

Optimierung der äußeren Druckbedingungen auf Li-Ionen Zellen zur Erhöhung der Lebensdauer

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

vorgelegt der
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Technischen Universität Ilmenau

von
Tobias Deich, M. Sc.

Gutachter: Herr Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. Andreas Bund
Technische Universität Ilmenau
Herr Prof. Dr.-Ing. Kai Peter Birke
Universität Stuttgart
Herr apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Lothar Spieß
Technische Universität Ilmenau

Tag der Einreichung: 01. November 2021

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 07. Juni 2022

DOI: 10.22032/dbt.52195

URN: urn:nbn:de:gbv:ilm1-2022000193

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Zeit als Doktorand bei der Mercedes-Benz AG in Kooperation mit dem Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik der TU Ilmenau. An erster Stelle bedanke ich mich herzlich bei Herrn Professor Andreas Bund für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung und die Aufnahme in die Arbeitsgruppe des Fachgebiets. Der fachliche Austausch, die fortwährende Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen haben die Verwirklichung dieser Arbeit erst ermöglicht. Zudem möchte ich mich bei Herrn Professor Kai Peter Birke und Herrn Professor Lothar Spieß für die Übernahme der Zweit- und Drittgutachten bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinem fachlichen Betreuer bei der Mercedes-Benz AG, Kai Steiner. Die vielen hilfreichen Diskussionen, die Unterstützung bei unterschiedlichsten Fragestellungen und dein persönliches Engagement hatten großen Anteil am Erfolg dieses Forschungsprojektes. Zudem möchte ich mich gerne bei meinen Teamleitern Dr. Michael Kayser, Dr. Daniel Setz, Dr. Thomas Soczka-Guth und Dr. Denny Thiernig bedanken, die an mich geglaubt und die Finanzierung des Projektes ermöglicht haben. Ohne die Entwicklung der Zellpressen wären die experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Dissertation nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund möchte ich mich an dieser Stelle bei Severin Hahn für die freundschaftliche Zusammenarbeit beim gemeinschaftlichen Entwicklungsprojekt bedanken, bei dem ich viel lernen konnte. Des Weiteren gebührt mein Dank den Mitarbeitern des Zelllabors, allen voran Andreas Wolf und Matthias Schötz, für die Unterstützung beim Aufbau und Betrieb der Zellpressen. Ohne euren persönlichen Einsatz und euer große Interesse an technologischen Neuerungen wären die experimentellen Untersuchungen in dieser Form nicht möglich gewesen. Zudem bedanke ich mich bei Mathias Storch, Dr. Wolfgang Märkle, Dr. Isabell Künstle, Jochen Stadler, Laura Rau und Dr. Florian Grimsmann für die Unterstützung bei der Post-Mortem-Analyse und den weiteren Analysen.

Ein besonderer Dank gebührt außerdem meinen ehemaligen Doktorandenkollegen Johannes Fath, Severin Hahn, Jochen Stadler, Mathias Storch und Otto von Kessel für die vielen Stunden mit fachlicher Diskussion und persönlichem Austausch, die ich nicht missen möchte. Ein weiterer Dank gilt den ehemaligen Studenten Tim Bornfleth, Alexander Gust, Oktay Karaoglan, Hendrik Pegel, Christian Schröder und Timo Struwe, deren studentische Arbeiten und frische Ideen zu einem besseren Verständnis geführt haben. Insbesondere bei Yasin Atas möchte ich mich für die Entwicklung des mechanischen Versuchsaufbaus bedanken.

Auch meiner Familie und insbesondere meinen Eltern möchte ich an dieser Stelle danken, die mir das Studium ermöglicht haben und durch Ihre Unterstützung einen großen Anteil an dieser Arbeit hatten. Mein besonderer Dank gilt außerdem meiner Freundin Lisa, die mich jederzeit unterstützt und mir Rückhalt geboten hat.

Kurzfassung

Li-Ionen Zellen dehnen sich während des Ladens aufgrund von Volumenänderungen der Aktivmaterialien bei der Lithium-Interkalation reversibel aus. Zusätzlich führen Alterungsmechanismen der Anode zu einem signifikanten und irreversiblen Wachstum der Zellen. Da die Zellen für ihren Einsatz in Elektrofahrzeugen in Modulen verspannt werden, führt diese Ausdehnung zu einem Anstieg des Drucks im Modul. Sowohl die Performance als auch die Alterung der Zellen sind abhängig vom äußeren Druck. Die Wechselwirkungen von Modulverspannung, Druckentwicklung und Alterung sind jedoch noch weitestgehend unbekannt, da in der Literatur bisher keine systematische Untersuchung von realistischen mechanischen Druckbedingungen durchgeführt wurde.

Im Rahmen dieser experimentellen Arbeit wurden die Effekte der Modulsteifigkeit und der initialen Verspannung von Zellen auf die zyklische und kalendarische Alterung, das Zelldickenwachstum und die Druckentwicklung im Modul anhand von drei unterschiedlichen Zelltypen untersucht, die für den Einsatz in Elektrofahrzeugen entwickelt wurden. Auf Basis der statistischen Versuchsplanung konnten die Effekte modelliert und hinsichtlich ihrer statistischen Signifikanz bewertet werden. Im Anschluss wurden die dominanten Alterungsmechanismen und die limitierenden Alterungseffekte im Rahmen einer elektrochemischen Charakterisierung und Post-Mortem-Analyse identifiziert.

Den größten Effekt auf die Druckentwicklung im Modul hat die Modulsteifigkeit, ein Einflussfaktor, der bisher in der Literatur weitestgehend vernachlässigt wurde. Der Einfluss der initialen Verspannung hängt stark von den mechanischen Eigenschaften der Zelle ab. Alle drei Zelltypen zeigen druckabhängige Alterungseffekte und -mechanismen, wie z. B. Kathoden-Aktivmaterialverluste aufgrund von Partikelbrüchen, eine zunehmend inhomogene Alterung oder Li-Plating an den Rändern der Anode.

Im letzten Schritt wurde das mechanische Moduldesign hinsichtlich der volumetrischen Energiedichte über die Lebensdauer optimiert. Im Rahmen einer experimentellen Optimierung wurde der Einfluss des Designs von Pufferelementen auf die volumetrische Energiedichte bei zyklischer Alterung untersucht und ein optimales Design abgeleitet.

Abstract

Li-ion cells undergo reversible volume changes upon charging and discharging due to volume expansion of the active materials during lithium intercalation. In addition, cells have been shown to swell irreversibly due to multiple anode aging mechanisms. For their use in electric vehicles, cells are usually stacked within and constrained by a rigid module. Consequently, volume changes lead to an increase in pressure in the module. Both performance and aging of the cells are affected by the external pressure. However, the interactions of module design, pressure evolution and cell aging are still largely unknown since no systematic investigation of realistic mechanical constraints has been carried out in literature to date.

In this experimental work, the effects of module stiffness and initial compression on cyclic and calendric aging, cell swelling, and pressure evolution were investigated using three different cell types that were manufactured for use in electric vehicles. Using design of experiments, these effects were evaluated regarding their statistical significance and modelled accordingly. Subsequently, an electro-chemical characterization and a post-mortem analysis was performed to identify the dominant aging mechanisms and limiting aging effects.

The module stiffness was shown to have the largest effect on pressure evolution, despite being mostly neglected in literature so far. The effects of initial compression strongly depend on the mechanical properties of the cell. All cell types show strong pressure-dependent aging mechanisms, such as cathode active material loss due to particle cracking, increasing heterogeneous aging or lithium plating at the anode edges.

