang, K. Amine, G. L. Henriksen und T. R. Jow. „Change of Conductivity with Salt Content, Solvent Composition, and Temperature for Electrolytes of LiPF_6 in Ethylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 148.10 (2001), A1196–A1204. DOI: 10.1149/1.1403730.
- [127] A. Matasso, D. Wong, D. Wetz und F. Liu. „Effects of High-Rate Cycling on the Bulk Internal Pressure Rise and Capacity Degradation of Commercial LiCoO_2 Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.6 (2015), A885–A891. DOI: 10.1149/2.0461506jes.
- [128] C. J. Weber, S. Geiger, S. Falusi und M. Roth. „Material review of Li ion battery separators“. In: *Proceedings of the 1st International Freiberg Conference on Electrochemical Storage Materials*. AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, 2014, S. 66–81. DOI: 10.1063/1.4878480.
- [129] Y. Merla, B. Wu, V. Yufit, N. P. Brandon, R. F. Martinez-Botas und G. J. Offer. „Novel application of differential thermal voltammetry as an in-depth state-of-health diagnosis method for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 307 (2016), S. 308–319. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.122.

-
- [130] J. Cannarella und C. B. Arnold. „The Effects of Defects on Localized Plating in Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.7 (2015), A1365–A1373. DOI: 10.1149/2.1051507jes.
- [131] L. D. Ellis, J. P. Allen, L. M. Thompson, J. E. Harlow, W. J. Stone, I. G. Hill und J. R. Dahn. „Quantifying, Understanding and Evaluating the Effects of Gas Consumption in Lithium-Ion Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.14 (2017), A3518–A3528. DOI: 10.1149/2.0191714jes.
- [132] J. Cannarella und C. B. Arnold. „Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells“. In: *Journal of Power Sources* 245 (2014), S. 745–751. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.165.
- [133] T. Waldmann, S. Gorse, T. Samtleben, G. Schneider, V. Knoblauch und M. Wohlfahrt-Mehrens. „A Mechanical Aging Mechanism in Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 161.10 (2014), A1742–A1747. DOI: 10.1149/2.1001410jes.
- [134] M. A. Danzer, V. Liebau und F. Maglia. „Aging of lithium-ion batteries for electric vehicles“. In: *Advances in battery technologies for electric vehicles*. Hrsg. von B. Scrosati, J. Garche und W. Tillmetz. Woodhead Publishing series in energy. Amsterdam u. a.: Woodhead Publishing, 2015, S. 359–387. ISBN: 9781782423775. DOI: 10.1016/B978-1-78242-377-5.00014-5.
- [135] W. A. Schalkwijk und B. Scrosati. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 2002. ISBN: 9780306475085. DOI: 10.1007/b113788.
- [136] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, L. M. Rodriguez-Martinez und I. Villarreal. „Calendar ageing analysis of a LiFePO₄/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions“. In: *Journal of Power Sources* 272 (2014), S. 45–57. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.051.
- [137] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker und D. U. Sauer. „A holistic aging model for Li(NiMnCo)O₂ based 18650 lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 257 (2014), S. 325–334. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.012.
- [138] 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“. In: *Journal of Power Sources* 239 (2013), S. 604–610. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.041.
- [139] D. U. Sauer. „BATTERIES | Charge–Discharge Curves“. In: *Encyclopedia of electrochemical power sources*. Hrsg. von J. Garche. Amsterdam: Elsevier, 2009, S. 443–451. ISBN: 9780444527455. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00052-6.
- [140] S. S. Choi und H. S. Lim. „Factors that affect cycle-life and possible degradation mechanisms of a Li-ion cell based on LiCoO₂“. In: *Journal of Power Sources* 111.1 (2002), S. 130–136. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00305-1.
- [141] F. M. Kindermann, P. J. Osswald, G. Ehlert, J. Schuster, A. Rheinfeld und A. Jossen. „Reducing Inhomogeneous Current Density Distribution in Graphite Electrodes by Design Variation“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.11 (2017), E3105–E3113. DOI: 10.1149/2.0131711jes.
- [142] Y.-H. Liu, C.-H. Hsieh und Y.-F. Luo. „Search for an Optimal Five-Step Charging Pattern for Li-Ion Batteries Using Consecutive Orthogonal Arrays“. In: *IEEE Transactions on Energy Conversion* 26.2 (2011), S. 654–661. DOI: 10.1109/TEC.2010.2103077.