Finally, the mechanical module design was optimized regarding the volumetric energy density over lifetime. In an experimental optimization, the influence of buffer layer design on volumetric energy density during cyclic aging was investigated and an optimal buffer layer design was derived to increase energy density over lifetime.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation und Zielsetzung	1
2	Grundlagen zu Li-Ionen Zellen	3
2.1	Funktionsweise	3
2.2	Kennzahlen und Betrieb von Li-Ionen Zellen	4
2.3	Materialien, Komponenten und Bauformen	5
2.3.1	Anode	5
2.3.2	Kathode	8
2.3.3	Elektrolyt	11
2.3.4	Separator	11
2.3.5	Bauformen	12
2.4	Modulare Batteriesysteme	13
3	Alterung und mechanische Eigenschaften von Li-Ionen Zellen	15
3.1	Grundlagen der Alterung	15
3.2	Alterungs- und Schädigungsmechanismen der Anode	16
3.2.1	SEI-Bildung und -Wachstum	16
3.2.2	Li-Plating	17
3.2.3	Mechanische Degradation der Anode	18
3.3	Alterungs- und Schädigungsmechanismen der Kathode	19
3.3.1	Chemische Degradation und strukturelle Veränderungen der Kathode	19
3.3.2	Mechanische Degradation der Kathode	20
3.4	Alterungsmechanismen der weiteren Zellkomponenten	20
3.5	Irreversibles Zelldickenwachstum	21
3.6	Alterungseffekte und Alterungsmodellierung	22
3.6.1	Alterungseffekte	22
3.6.2	Alterungsmodellierung	23
3.7	Mechanische und druckabhängige Eigenschaften von Zellen und Zellkomponenten	24
3.7.1	Mechanische Eigenschaften von Zellen und Zellkomponenten	24
3.7.2	Druckabhängigkeit der Zellperformance	25
3.7.3	Druckabhängigkeit der Alterung	26
4	Experimentelle Methodik	31
4.1	Statistische Versuchsplanung	31
4.2	Versuchsaufbau und Methodik zur Abbildung der mechanischen Randbedingungen	32
4.3	Elektrische und elektrochemische Charakterisierung	35
4.4	Post-Mortem-Analyse	36
4.5	Mechanische Charakterisierung	37
5	Einfluss der Modulverspannung auf die zyklische Alterung	39
5.1	Zielsetzung	39
5.2	Experimentelle Details	39
5.2.1	Untersuchte Zelltypen	39
5.2.2	Versuchsplanung	40
5.2.3	Versuchsablauf, mechanische Parameter und zyklische Alterung	41
5.2.4	Post-Mortem-Analyse	43
5.3	Zyklische Alterung der gestackten Graphit/NMC 622 Zellen	44
5.3.1	Alterung, Druckentwicklung und Zelldickenwachstum	44
5.3.2	Statistische Auswertung des zentral zusammengesetzten Versuchsplans	46
5.3.3	Korrelationsanalyse von Druck und SoH, Innenwiderstand sowie Energiedichte	50
5.3.4	Post-Mortem-Analyse und elektrochemische Charakterisierung	51

5.3.5	Alterungsmodellierung	57
5.3.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	59
5.4	Zyklische Alterung der gewickelten Graphit/NMC 532 Zellen	61
5.4.1	Alterung, Druckentwicklung und Zelldickenwachstum	61
5.4.2	Statistische Auswertung des zentral zusammengesetzten Versuchsplans	63
5.4.3	Korrelationsanalyse von Druck und SoH, Innenwiderstand sowie Energiedichte	66
5.4.4	Post-Mortem-Analyse und elektrochemische Charakterisierung	66
5.4.5	Zell-Mechanik	71
5.4.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	73
5.5	Zyklische Alterung der gestackten SiO _x -Graphit/NMC 811 Zellen	73
5.5.1	Alterung, Druckentwicklung und Zelldickenwachstum	73
5.5.2	Modellbildung und Effektanalyse	75
5.5.3	Post-Mortem-Analyse und elektrochemische Charakterisierung	76
5.5.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	79
5.6	Zusammenfassender Vergleich der Zelltypen	79
6	Einfluss der Modulverspannung auf die kalendarische Alterung	81
6.1	Zielsetzung	81
6.2	Experimentelle Details	81
6.3	Ergebnisse und Diskussion	82
6.3.1	Alterung und Druckentwicklung	82
6.3.2	Effektanalyse	83
6.3.3	Elektrochemische Charakterisierung der Pouch-Zellen	84
6.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	85
7	Optimierung der Energiedichte über die Lebensdauer	86
7.1	Zielsetzung	86
7.2	Experimentelle Details	86
7.3	Ergebnisse und Diskussion	88
7.3.1	Alterung, Druckentwicklung und Zelldickenwachstum	88
7.3.2	Effektanalyse	89
7.3.3	Optimierung der volumetrischen Energiedichte	91
7.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	94
8	Schlussbetrachtung	95
8.1	Zusammenfassung	95
8.2	Ausblick	96
	Literaturverzeichnis	98
	Abkürzungsverzeichnis	122
	Nomenklatur	124
A	Anhang	125
A.1	Elementarzellengleichungen	125
A.2	Abbildungen	126
A.3	Tabellen	133
	Veröffentlichungen	138

1 Einleitung

1.1 Motivation und Zielsetzung

Die Geschichte der Elektromobilität begann bereits Ende des 19. Jahrhunderts, als G. TROUVÉ 1881 das erste elektrisch betriebene Fahrzeug präsentierte. In den folgenden Jahren wurden unter anderem von F. PORSCHE Elektrofahrzeuge entwickelt, die mithilfe von Elektromotoren und Bleisäure-Batterien angetrieben wurden. Aufgrund der Limitierungen der damaligen Batterietechnik und der damit verbundenen geringen Reichweite sowie den hohen Kosten setzte sich jedoch mit dem Verbrennungsmotor eine andere Antriebstechnologie durch [1]. Als Meilenstein in der Entwicklung der wiederaufladbaren elektrochemischen Energiespeicher gilt die Li-Ionen Technologie, die auf Grundlagenuntersuchungen in den späten 1970er und 1980er Jahren zurückgeht und im Jahre 1991 erstmals von der Fa. Sony kommerzialisiert wurde [2, 3]. Erst die Vorteile dieser Technologie ermöglichten die rasanten Entwicklungen im Bereich der mobilen Endgeräte, wie z. B. Smartphones, Tablets oder leistungsstarke Laptops. Die enorme Bedeutung dieser Erfindung, die die Welt in den letzten Jahrzehnten verändert hat, wird durch die Ehrung von J. B. GOODENOUGH, M. S. WHITTINGHAM und A. YOSHINO mit dem Nobelpreis für Chemie verdeutlicht, der ihnen im Jahre 2019 für die Entwicklung von Li-Ionen Batterien verliehen wurde [4]. Der Einsatz neuer Aktivmaterialien und eine Optimierung des Zell- und Elektrodendesigns führten in den letzten Jahren zu einer deutlichen Erhöhung der spezifischen Energie und Energiedichte von Li-Ionen Zellen bei einer gleichzeitigen Verbesserung der Zyklenstabilität. Diese Trends sowie eine Senkung der Produktionskosten ermöglichen schnelle Fortschritte in der Batterieentwicklung für Elektro- und Plug-In-Hybridfahrzeuge hinsichtlich Reichweite, Leistung und Kosten. Aufgrund dieser Entwicklungen und unterstützt durch staatliche Subventionen nimmt die Entwicklung von Elektrofahrzeugen und deren Absatz am Markt Fahrt auf. So wurden im Jahre 2020 laut der Fa. PricewaterhouseCoopers (PwC) [5] in den Top-5 Märkten in West-Europa¹ 465 702 batterie-elektrische Fahrzeuge zugelassen und damit eine Absatzsteigerung von 179 % gegenüber dem Vorjahr erreicht.