- [143] Y. Luo, Y. Liu und S. Wang. „Search for an optimal multistage charging pattern for lithium-ion batteries using the Taguchi approach“. In: *TENCON 2009 - 2009 IEEE Region 10 Conference*. Singapur, 2009, S. 1–5. ISBN: 2159-3450. DOI: 10.1109/TENCON.2009.5395823.
- [144] F. Savoye, P. Venet, M. Millet und J. Groot. „Impact of Periodic Current Pulses on Li-Ion Battery Performance“. In: *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 59.9 (2012), S. 3481–3488. DOI: 10.1109/TIE.2011.2172172.
- [145] B. K. Purushothaman und U. Landau. „Rapid Charging of Lithium-Ion Batteries Using Pulsed Currents“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 153.3 (2006), A533–A542. DOI: 10.1149/1.2161580.
- [146] B. K. Purushothaman, P. W. Morrison und U. Landau. „Reducing Mass-Transport Limitations by Application of Special Pulsed Current Modes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152.4 (2005), J33–J39. DOI: 10.1149/1.1861172.
- [147] J. Li, E. Murphy, J. Winnick und P. A. Kohl. „The effects of pulse charging on cycling characteristics of commercial lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 102.1-2 (2001), S. 302–309. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00820-5.
- [148] P. de Jongh und P. H. L. Notten. „Effect of current pulses on lithium intercalation batteries“. In: *Solid State Ionics* 148.3-4 (2002), S. 259–268. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00062-0.
- [149] H. Z. Z. Beh, G. A. Covic und J. T. Boys. „Effects of pulse and DC charging on lithium iron phosphate (LiFePO₄) batteries“. In: *2013 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition*. Denver, CO, USA, 2013, S. 315–320. ISBN: 2329-3748. DOI: 10.1109/ECCE.2013.6646717.
- [150] J. Remmlinger, S. Tippmann, M. Buchholz und K. Dietmayer. „Low-temperature charging of lithium-ion cells Part II: Model reduction and application“. In: *Journal of Power Sources* 254 (2014), S. 268–276. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.101.
- [151] Z. Guo, B. Y. Liaw, X. Qiu, L. Gao und C. Zhang. „Optimal charging method for lithium ion batteries using a universal voltage protocol accommodating aging“. In: *Journal of Power Sources* 274 (2015), S. 957–964. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.185.
- [152] 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“. In: *Journal of Power Sources* 248 (2014), S. 839–851. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.143.
- [153] M. Klett et al. „Non-uniform aging of cycled commercial LiFePO₄/graphite cylindrical cells revealed by post-mortem analysis“. In: *Journal of Power Sources* 257 (2014), S. 126–137. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.105.
- [154] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner und H. A. Gasteiger. „Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of LiNi_xMn_yCo_zO₂ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.7 (2017), A1361–A1377. DOI: 10.1149/2.0021707jes.
- [155] M. Ecker, J. B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent und D. U. Sauer. „Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data“. In: *Journal of Power Sources* 215 (2012), S. 248–257. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.012.
- [156] J. Schmalstieg. „Physikalisch-elektrochemische Simulation von Lithium-Ionen-Batterien: Implementierung, Parametrierung und Anwendung“. Dissertation. Aachen: RWTH Aachen, 2017.

-
- [157] K. Xu. „Charge-Transfer” Process at Graphite/Electrolyte Interface and the Solvation Sheath Structure of Li⁺ in Nonaqueous Electrolytes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154.3 (2007), A162–A167. DOI: 10.1149/1.2409866.
- [158] M. D. Levi, E. Markevich und D. Aurbach. „The effect of slow interfacial kinetics on the chronoamperometric response of composite lithiated graphite electrodes and on the calculation of the chemical diffusion coefficient of Li ions in graphite“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.15 (2005), S. 7420–7427. DOI: 10.1021/jp0441902.
- [159] A. Rheinfeld, J. Sturm, A. Noel, J. Wilhelm, A. Kriston, A. Pfrang und A. Jossen. „Quasi-Isothermal External Short Circuit Tests Applied to Lithium-Ion Cells: Part II. Modeling and Simulation“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.2 (2019), A151–A177. DOI: 10.1149/2.0071902jes.
- [160] J. Landesfeind, A. Ehrl, M. Graf, W. A. Wall und H. A. Gasteiger. „Direct Electrochemical Determination of Thermodynamic Factors in Aprotic Binary Electrolytes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.7 (2016), A1254–A1264. DOI: 10.1149/2.0651607jes.
- [161] A. Nyman, T. G. Zavalis, R. Elger, M. Behm und G. Lindbergh, Hrsg. *A New Methodology for Evaluating the High-Power Behavior of a Li-Ion Battery Cell*. ECS Transactions. The Electrochemical Society, 2010. DOI: 10.1149/1.3393861.
- [162] H. Zheng, Q. Sun, G. Liu, X. Song und V. S. Battaglia. „Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-based cells“. In: *Journal of Power Sources* 207 (2012), S. 134–140. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.122.
- [163] D. R. Gallus, R. Schmitz, R. Wagner, B. Hoffmann, S. Nowak, I. Cekic-Laskovic, R. W. Schmitz und M. Winter. „The influence of different conducting salts on the metal dissolution and capacity fading of NCM cathode material“. In: *Electrochimica Acta* 134 (2014), S. 393–398. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.04.091.
- [164] J. A. Gilbert, I. A. Shkrob und D. P. Abraham. „Transition Metal Dissolution, Ion Migration, Electrocatalytic Reduction and Capacity Loss in Lithium-Ion Full Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.2 (2017), A389–A399. DOI: 10.1149/2.1111702jes.
- [165] E. Wood, M. Alexander und T. H. Bradley. „Investigation of battery end-of-life conditions for plug-in hybrid electric vehicles“. In: *Journal of Power Sources* 196.11 (2011), S. 5147–5154. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.025.
- [166] C. Heymans, S. B. Walker, S. B. Young und M. Fowler. „Economic analysis of second use electric vehicle batteries for residential energy storage and load-levelling“. In: *Energy Policy* 71 (2014), S. 22–30. DOI: 10.1016/j.enpol.2014.04.016.
- [167] B. Lunz, Z. Yan, J. B. Gerschler und D. U. Sauer. „Influence of plug-in hybrid electric vehicle charging strategies on charging and battery degradation costs“. In: *Energy Policy* 46 (2012), S. 511–519. DOI: 10.1016/j.enpol.2012.04.017.
- [168] J. Neubauer, A. Brooker und E. Wood. „Sensitivity of plug-in hybrid electric vehicle economics to drive patterns, electric range, energy management, and charge strategies“. In: *Journal of Power Sources* 236 (2013), S. 357–364. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.055.
- [169] J. S. Newman und K. E. Thomas-Alyea. *Electrochemical systems*. 3. Auflage. Electrochemical Society series. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2004. ISBN: 978-0-471-47756-3.