Der Durchbruch der Elektromobilität hängt jedoch von vielen Faktoren ab. Neben einer weiteren Steigerung der Energiedichte zur Erhöhung der Reichweite der Elektrofahrzeuge und deren Schnellladefähigkeit sind die Kosten, Sicherheit und Zuverlässigkeit der Batterie ausschlaggebend. Insbesondere die Zuverlässigkeit und damit auch die Alterung von Batterien spielen eine entscheidende Rolle. So hat sich bei den Automobilherstellern in den letzten Jahren eine standardmäßige Garantie von acht Jahren bis zu einer Fahrleistung von 160 000 km auf die Batterie durchgesetzt. Ausgelegt werden die Batterien jedoch auf eine deutlich längere Nutzungsdauer sowie tausende Lade- und Entladezyklen. Außerdem muss die Batterie über den gesamten Produktlebenszyklus höchste Sicherheitsanforderungen erfüllen. Für den Einsatz in Elektrofahrzeugen werden die Li-Ionen Zellen üblicherweise in Modulen verbaut, die aus einem starren Modulgehäuse aus Modulrahmen und Endplatten bestehen. Dies dient einerseits dem Schutz der Zellen im Crash-Fall, aber andererseits auch der Verspannung bzw. Fixierung der Zellen im Bauraum. Aufgrund von Volumenausdehnungen der verwendeten Aktivmaterialien dehnen sich die Zellen innerhalb des Moduls beim Laden reversibel aus [6–8]. Dies führt zu einer Druckbelastung der Zellen im Modul. Bedingt durch Alterungsmechanismen der Anode kommt es zu einem irreversiblen Wachstum der Zellen [9–12], das zu einer signifikanten Druckentwicklung im Modul über die Alterung führen kann [13, 14]. Der Druck auf die Zellen beeinflusst jedoch sowohl die Zellperformance [15, 16] als auch die Alterung [6, 17].

¹ Deutschland, Großbritannien, Frankreich, Italien und Spanien

In den bisherigen Untersuchungen wurden der Einfluss des mechanischen Moduldesigns und die Wechselwirkungen mit der Zellalterung meist vernachlässigt. Das mechanische Moduldesign beeinflusst jedoch maßgeblich den entstehenden Druck im Modul und damit die Alterung und Performance der Zellen. Aus diesem Grund sollen im Rahmen dieser Arbeit die Effekte von realistischen Modulverspannungen für Automotive-Anwendungen auf die Druckentwicklung, die Alterung und das Dickenwachstum der Zellen analysiert werden. Hierzu soll ein Versuchsaufbau entwickelt werden, der zum ersten Mal die äußeren Druckbedingungen in Automotive-Modulen über die gesamte Alterung realitätsnah nachbilden kann (vgl. Kapitel 4.2). Insbesondere soll der Einfluss von Modulsteifigkeit und initialer Verspannung sowie die Wechselwirkungen dieser beiden Faktoren mithilfe von Methoden der statistischen Versuchsplanung untersucht werden (vgl. Kapitel 4.1). Dies soll außerdem eine direkte Vergleichbarkeit der zyklischen und kalendarischen Alterungsstudien von unterschiedlichen Zelltypen ermöglichen, die sich hinsichtlich ihrer Zellchemie und ihres Zelldesigns unterscheiden (vgl. Kapitel 5 und Kapitel 6). Im zweiten Schritt sollen die Alterungsmechanismen analysiert werden, die für eine druckabhängige Alterung verantwortlich sind. Dies erfolgt sowohl durch eine elektrochemische Charakterisierung der Zellen während der Alterung als auch durch eine anschließende Post-Mortem-Analyse. Des Weiteren sollen die mechanischen Ursachen für die beobachteten Effekte identifiziert und mithilfe eines Alterungsmodells beschrieben werden. Auf Basis dieser Ergebnisse sollen optimale äußere Druckbedingungen zur Erhöhung der Lebensdauer abgeleitet und validiert werden. Hierzu sollen geeignete Pufferelemente ausgelegt und im Rahmen einer zyklischen Alterungsstudie experimentell validiert werden. Zum Schluss soll anhand der Ergebnisse dieser Validierung eine optimale Auslegung abgeleitet werden, die eine Maximierung der volumetrischen Energiedichte auf Modulebene sicherstellt (vgl. Kapitel 7). Die vorliegende Arbeit dient einerseits dem besseren Verständnis der druckabhängigen Alterung unter realistischen Druckbedingungen und andererseits als Grundlage für die optimale mechanische Auslegung von Automotive-Modulen zur Erhöhung der Lebensdauer.

2 Grundlagen zu Li-Ionen Zellen

2.1 Funktionsweise

Elektrochemische Energiespeicher speichern chemische Energie im Aktivmaterial und wandeln diese bei der Entladung in elektrische Energie um. Akkumulatoren oder Sekundärzellen, wie z. B. Li-Ionen Zellen, sind im Gegensatz zu Primärzellen wiederaufladbar. Dieses System wird als elektrochemische Zelle bezeichnet, die beim Laden als Elektrolysezelle und beim Entladen als galvanisches Element wirkt [18–20]. In der Literatur wird der Begriff Batterie sowohl für Primärzellen als auch für einzelne Sekundärzellen und ganze Batteriesysteme, d. h. die Verschaltung von mehreren Zellen, verwendet [20, 21]. Im Rahmen dieser Arbeit bezeichnet der Begriff Batterie ausschließlich das Gesamtsystem aus mehreren Zellen.

Li-Ionen Zellen bestehen im einfachsten Fall aus zwei Elektroden, die auch Halbzellen genannt werden, einem flüssigen Elektrolyten, einem Separator und einem Zellgehäuse (vgl. Abbildung 2.1). An den Oberflächen der Elektroden laufen die elektrochemischen Reaktionen (Redox-Reaktionen) ab, während der Elektrolyt einen Ionenstrom zwischen den Elektroden ermöglicht und primär aus Leitsalz und einem Lösungsmittelgemisch besteht. Um die aktive Oberfläche zu erhöhen, werden die Aktivmaterialien als poröse Schichten auf metallische Stromableiter gebracht [22]. Der Separator isoliert die Elektroden elektrisch voneinander und verhindert einen Kurzschluss in der Zelle. Das Gehäuse dient dem Schutz der Zellkomponenten und verhindert das Eintreten von Luft und Wasser sowie gleichzeitig ein Austreten des Elektrolyten.

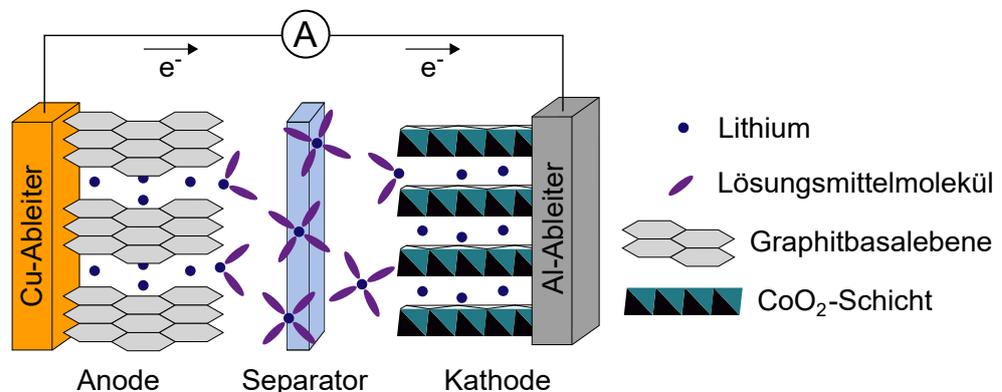


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau einer Li-Ionen Zelle bestehend aus einer Graphit-Anode, Li_xCoO₂-Kathode, Elektrolyt und einem Separator bei der Entladung in Anlehnung an [23, 24].

Das Funktionsprinzip einer Li-Ionen Zelle beruht auf der reversiblen Einlagerung von Li-Ionen in die Wirtsgitter der Aktivmaterialien der Elektroden. Dieser Vorgang wird auch als Interkalation bezeichnet. Bei der Entladung diffundiert das im Graphit interkalierte Lithium, bedingt durch Konzentrationsunterschiede, zur Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt, an der die Oxidation stattfindet [25, 26]. Die deinterkalierten Li-Ionen werden im Lösungsmittel von einer Solvathülle umgeben und wandern zur Kathode. Dort streifen die Li-Ionen ihre Solvathülle ab und interkalieren unter Elektronenaufnahme in das Wirtsgitter der Kathode [27]. An der Lithium-Cobalt-Oxid Kathode (LiCoO₂, LCO), wird Co⁴⁺ zu Co³⁺ reduziert [28, 29]. Die Elektronen wandern hierbei über einen äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode. Die Gesamtreaktion an Kathode und Anode bei Ladung und Entladung ($0 < x \leq 1$) wird durch Gleichung 2.1 beschrieben [28–30].