- [170] M. Dubarry, C. Truchot und B. Y. Liaw. „Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model“. In: *Journal of Power Sources* 219 (2012), S. 204–216. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.016.
- [171] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Gohlke, R. Huth, J. Moskon und M. Gaberscek. „The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries“. In: *Nature materials* 9.5 (2010), S. 448–453. DOI: 10.1038/nmat2730.
- [172] I. Zilberman, A. Rheinfeld und A. Jossen. „Uncertainties in entropy due to temperature path dependent voltage hysteresis in Li-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 395 (2018), S. 179–184. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.05.052.
- [173] A. Farmann und D. U. Sauer. „A study on the dependency of the open-circuit voltage on temperature and actual aging state of lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 347 (2017), S. 1–13. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.098.
- [174] C. Campestrini, S. Kosch und A. Jossen. „Influence of change in open circuit voltage on the state of charge estimation with an extended Kalman filter“. In: *Journal of Energy Storage* 12 (2017), S. 149–156. DOI: 10.1016/j.est.2017.04.011.
- [175] V. S. Bagockii. *Fundamentals of electrochemistry*. 2. ed. The Electrochemical Society series. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2006. ISBN: 9780471741992. DOI: 10.1002/047174199X.
- [176] H. Hopp. „Thermomanagement von Hochleistungsfahrzeug-Traktionsbatterien anhand gekoppelter Simulationsmodelle“. Dissertation. Stuttgart: Universität Stuttgart, 2015.
- [177] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less und A. M. Sastry. „A review of conduction phenomena in Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 195.24 (2010), S. 7904–7929. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.
- [178] A. Jossen. „Fundamentals of battery dynamics“. In: *Journal of Power Sources* 154.2 (2006), S. 530–538. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.041.
- [179] D. M. Bernardi und J.-Y. Go. „Analysis of pulse and relaxation behavior in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 196.1 (2011), S. 412–427. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.107.
- [180] R. Haase. *Transportvorgänge*. Zweite, überarbeitete und erweiterte Auflage. Bd. 3. Grundzüge der Physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen. Heidelberg: Steinkopff, 1987. ISBN: 9783642853661. DOI: 10.1007/978-3-642-85366-1.
- [181] M. J. Brand, E. I. Kolp, P. Berg, T. Bach, P. Schmidt und A. Jossen. „Electrical resistances of soldered battery cell connections“. In: *Journal of Energy Storage* 12 (2017), S. 45–54. DOI: 10.1016/j.est.2017.03.019.
- [182] P. A. Schmidt, P. Schmitz und M. F. Zaeh. „Laser beam welding of electrical contacts for the application in stationary energy storage devices“. In: *Journal of Laser Applications* 28.2 (2016), S. 022423. DOI: 10.2351/1.4943908.
- [183] M. Dubarry, N. Vuillaume und B. Y. Liaw. „Origins and accommodation of cell variations in Li-ion battery pack modeling“. In: *International Journal of Energy Research* 34.2 (2010), S. 216–231. DOI: 10.1002/er.1668.
- [184] S. Ludwig, I. Zilberman, M. F. Horsche, T. Wohlers und A. Jossen. „Pulse resistance based online temperature estimation for lithium-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 490 (2021), S. 229523. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229523.

-
- [185] M. Doyle, T. F. Fuller und J. Newman. „Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 140.6 (1993), S. 1526–1533. DOI: 10.1149/1.2221597.
- [186] M. Doyle. „Design and Simulation of Lithium Rechargeable Batteries“. Dissertation. Berkeley, USA: University of California, Department of Chemical Engineering, 1995.
- [187] T. F. Fuller, M. Doyle und J. Newman. „Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 141.1 (1994), S. 1–10. DOI: 10.1149/1.2054684.
- [188] K. E. Thomas, J. Newman und R. M. Darling. „Mathematical Modeling of Lithium Batteries“. In: *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von W. A. Schalkwijk und B. Scrosati. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 2002, S. 345–392. ISBN: 978-0-306-47508-5. DOI: 10.1007/0-306-47508-1{\textunderscore}13.
- [189] A. van Nguyen und C. Kuss. „Review—Conducting Polymer-Based Binders for Lithium-Ion Batteries and Beyond“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.6 (2020), S. 065501. DOI: 10.1149/1945-7111/ab856b.
- [190] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall und H. A. Gasteiger. „Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.7 (2016), A1373–A1387. DOI: 10.1149/2.1141607jes.
- [191] D. A. G. Bruggeman. „Calculation of different physical constants in heterogenous substances“. In: *Ann. Phys.* 416.7 (1935), S. 636–664. DOI: 10.1002/andp.19354160705.
- [192] S. V. Erhard. „Multi-dimensional electrochemical-thermal modeling of lithium-ion batteries“. Dissertation. München: Technische Universität München, 2017.
- [193] S. Arrhenius. „Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 4U.1 (1889). DOI: 10.1515/zpch-1889-0416.
- [194] T. Bandhauer, S. Garimella und T. F. Fuller. „Electrochemical-Thermal Modeling to Evaluate Battery Thermal Management Strategies“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.1 (2015), A125–A136. DOI: 10.1149/2.0571501jes.
- [195] P. J. Osswald, S. V. Erhard, J. Wilhelm, H. E. Hoster und A. Jossen. „Simulation and Measurement of Local Potentials of Modified Commercial Cylindrical Cells: I: Cell Preparation and Measurements“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.10 (2015), A2099–A2105. DOI: 10.1149/2.0561510jes.
- [196] S. V. Erhard, P. J. Osswald, J. Wilhelm, A. Rheinfeld, S. Kosch und A. Jossen. „Simulation and Measurement of Local Potentials of Modified Commercial Cylindrical Cells: II: Multi-Dimensional Modeling and Validation“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.14 (2015), A2707–A2719. DOI: 10.1149/2.0431514jes.
- [197] K. Rumpf. „Causes and effects of inhomogeneity in lithium-ion battery modules: A physicochemical modelling approach“. Dissertation. München: Technische Universität München, 2018.
- [198] M. Steinhardt, E. I. Gillich, M. Stiegler und A. Jossen. „Thermal conductivity inside prismatic lithium-ion cells with dependencies on temperature and external compression pressure“. In: *Journal of Energy Storage* 32 (2020), S. 101680. DOI: 10.1016/j.est.2020.101680.
- [199] S. C. Chen, C. C. Wan und Y. Y. Wang. „Thermal analysis of lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 140.1 (2005), S. 111–124. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.05.064.