Die Ruhespannung U_{OCV} einer Zelle (engl. „open circuit voltage“, OCV) ergibt sich aus der Differenz der elektrochemischen Potentiale von Kathode und Anode, die auch Halbzellpotentiale genannt werden (siehe Gleichung 2.2).

$$U_{OCV} = \Delta E = E_{Kathode} - E_{Anode} \quad (2.2)$$

Im Gleichgewichtszustand, d. h. ohne Stromfluss, lässt sich das elektrochemische Potential einer Elektrode mithilfe der Nernst-Gleichung beschreiben [21, 22, 31]. Das Potential einer Elektrode wird gegenüber einer Referenzelektrode gemessen; im Falle von Li-Ionen Zellen wird üblicherweise eine Lithium-Referenzelektrode verwendet. Die Halbzellpotentiale werden folglich als Potential gegen Li/Li⁺ angegeben.

Im Betrieb der Zelle, d. h. unter Stromfluss, weicht die Zellspannung von der thermodynamisch ermittelten Ruhespannung ab. Der Grund hierfür sind Überspannungen, die aus dem ohmschen Widerstand, dem Ladungsdurchtritt oder der Diffusion resultieren. Im Falle der Entladung sind die Überspannungen negativ und führen zu einer niedrigeren Zellspannung. Umgekehrt wird die Zellspannung bei der Ladung erhöht [21, 22]. Die ohmsche Überspannung tritt unmittelbar auf, sobald die Zelle durch einen externen Stromkreis ge- oder entladen wird und verhält sich proportional zum angelegten Strom. Sie wird maßgeblich vom Widerstand des Elektrolyten bestimmt, der u. a. von dessen elektrolytischer Leitfähigkeit sowie von der Porosität und Tortuosität des Separators abhängt. Nur einen geringeren Anteil an der ohmschen Überspannung haben hingegen der elektrische Widerstand der Aktivmaterialien, der metallischen Ableiter und die Kontaktwiderstände zwischen Aktivmaterial und Ableiter [18, 21, 22]. Die Durchtrittsüberspannung wird durch die zur Aufrechterhaltung der Reaktionen notwendige Polarisierung der Elektroden beim Ladungsdurchtritt verursacht und lässt sich mithilfe der Butler-Volmer-Gleichung beschreiben [18, 21, 22]. Damit die Reaktionen an den Elektrodenoberflächen stattfinden können, müssen die Ladungsträger zu den Grenzflächen hin oder von diesen weg transportiert werden. Bei Li-Ionen Zellen dominieren hierbei Diffusionsvorgänge. Die Diffusion wird durch Konzentrationsgradienten der Ladungsträger, d. h. eine erhöhte oder reduzierte Ionen-Konzentration am Ort des Ladungsdurchtritts, verursacht und lässt sich mithilfe des Fickschen Gesetzes beschreiben [21, 22, 32]. Diffusionsvorgänge treten u. a. bei der Einlagerung des Lithiums in das Wirtsgitter des Aktivmaterials oder beim Transport der Ionen im Elektrolyten auf [32].

2.2 Kennzahlen und Betrieb von Li-Ionen Zellen

Die wichtigste Kennzahl einer Zelle ist der Nenn-Energieinhalt E_N , der sich nach Gleichung 2.3 aus dem Produkt von Nennspannung U_N und Nennkapazität C_N berechnet [21].

$$E_N = U_N C_N \quad (2.3)$$

Die Nennspannung ist die mittlere Entladespannung unter Nennbedingungen von Strom und Temperatur, die Nennkapazität entspricht der unter analogen Nennbedingungen entnehmbaren Ladungsmenge [21]. Der Energieinhalt einer Zelle ist direkt abhängig von der Zellspannung und damit von den elektrochemischen Potentialen von Anode und Kathode. Ein hoher Energieinhalt kann durch eine hohe Zellspannung, d. h. ein hohes Kathodenpotential und ein niedriges Anodenpotential erreicht werden [21, 29]. Die Kapazität einer Zelle ergibt sich nach Gleichung 2.4 aus dem Integral des Stroms I über das Zeitintervall Δt [21, 28]. Üblicherweise wird die Kapazität einer Zelle innerhalb von Spannungsgrenzen, d. h. zwischen Lade- und Entladeschlussspannung, ermittelt. Zur Bewertung verschiedener Zelltechnologien und Zelltypen wird

häufig die spezifische Energie (in Wh kg^{-1}) oder die Energiedichte (in Wh l^{-1}) verwendet [20].

$$C = \int_0^{\Delta t} I dt \quad (2.4)$$

Ein weiterer wichtiger Kennwert ist die elektrische Leistung P_{el} , die eine Li-Ionen Zelle abgeben kann. Die Leistung ist hierbei das Produkt der Zellspannung U unter Last und des Entladestroms I (siehe Gleichung 2.5).

$$P_{el} = UI \quad (2.5)$$

Die Zellspannung unter Last hängt nicht nur von den elektrochemischen Potentialen der Elektroden, sondern auch von den Überspannungen ab (vgl. Kapitel 2.1). Um die elektrische Leistung zu optimieren, sind neben einem hohen Ruhespannungsniveau auch eine geringe ohmsche Überspannung, Diffusionsüberspannung und Durchtrittsüberspannung vorteilhaft. Diffusion und Reaktionskinetik können durch eine geschickte Materialwahl, z. B. einen Elektrolyten mit hoher Elektrolytleitfähigkeit, optimiert werden. Zudem ist hierzu eine optimale Auslegung der Elektroden und des Separators hinsichtlich Porosität, Porengröße und Dicke notwendig [20, 21].

Li-Ionen Zellen werden üblicherweise innerhalb eines bestimmten Spannungsbereiches betrieben. Neben den Spannungsgrenzen müssen temperaturabhängige Maximalwerte für Lade- und Entladeströme eingehalten werden, um einen sicheren Betrieb der Zelle zu garantieren und ein beschleunigtes Alterungsverhalten zu verhindern. Insbesondere die maximale Stromstärke in Laderichtung ist einzuhalten, um die Abscheidung von metallischem Lithium an der Anodenoberfläche, das sogenannte Li-Plating, zu vermeiden. Hierzu werden die Ladeströme häufig abhängig vom Ladezustand (engl. „state of charge“, SoC) der Zelle festgelegt, da Li-Plating bevorzugt bei einem hohen SoC auftritt. Viele Zellhersteller geben deshalb ein Stufenladeverfahren vor, bei dem der Ladestrom mit steigendem SoC reduziert wird.

Die Ladung und Entladung von Zellen erfolgt üblicherweise mit einem konstanten Strom (engl. „constant current“, CC) bis die Lade- oder Entladeschlussspannung erreicht wird. Bei einer Vollladung wird nach Erreichen der Ladeschlussspannung in der Regel die Zellspannung konstant gehalten (engl. „constant voltage“, CV), bis der Ladestrom einen bestimmten Minimalwert unterschreitet. Diese Art der Ladung wird als CC-CV Laden bezeichnet. Der Lade- oder Entladestrom I wird üblicherweise auf die Nennkapazität der Zelle normiert und als sogenannte C-Rate angegeben. Im realen Betrieb der Zelle, vor allem beim Einsatz in Elektrofahrzeugen, wird die Zelle häufig nicht komplett entladen. Die Entladetiefe (engl. „depth of discharge“, DoD) gibt den Anteil der Nennkapazität an, die effektiv genutzt wird. Bei einem DoD von 100 % wird die Zelle vollständig entladen.

2.3 Materialien, Komponenten und Bauformen

2.3.1 Anode

Aktuelle Li-Ionen Zellen verwenden hauptsächlich Aktivmaterialien, die auf reversibler Interkalation und Deinterkalation von Li-Ionen beruhen (wie z. B. Graphit). Aktivmaterialien in Form von (Halb-)Metallen, mit denen Lithium eine Legierung bildet, wie z. B. Silizium oder SiO_x , bieten zwar eine deutlich höhere Energiedichte, diese geht jedoch mit einer extrem hohen Volumenausdehnung einher [33]. Lithium-Metall stellt in der Theorie das ideale Anodenmaterial dar, da kein Aktivmaterial zur Einlagerung des Lithiums benötigt wird, sondern metallisches Lithium direkt auf dem Ableiter abgeschieden wird. Die bei der Ablagerung des Lithiums entstehenden Dendriten und die daraus folgenden sicherheitskritischen internen Kurzschlüsse verhindern jedoch den Einsatz in klassischen Li-Ionen Zellen. Die im Rahmen dieser Arbeit

zum Einsatz kommenden Anoden-Aktivmaterialien Graphit und Silizium bzw. SiO_x werden im Folgenden mit Fokus auf den elektrochemischen Eigenschaften und der reversiblen Volumenausdehnung vorgestellt.

Neben den elektrochemisch aktiven Materialien enthält die Anode inaktive Bestandteile, wie z. B. den metallischen Ableiter, den Binder und ggf. Leitadditive (z. B. Leitruß). Für die Anode wird bei kommerziell verfügbaren Zellen aufgrund der guten Korrosionsbeständigkeit sowie der hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit üblicherweise eine 10 μm bis 12 μm dicke Kupferfolie verwendet [21, 34]. Der Ableiter ermöglicht die externe Kontaktierung der Zelle und sorgt ggf. durch eine Schweißverbindung innerhalb der Zelle für eine interne Parallelschaltung der einzelnen Lagen. Die Hauptaufgabe des Binders ist es, sowohl eine gute Adhäsion zum Ableiter als auch die Kohäsion zwischen den Aktivmaterialpartikeln zu gewährleisten [35, 36]. Als Binder kommen neben Polyvinylidenfluorid (PVDF), vor allem bei Aktivmaterialien mit höherer Volumenausdehnung, Carboxymethylcellulose (CMC) oder Styrol-Butadien-Kautschuk (engl. „styrene-butadiene rubber“, SBR) zum Einsatz [37, 38].

Graphit

Während zu Beginn der Kommerzialisierung von Li-Ionen Zellen amorpher Kohlenstoff als Anoden-Aktivmaterial verwendet wurde, ist heutzutage Graphit das am häufigsten eingesetzte Aktivmaterial. Die Gründe hierfür sind die höhere reversible spezifische Kapazität ($\geq 300 \text{ mAh g}^{-1}$) im Vergleich zum amorphen Kohlenstoff (180 mAh g^{-1} bis 200 mAh g^{-1}) [21, 27, 30, 39] sowie die Spannungshysterese und die beschränkte Schnellladefähigkeit des amorphen Kohlenstoffs [40, 41]. Weitere Vorteile von Graphit liegen in der hohen Zyklenstabilität, dem niedrigen Potential vs. Li/Li^+ und den geringen Materialkosten [21, 39, 40]. Im Gegensatz zum amorphen Kohlenstoff weist Graphit eine räumliche Fernordnung auf. Die Kristallstruktur von Graphit ist entweder ideal hexagonal oder rhomboedrisch, abhängig von der Stapelung der Graphen-Schichten, zwischen denen nur schwache Van-der-Waals-Kräfte wirken. Die Graphen-Schichten selbst bestehen aus hexagonal angeordneten Kohlenstoff-Atomen. Der Abstand zweier Graphen-Schichten in c-Richtung beträgt bei hexagonalem Graphit im idealen Zustand 0,3354 nm [30, 40–43]. Bei der Lithiierung des Graphits lagern sich die Li-Atome entlang der Basalebene zwischen den Graphen-Schichten ein [39, 40]. Berechnungen zufolge wird das Gitter durch die Einlagerung der Li-Atome bis zur vollständigen Lithiierung (LiC_6) um ca. 10,3% in c-Richtung gestreckt [42, 44, 45]. Der Netzebenenabstand lässt sich experimentell mithilfe von Röntgendiffraktometrie (engl. „x-ray diffraction“, XRD) oder Neutronendiffraktometrie (engl. „neutron diffraction“, ND) bestimmen. Die auf diese Art ermittelten Änderungen liegen bei etwa 9,3% bis 10,3% [46–51]. Die Veränderung der Zellparameter der Elementarzelle führt zu einer Volumenausdehnung des Graphits mit steigender Lithiierung (siehe Abbildung 2.2).

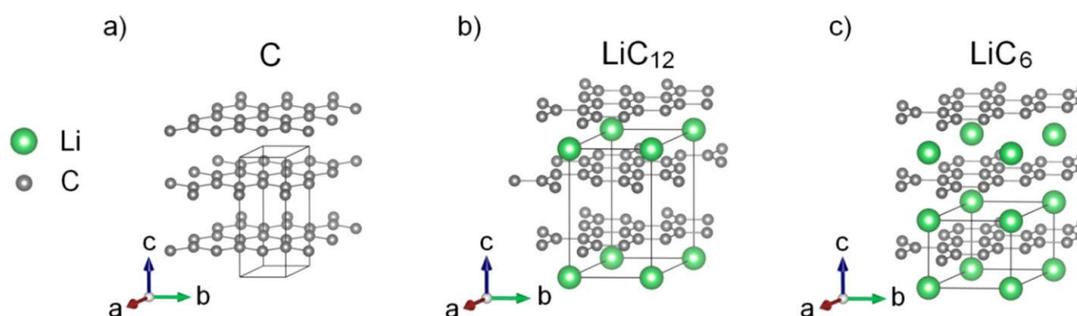


Abb. 2.2: Kristallstruktur von a) Graphit, b) LiC_{12} und c) LiC_6 . Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [52].

Die Interkalation von Lithium in Graphit erfolgt in mehreren Interkalationsstufen (engl. „Stages“). Die Einlagerung der Gast-Spezies zwischen den Graphen-Schichten wird durch die notwendige Energie zur Überwindung der Van-der-Waals-Kräfte und durch die Coloumb-Kräfte bestimmt, die eine Abstoßung der Gast-Spezies untereinander bewirken. Dies hat zur Folge, dass die Belegung bestimmter Van-der-Waals-Lücken energetisch günstiger ist, als eine zufällige Verteilung [40–42].

Die Interkalationsstufen werden im Potentialverlauf von Graphit gegen Lithium bei der Ladung und Entladung als Plateaus konstanten Potentials ersichtlich. Die Plateaus stellen einen Phasenübergang dar, in dem zwei Phasen koexistieren [53]. In realen Potentialverläufen sind die Übergänge zwischen den einzelnen Plateaus fließend (vgl. Abbildung 2.3). Dies liegt einerseits an den Überspannungen, die selbst bei geringen Stromdichten während der Messung auftreten und andererseits an leicht unterschiedlichen Packungsdichten von Li_xC innerhalb des Aktivmaterials [40]. Die Bezeichnung der einzelnen Interkalationsstufen erfolgt nach der Anzahl der Graphen-Schichten, die sich zwischen zwei benachbarten Lithium-Schichten befinden [39–41]. Zu Beginn des Interkalationsprozesses, d. h. bei geringen Lithiierungsgraden, lagert sich das Lithium zufällig in den Kristall ein. Diese Interkalationsstufe stellt die feste Lösung (engl. „solid solution“) von Lithium in Graphit dar und wird mit Stage 1L bezeichnet. Mit steigendem Lithiierungsgrad finden die Phasenübergänge von Stage 1L zu Stage 4L, Stage 3L und Stage 2L statt. Insbesondere die Bildung der diskreten Interkalationsstufen Stage 4L, 3L und 2L und deren Phasenübergänge, werden in der Literatur kontrovers diskutiert [53–60]. Der Phasenübergang von Stage 2L zu Stage 2 findet in etwa bei einem Lithierungsgrad von 0,34 bis 0,5 statt. Stage 2 unterscheidet sich nur anhand einer unterschiedlichen Lithium-Packungsdichte von Stage 2L. Im letzten Phasenübergang von Stage 2 zu Stage 1 findet der Übergang von LiC_{12} zu LiC_6 statt. Im vollgeladenen Zustand liegt nur noch die Phase LiC_6 (Stage 1) vor [42, 53–55]. Abhängig vom Lithierungsgrad verändert sich die Farbe von Li_xC . Im delithiierten Zustand ist Graphit schwarz. Mit zunehmender Lithierung erscheint Graphit zuerst bläulich, dann kupferfarben und färbt sich schließlich golden [61, 62]. Anhand der Färbung des Aktivmaterials lässt sich der Ladungszustand und die Homogenität der Lithiumverteilung beurteilen [62, 63]. Dies ist ein Beispiel für den in der Werkstoffwissenschaft geltenden Zusammenhang von Kristallstruktur, Gefüge und Eigenschaften.