- [200] T. M. Bandhauer, S. Garimella und T. F. Fuller. „A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158.3 (2011), R1–R25. DOI: 10.1149/1.3515880.
- [201] S. J. Drake, D. A. Wetz, J. K. Ostanek, S. P. Miller, J. M. Heinzl und A. Jain. „Measurement of anisotropic thermophysical properties of cylindrical Li-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 252 (2014), S. 298–304. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.107.
- [202] Y. Zheng, X. Han, L. Lu, J. Li und M. Ouyang. „Lithium ion battery pack power fade fault identification based on Shannon entropy in electric vehicles“. In: *Journal of Power Sources* 223 (2013), S. 136–146. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.015.
- [203] A. Devie, G. Baure und M. Dubarry. „Intrinsic Variability in the Degradation of a Batch of Commercial 18650 Lithium-Ion Cells“. In: *Energies* 11.5 (2018), S. 1031. DOI: 10.3390/en11051031.
- [204] S. Rothgang, T. Baumhofer und D. U. Sauer. „Diversion of Aging of Battery Cells in Automotive Systems“. In: *2014 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*. Piscataway, NJ: IEEE, 2014, S. 1–6. ISBN: 978-1-4799-6783-4. DOI: 10.1109/VPPC.2014.7007050.
- [205] J. V. Barreras, T. Raj, D. A. Howey und E. Schaltz. „Results of Screening over 200 Pristine Lithium-Ion Cells“. In: *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, Belfort, S. 1–6. DOI: 10.1109/VPPC.2017.8331060.
- [206] H. Zou, H. Zhan und Z. Zheng. „A Multi - Factor Weight Analysis Method of Lithiumion Batteries Based on Module Topology“. In: *2018 International Conference on Sensing, Diagnostics, Prognostics, and Control (SDPC)*. IEEE, 2018, S. 61–66. ISBN: 978-1-5386-6057-7. DOI: 10.1109/SDPC.2018.8664989.
- [207] D. Doerffel und S. A. Sharkh. „A critical review of using the Peukert equation for determining the remaining capacity of lead-acid and lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 155.2 (2006), S. 395–400. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.04.030.
- [208] P. Keil und A. Jossen. „Calendar Aging of NCA Lithium-Ion Batteries Investigated by Differential Voltage Analysis and Coulomb Tracking“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.1 (2017), A6066–A6074. DOI: 10.1149/2.0091701jes.
- [209] N. Lohmann, P. Weißkamp, P. Haußmann, J. Melbert und T. Musch. „Electrochemical impedance spectroscopy for lithium-ion cells: Test equipment and procedures for aging and fast characterization in time and frequency domain“. In: *Journal of Power Sources* 273 (2015), S. 613–623. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.132.
- [210] E. Karden, S. Buller und R. W. de Doncker. „A method for measurement and interpretation of impedance spectra for industrial batteries“. In: *Journal of Power Sources* 85.1 (2000), S. 72–78. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00385-7.
- [211] 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“. In: *Sensors (Basel, Switzerland)* 10.6 (2010), S. 5604–5625. DOI: 10.3390/s100605604.
- [212] U. Krewer, F. Röder, E. Harinath, R. D. Braatz, B. Bedürftig und R. Findeisen. „Review—Dynamic Models of Li-Ion Batteries for Diagnosis and Operation: A Review and Perspective“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.16 (2018), A3656–A3673. DOI: 10.1149/2.1061814jes.