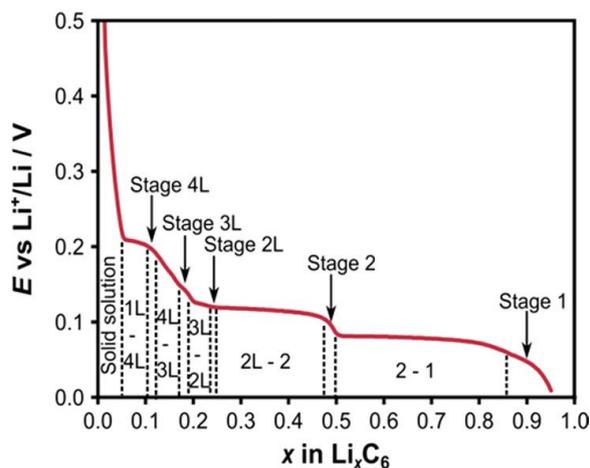


Abb. 2.3: Potentialverlauf und Interkalationsstufen einer Graphit-Anode. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [52].

Silizium und SiO_x

Silizium verfügt im Vergleich zu Graphit über eine vielfach höhere theoretische Kapazität von 4200 mAh g^{-1} (vs. 372 mAh g^{-1} bei Graphit) [32, 64]. Die Legierungsbildung von Lithium und Silizium läuft in mehreren Stufen ab. Die theoretische Gesamtreaktion ist in Gleichung 2.6 zusammengefasst [21, 65].



Bei der Legierungsbildung von Silizium und Lithium erfährt das Aktivmaterial Volumenausdehnungen von 280 % bis 440 % [21, 28, 65, 66]. Die entsprechende Elementarzellgleichung ist im Anhang in Kapitel A.1 dargestellt. Diese Volumenausdehnungen führen häufig zu Partikelbrüchen (engl. „particle cracking“) bis hin zu einer Pulverisierung des Aktivmaterials oder Dekontaktierung einzelner Partikel. Des Weiteren ist bei Silizium-Anoden eine starke Degradation des Elektrolyten zu beobachten. Als Folge ist die zyklische Lebensdauer von Silizium stark limitiert [64, 67–70]. Vollzellen mit Silizium-Anoden zeigen z. B. etwa 58 % bis 61 % Kapazitätsverlust nach 100 Zyklen [69, 70]. Zur Verbesserung der Zyklenstabilität werden unter anderem Silizium-Nanopartikel und Nanostrukturen eingesetzt, die den mechanischen Belastungen standhalten können, ohne zu brechen [67, 68, 71]. Ein weiterer Lösungsansatz ist die Einbettung des Siliziums in eine Matrix, die Volumenausdehnungen kompensieren kann oder die Verwendung von Kompositen (z. B. Si-Graphit), bei denen auch das Material der Matrix elektrochemisch aktiv ist [67, 68,

72]. Siliziumoxide (SiO_x) stellen einen Kompromiss bezüglich einer geringeren theoretischen Kapazität von 1710 mAh g^{-1} (für SiO) bei einer gleichzeitig reduzierten Volumenausdehnung dar [72]. Die reversible Volumenausdehnung von SiO liegt bei etwa 117% bis 118% [66, 72, 73]. Laut Elementarzellgleichung beträgt die theoretische reversible Volumenausdehnung von SiO 168% (vgl. Kapitel A.1). Des Weiteren ist SiO_x besser für Schnellladeanwendungen geeignet, da die Diffusion von Li-Ionen schneller abläuft als bei reinem Silizium [66]. Der Grund für die verbesserte Diffusion und die reduzierte Volumenausdehnung ist die irreversible Bildung einer inaktiven LiO_4SiO_4 -Matrix, die Li-Ionen leitet und die Volumenausdehnung teilweise unterdrückt [72, 74]. Des Weiteren läuft der Ladungstransfer an der Grenzfläche zum Elektrolyten im Vergleich zu Graphit deutlich schneller ab [72, 75]. Eine weitere Verbesserung der Zyklenstabilität kann durch SiO_x -Graphit Komposite erreicht werden [76–78]. Der Einsatz von siliziumhaltigen Anoden stellt eine vielversprechende Möglichkeit dar, die zukünftig noch höheren Anforderungen an die Energiedichten von Li-Ionen Zellen zu erfüllen. Der Aspekt der höheren Volumenausdehnung muss jedoch bei der mechanischen Auslegung des Moduls berücksichtigt werden. Da die Wechselwirkungen der höheren Volumenausdehnung, der damit verbundenen Druckentwicklung und der Alterung weitestgehend unbekannt sind, werden im Rahmen dieser Arbeit u. a. siliziumhaltige Zellen untersucht.

2.3.2 Kathode

Als Aktivmaterial für die Kathode werden je nach Einsatzzweck unterschiedliche Materialien verwendet. Hierzu zählen unter anderem LCO, das vor allem im Consumer-Elektronikbereich eingesetzt wird, Lithium-Mangan-Oxid (LiMn_2O_4 , LMO), sowie Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxide ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$), NMC) und Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxide ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$), NCA), die insbesondere in Batterien von modernen Elektrofahrzeugen Anwendung finden. Lithium-Eisen-Phosphat (LiFePO_4 , LFP) hingegen wird aufgrund seiner guten Sicherheitseigenschaften und der hohen Zyklenstabilität erfolgreich im Nutzfahrzeug-Bereich eingesetzt, wo eine hohe Energie- und Leistungsdichte eine nachrangige Rolle spielen. Die Kathoden der Li-Ionen Zellen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, basieren auf NMC mit unterschiedlicher Stöchiometrie. Da in vielen Untersuchungen zur Druckabhängigkeit kommerziell verfügbare Zellen mit LCO-Kathoden verwendet wurden, wird dieses Aktivmaterial in Kapitel 3.7.3 betrachtet.

Lithium-Cobalt-Oxid (LCO)

Lithium-Cobalt-Oxid wurde bereits im Jahre 1980 von MIZUSHIMA et al. [80] als erfolgversprechendes Kathodenmaterial vorgestellt und später von Sony kommerzialisiert [81]. Die Vorteile von LCO liegen in der vergleichsweise hohen reversiblen spezifischen Kapazität von 140 mAh g^{-1} bis 160 mAh g^{-1} [30, 32, 82, 83] bei einer hohen mittleren Entladespannung von 3,9 V [21, 83, 84]. Weitere Gründe für die weite Verbreitung von LCO sind der einfache Syntheseprozess und die gute zyklische Lebensdauer [85]. LCO besitzt eine hexagonal symmetrische Schichtstruktur (siehe Abbildung 2.4), bei der Lithium und Cobalt jeweils alternierend eine Schicht besetzen (Raumgruppe $R\bar{3}m$) [82, 83, 85]. Die Veränderung der Kristallstruktur bei der Lithiierung und die damit einhergehende Volumenänderung von LCO stellt eine Besonderheit dar. Im Gegensatz zu anderen Interkalationsmaterialien, wie z. B. Graphit oder NMC, erfährt LCO eine negative Volumenausdehnung durch die Lithium-Einlagerung. Bei einer Delithiierung bis zu einem Lithiierungsgrad von $x = 0,5$ in Li_xCoO_2 wurden Volumenausdehnungen von ca. 2% gemessen [86–88]. Bei einer stärkeren Delithiierung des LCO

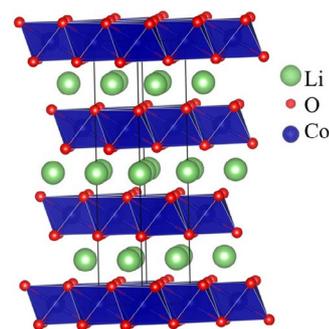


Abb. 2.4: LCO-Schichtstruktur (Raumgruppe $R\bar{3}m$). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [79].

kommt es zu einer Phasenumwandlung in eine monokline Struktur, die zu einer schnelleren Kapazitätsabnahme führt [86, 87]. Aus diesem Grund wird die Kathode in der praktischen Anwendung nicht vollständig delithiiert und der nutzbare Bereich auf $0,5 < x < 1$ begrenzt [87, 89]. Neben der chemischen und thermischen Instabilität bei hohen Potentialen und der Toxizität von Cobalt, sind vor allem die hohen Rohmaterialkosten und die begrenzte Kapazität Treiber für die Weiterentwicklung von Kathodenmaterialien [21, 81, 84, 85, 90].

Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC)

Bereits in den 1990er Jahren wurde an Lithium-Nickel-Oxid (LiNiO_2 , LNO) geforscht [91, 92], welches anstelle von Cobalt nur Nickel enthält, das häufig in der Erdkruste vorkommt (0,0084%) [93]. Trotz seiner hohen theoretischen Kapazität von 275 mAh g^{-1} [81] und der hohen reversiblen Kapazität von 200 mAh g^{-1} bis 250 mAh g^{-1} [94] hat LNO in der Praxis nie Anwendung gefunden [95]. Dies liegt vor allem an der geringen strukturellen und thermischen Stabilität des LNO [83, 95, 96] sowie der schwierigen Synthese [83, 90, 94, 96]. Insbesondere die strukturelle Stabilität von LNO stellt eine große Herausforderung dar. Hierbei kommt es bei der Delithiierung des Materials zu einer Mischbesetzung, da Nickel auf die Li-Plätze wandern kann. Dies führt zu einer schnellen Kapazitätsabnahme [94, 96, 97]. Eine Dotierung des Kathodenmaterials mit Mangan und Cobalt kann die Eigenschaften entscheidend verbessern. Als Folge wurden Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxide entwickelt, bei denen die drei Übergangsmetalle jeweils unterschiedliche Effekte haben. Nickel stellt in Form der Redox-Paare $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ und $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ das hauptsächlich elektrochemisch aktive Material dar und ist für den Hauptteil der verfügbaren reversiblen Kapazität verantwortlich [94, 96, 98]. Mangan ist bei üblichen Zellspannung elektrochemisch inaktiv [83, 84], erhöht jedoch die thermische Stabilität und verbessert die Zyklenstabilität des Materials [90, 98–100]. Ein Nachteil ist die geringere strukturelle Stabilität des Mangans, da es zu einer Besetzung der Li-Plätze in der Kristallstruktur kommen kann. Außerdem verfügt Mangan über eine schlechte elektrische Leitfähigkeit. Aus diesem Grund wird zusätzlich Cobalt eingesetzt, das sowohl die strukturelle Stabilität als auch die Leitfähigkeit verbessert, jedoch nur eine geringe thermische Stabilität besitzt [90, 98].

Die elektrochemischen Eigenschaften und die Volumenausdehnung von NMC hängen maßgeblich von der Stöchiometrie ab. Aus diesem Grund wird diese üblicherweise in abgekürzter Form mithilfe von drei Ziffern angegeben. NMC 111 steht für die Verbindung $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$, die bereits im Jahre 2001 von OHZUKU et al. [102] untersucht wurde und auch in Automotive-Batterien Anwendung findet. Die spezifische Kapazität von NMC 111 ist mit etwa 150 mAh g^{-1} bis 163 mAh g^{-1} in einem üblichen Spannungsbereich (bis $4,3 \text{ V}$ vs. Li/Li^+) [84, 98, 101, 102] jedoch zu gering, um die notwendigen Energiedichten für den Einsatz in Elektrofahrzeugen der nächsten Generation zu erreichen. Zur Steigerung von Kapazität und spezifischer Energie des Kathodenmaterials geht der Trend hin zu nickelreichen Kathodenmaterialien, wie z. B. NMC 532, NMC 622 oder NMC 811 (vgl. Abbildung 2.5). Für NMC 532 sind spezifische Kapazitäten von 165 mAh g^{-1} bis 175 mAh g^{-1} (bis $4,3 \text{ V}$ vs. Li/Li^+) möglich [98, 101]. Eine weitere Steigerung des Nickelanteils bis zu $x = 0,6$ bei NMC 622 erhöht die spezifische Kapazität auf 174 mAh g^{-1} bis 187 mAh g^{-1} [95, 98, 101]. Die spezifische Kapazität von NMC 811 liegt bei 189 mAh g^{-1} bis 206 mAh g^{-1} [95, 98, 101, 103]. Eine weitere Steigerung des Nickelanteils verspricht eine höhere Kapazität, wie z. B. 235 mAh g^{-1} bis 238 mAh g^{-1} für $\text{LiNi}_{0,95}\text{Co}_{0,025}\text{Mn}_{0,025}\text{O}_2$ [103, 104], die jedoch mit einer weiteren Ver-

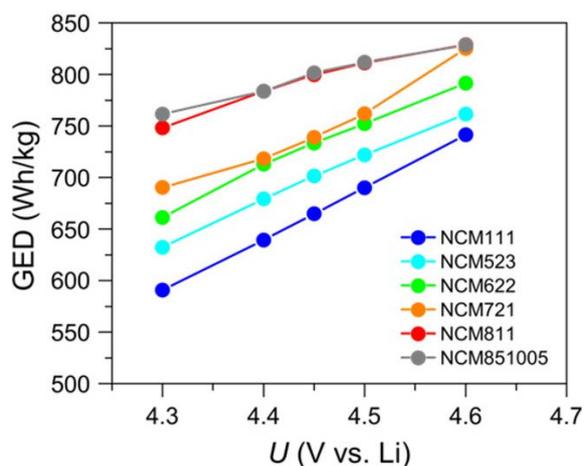


Abb. 2.5: Gravimetrische Energiedichte (GED) in Abhängigkeit von Nickelgehalt und Ladeschlussspannung. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [101].

schlechterung der chemischen und thermischen Stabilität einhergeht. Eine andere Möglichkeit die Kapazität des Materials zu erhöhen, ist die Ausnutzung eines größeren Potentialbereichs durch das Anheben der oberen Ladeschlussspannung (vgl. Abbildung 2.5). So erreicht z. B. NMC 111 bei einer Ladeschlussspannung von 4,6 V in etwa die spezifische Energie von NMC 811 bei 4,3 V. Dies führt jedoch zu einem schnelleren Kapazitätsverlust [101]. Bei der Entwicklung nickelreicher Kathodenmaterialien spielen auch wirtschaftliche Faktoren eine Rolle, da die Reduzierung des Cobalt-Anteils signifikante Kosteneinsparungen ermöglicht.

NMC verfügt mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$ über dieselbe symmetrische Kristallstruktur wie LCO, in der Lithium und Übergangsmetalle in alternierenden Schichten die Oktaederlücken des Sauerstoffs besetzen. Die Lithiierung und Delithiierung führt zu einer reversiblen Volumenausdehnung, die durch eine Dehnung des Gitters in a- und c-Richtung der Elementarzelle bedingt ist. Im Falle von NMC ist diese Ausdehnung anisotrop und abhängig vom Nickelgehalt. Bei einer Delithiierung zieht sich das Gitter in a-Richtung zusammen (vgl. Abbildung 2.6a) [101]. Eine Übersicht der Veränderungen der Zellparameter und der Volumenausdehnungen ist im Anhang in Tabelle A.1 für NMC unterschiedlicher Stöchiometrie dargestellt. Die Veränderung des Zellparameters a ist auch bei hohem Nickelgehalt relativ gering (vgl. Tabelle A.1). Für NMC 111 liegen die relativen Veränderungen bei etwa $-1,3\%$ bis $-1,5\%$ [101, 105], für NMC 811 bei $-1,8\%$ bis $-2,1\%$ [101, 103, 105]. Als Ursache für die Veränderung des Zellparameters in a-Richtung werden von DE BIASI et al. [101] die vom Oxidationszustand abhängigen Ionenradien der Übergangsmetalle angeführt. Die Unterschiede mit zunehmendem Nickelgehalt lassen sich hingegen mit den größeren Ionenradien von Ni^{2+} und Ni^{3+} im Vergleich zu Co^{3+} und Mn^{4+} erklären [101, 105].