-
- [213] L. Fahrmeir, C. Heumann, R. Künstler, I. Pigeot und G. Tutz. *Statistik: Der Weg zur Datenanalyse*. 8., überarbeitete und ergänzte Auflage. Springer-Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer Spektrum, 2016. ISBN: 9783662503720. DOI: 10.1007/978-3-662-50372-0.
- [214] I. Bloom, A. N. Jansen, D. P. Abraham, J. Knuth, S. A. Jones, V. S. Battaglia und G. L. Henriksen. „Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 139.1-2 (2005), S. 295–303. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.07.021.
- [215] A. J. Smith, J. C. Burns und J. R. Dahn. „High-Precision Differential Capacity Analysis of LiMn₂O₄/graphite Cells“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 14.4 (2011), A39–A41. DOI: 10.1149/1.3543569.
- [216] A. J. Smith, H. M. Dahn, J. C. Burns und J. R. Dahn. „Long-Term Low-Rate Cycling of LiCoO₂/Graphite Li-Ion Cells at 55°C“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.6 (2012), A705–A710. DOI: 10.1149/2.056206jes.
- [217] A. J. Smith und J. R. Dahn. „Delta Differential Capacity Analysis“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.3 (2012), A290–A293. DOI: 10.1149/2.076203jes.
- [218] H. M. Dahn, A. J. Smith, J. C. Burns, D. A. Stevens und J. R. Dahn. „User-Friendly Differential Voltage Analysis Freeware for the Analysis of Degradation Mechanisms in Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.9 (2012), A1405–A1409. DOI: 10.1149/2.013209jes.
- [219] 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“. In: *Journal of Energy Storage* 6 (2016), S. 125–141. DOI: 10.1016/j.est.2016.02.005.
- [220] M. Lewerenz, A. Marongiu, A. Warnecke und D. U. Sauer. „Differential voltage analysis as a tool for analyzing inhomogeneous aging: A case study for LiFePO₄|Graphite cylindrical cells“. In: *Journal of Power Sources* 368 (2017), S. 57–67. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.09.059.
- [221] I. Zilberman, J. Sturm und A. Jossen. „Reversible self-discharge and calendar aging of 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 425 (2019), S. 217–226. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.109.
- [222] K. Honkura und T. Horiba. „Study of the deterioration mechanism of LiCoO₂/graphite cells in charge/discharge cycles using the discharge curve analysis“. In: *Journal of Power Sources* 264 (2014), S. 140–146. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.036.
- [223] I. Bloom, L. K. Walker, J. K. Basco, D. P. Abraham, J. P. Christophersen und C. D. Ho. „Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 4. Cells containing NMC“. In: *Journal of Power Sources* 195.3 (2010), S. 877–882. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.019.
- [224] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu und B. Yann Liaw. „Incremental Capacity Analysis and Close-to-Equilibrium OCV Measurements to Quantify Capacity Fade in Commercial Rechargeable Lithium Batteries“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 9.10 (2006), A454–A547. DOI: 10.1149/1.2221767.
- [225] M. Dubarry, B. Y. Liaw, M.-S. Chen, S.-S. Chyan, K.-C. Han, W.-T. Sie und S.-H. Wu. „Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 196.7 (2011), S. 3420–3425. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.029.
- [226] A. Eddahech, O. Briat und J.-M. Vinassa. „Performance comparison of four lithium-ion battery technologies under calendar aging“. In: *Energy* 84 (2015), S. 542–550. DOI: 10.1016/j.energy.2015.03.019.

- [227] P. Jocher, M. Steinhardt, S. Ludwig, M. Schindler, J. Martin und A. Jossen. „A novel measurement technique for parallel-connected lithium-ion cells with controllable interconnection resistance“. In: *Journal of Power Sources* 503 (2021), S. 230030. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230030.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Modellbasierte Prognose der Entwicklung der Anzahl von BEV, PHEV und REEV von 2015 bis 2050 in Deutschland | 1 |
| 1.2 | Aufbau der Arbeit | 5 |
| 2.1 | Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle | 8 |
| 2.2 | Ursache und Alterungseffekt unterschiedlicher Alterungsmechanismen sowie deren Zuordnung zu verschiedenen Alterungsmodi | 10 |
| 3.1 | Simulierte Stromaufteilung zwischen vier parallel verschalteten LG INR18650MJ1 Zellen | 19 |
| 3.2 | Vereinfachtes Ersatzschaltbild von zwei parallel verschalteten Zellen | 20 |
| 3.3 | Ruhe Spannungskennlinien von Lithium-Ionen-Zellen mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien | 21 |
| 3.4 | Entstehende Hysterese für die verwendete LG INR18650MJ1 Zelle | 22 |
| 3.5 | Varianten zur Gestaltung des Anschlusspunktes von Batteriemodulen | 24 |
| 3.6 | Vergleich eines 2s2p-Systems mit und ohne Querverbinder | 25 |
| 4.1 | Aufbau des physikochemisch-elektrisch-thermisch gekoppelten Simulationsmodells | 36 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 4.1 | Spezifikationen des Herstellers für die verwendete Zelle LG INR18650MJ1 | 29 |
| 4.2 | Komponenten eines Batteriemoduls, die durch das verwendete ELM berücksichtigt werden | 35 |

List of Publications

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften mit Peer-Review-Verfahren

- I K. Rumpf, A. Rheinfeld, **M. Schindler**, J. Keil, T. Schua, A. Jossen. „*Influence of Cell-to-Cell Variations on the Inhomogeneity of Lithium-Ion Battery Modules*“, In: *Journal of The Electrochemical Society* 165 (11), A2587-A2607, 2018
- II **M. Schindler**, A. Durdel, J. Sturm, P. Jocher, A. Jossen. „*On the Impact of Internal Cross-Linking and Connection Properties on the Current Distribution in Lithium-Ion Battery Modules*“, In: *Journal of The Electrochemical Society* 167 (12), 120542, 2020
- III **M. Schindler**, J. Sturm, S. Ludwig, J. Schmitt, A. Jossen. „*Evolution of initial cell-to-cell variations during a three-year production cycle*“, In: *eTransportation* 7 (2021), 100102, 2021
- IV **M. Schindler**, J. Sturm, S. Ludwig, A. Durdel, A. Jossen. „*Comprehensive Analysis of the Aging Behavior of Nickel-Rich, Silicon-Graphite Lithium-Ion Cells Subject to Varying Temperature and Charging Profiles*“, In: *Journal of The Electrochemical Society* 168 (6), 060522, 2021
- V P. Jocher, M. Steinhardt, S. Ludwig, **M. Schindler**, J. Martin, A. Jossen. „*A novel measurement technique for parallel-connected lithium-ion cells with controllable interconnection resistance*“, In: *Journal of Power Sources* 503 (2021), 230030, 2021
- VI **M. Schindler**, P. Jocher, A. Durdel, A. Jossen. „*Analyzing the Aging Behavior of Lithium-Ion Cells Connected in Parallel Considering Varying Charging Profiles and Initial Cell-to-Cell Variations*“, In: *Journal of The Electrochemical Society* 168 (9), 090524, 2021
- VII J. Schmitt, **M. Schindler**, A. Jossen. „*Change in the half-cell open-circuit potential curves of silicon-graphite and nickel-rich lithium nickel manganese cobalt oxide during cycle aging*“, In: *Journal of Power Sources* 506 (2021), 230240, 2021

Konferenzbeiträge

- I K. Rumpf, **M. Schindler**, J. Keil, T. Schua, A. Rheinfeld, A. Jossen. „*Inhomogeneities in lithium-ion battery modules: A physicochemical model based analysis of influencing factors on module performance and efficiency*“, Vortrag, Kraftwerk Batterie 2018, Münster, Deutschland
- II **M. Schindler**, V. Elbel, A. Jossen. „*Gleichbleibende Qualität trotz unterschiedlicher Testergebnisse? Welche Einflussparameter in der Batteriefertigung bekannt sein sollten*“, Poster, Batterieforum Deutschland 2019, Berlin, Deutschland
- III **M. Schindler**, V. Elbel, A. Jossen. „*Influence of Local Temperature Gradients on the Current Deviation in Parallel Connected Systems*“, Poster, Kraftwerk Batterie 2019, Aachen, Deutschland

- IV **M. Schindler**, Axel Durdel, Johannes Sturm, Philipp Jocher, A. Jossen. „*Improved Path Resistance Adjustment as a Valuable Tool to Homogenize the Current Distribution within Interconnected Lithium-Ion-Battery Modules.*“, Vortrag, PRiME 2020, virtuelle Konferenz
- V J. Schmitt, **M. Schindler**, A. Jossen. „*Experimental investigation of the aging invariance of electrode open circuit voltage curves*“, Vortrag, Kraftwerk Batterie 2021, virtuelle Konferenz