Die Veränderung der Zellparameter ist in c-Richtung stärker ausgeprägt (siehe Abbildung 2.6b). Unabhängig von der Stöchiometrie steigt bei der Delithiierung der Zellparameter in c-Richtung zuerst an, bevor es zu einem Einbruch kommt, der mit zunehmendem Nickelgehalt stärker ausgeprägt ist [101]. Für NMC 111 steigt der Zellparameter mit abnehmendem Lithiierungsgrad im Vergleich zum Ausgangszustand um etwa $1,6\%$ bis $1,8\%$ bis ca. 4,3 V an [101, 105]. Im gleichen Spannungsbereich beträgt die Veränderung bei NMC 811 etwa $-1,0\%$ bis $-1,4\%$ [101, 103, 105]. Das Ausdehnungsverhalten der Kristallstruktur in c-Richtung ist Gegenstand aktueller Forschung [96, 105]. Es wird angenommen, dass der initiale Anstieg und das anschließende Einbrechen des Zellparameters in c-Richtung eine Konsequenz der zunehmenden Coulombschen Abstoßung und einer abschirmend wirkenden elektrostatischen Interaktion von Lithium und Sauerstoff ist, bei der die Anwesenheit von Lithium die Coulombsche Abstoßung der Sauerstoff-Schichten abschwächt [101, 105, 106].

Das Volumen der hexagonalen Elementarzelle von NMC berechnet sich laut KONDRAKOV et al. [106] nach Gleichung 2.7.

$$V = a^2 c \sin \frac{\pi}{3} \quad (2.7)$$

Der Verlauf der Volumenausdehnung über das Kathodenpotential von NMC mit unterschiedlicher Stöchiometrie ist in Abbildung 2.6c dargestellt. Erst bei niedrigen Lithiierungsgraden, d. h. bei hohen Kathodenpotentialen, dominiert das Einbrechen des Zellparameters in c-Richtung die Volumenausdehnung. Unabhängig von der Stöchiometrie ist die Volumenausdehnung der Elementarzelle negativ, d. h. das Volumen nimmt mit steigendem Kathodenpotential ab. Bei NMC 111 beträgt die Volumenänderung $-1,0\%$ bis $-1,2\%$ [101, 105]. Im Falle von NMC 811 ist eine stärkere negative Ausdehnung von $-4,6\%$ bis $-5,0\%$ zu beobachten [101, 103, 105].

Die höhere Instabilität von nickelreichem NMC und die mechanische Degradation aufgrund der anisotropen Ausdehnung stellen große Herausforderungen für den praktischen Einsatz des Materials dar. Aus diesem Grund wird an verschiedenen Methoden geforscht, die diese Eigenschaften verbessern können, wie z. B. der Dotierung mit anderen Elementen (u. a. Al, Zr oder Ti) und eine Beschichtung der Partikel (z. B. mit Metalloxiden) [96, 107–110].

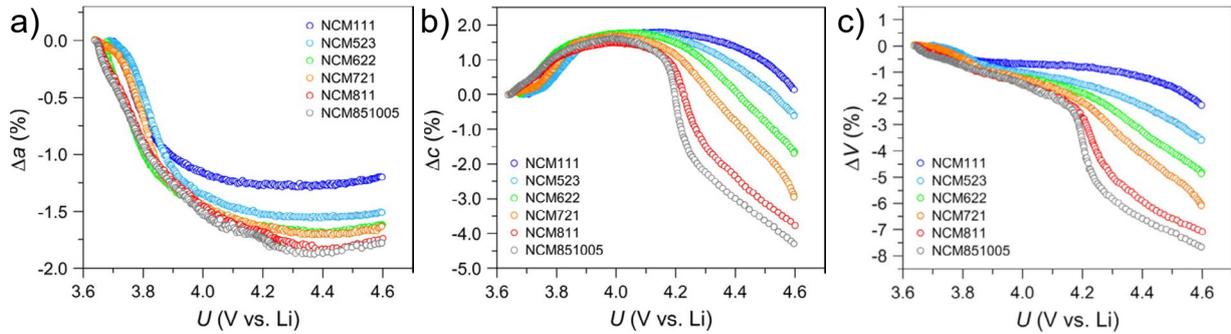


Abb. 2.6: Relative Veränderung der Zellparameter in a) a-Richtung und b) c-Richtung sowie c) die Volumenausdehnung der Elementarzelle für NMC mit unterschiedlichen Nickelanteilen. Abbildungen mit Genehmigung entnommen aus [101].

2.3.3 Elektrolyt

Elektrolyte für Li-Ionen Zellen bestehen aus einem mithilfe eines Lösungsmittels solvatisierten Leitsalz und Additiven. In kommerziellen Li-Ionen Zellen wird fast ausnahmslos LiPF_6 aufgrund seiner vorteilhaften Eigenschaften als Leitsalz eingesetzt [111, 112]. In den meisten Fällen wird LiPF_6 mithilfe eines nicht-wässrigen, organischen Lösungsmittels solvatisiert. Die Konzentration des LiPF_6 beträgt hierbei üblicherweise etwa 1 mol l^{-1} zur Maximierung der Ionenleitfähigkeit [111–113]. Als Lösungsmittel für kommerzielle Zellen kommen üblicherweise Mischungen aus zyklischen Carbonaten, wie z. B. Ethylencarbonat (EC) und offenkettigen Carbonaten, wie z. B. Diethylcarbonat (DEC), Dimethylcarbonat (DMC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC), zum Einsatz [111–113], die eine hohe Ionenleitfähigkeit bei ausreichend niedriger Viskosität ermöglichen. Eine wichtige Aufgabe des Elektrolyten ist die Bildung einer stabilen passivierenden Deckschicht auf der Anodenoberfläche, der sogenannten Solid Electrolyte Interphase (SEI). In den ersten Lade- und Entladezyklen der Zelle finden Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten statt, da sich der Elektrolyt bei Anodenpotentialen unter ca. $1,4 \text{ V vs. Li/Li}^+$ außerhalb seines Stabilitätsfensters befindet [114, 115]. Dieser Prozessschritt der Zellfertigung wird als Formierung bezeichnet. Hierbei wird die Zelle bei unterschiedlichen Temperaturen mehrfach ge- und entladen, um eine stabile SEI zu bilden. Die entstandene SEI hat weitreichenden Einfluss auf Leistung, Sicherheit und Alterungsverhalten der Zelle. Die möglichen Bildungsmechanismen, Bestandteile und Eigenschaften der SEI werden in Kapitel 3.2 im Detail diskutiert. Üblicherweise werden dem Elektrolyten Additive beigefügt, um die Eigenschaften der Zelle gezielt zu beeinflussen. Hierzu zählen u. a. Additive, die zu einer optimierten SEI-Bildung führen, wie z. B. Vinylencarbonat (VC) und Fluorethylencarbonat (FEC) [115–117].

2.3.4 Separator

Die wichtigste Aufgabe des Separators ist die elektrische Isolierung von Anode und Kathode; gleichzeitig muss jedoch ein Ionentransport zwischen den Elektroden gewährleistet werden [118, 119]. Die Ionenleitfähigkeit wird maßgeblich durch die Dicke, Porosität, Tortuosität und Porengröße des Separators beeinflusst [119–121]. Der Separator muss eine gute Benetzbarkeit des Elektrolyten vorweisen, da nur eine gleichmäßige Absorption des Elektrolyten eine hohe Leitfähigkeit ermöglicht [118, 119, 122]. Des Weiteren muss der Separator eine hohe chemische und elektrochemische Stabilität aufweisen, um eine lange Lebensdauer und eine hohe Sicherheit garantieren zu können [119, 120, 122]. Eine ausreichende mechanische Festigkeit und Formstabilität ist notwendig, um einen sicheren Produktionsprozess und Betrieb der Zelle zu ermöglichen [119, 121, 122]. Eine weitere Anforderung ist die thermische Stabilität, die großen Einfluss auf das Sicherheitsverhalten der Zellen bei Überladung, Kurzschluss oder einem thermischen Durchgehen (engl. „thermal runaway“) hat [123, 124]. Üblicherweise kommen als Separatoren für Li-Ionen Zellen mikroporöse Membran-Separatoren aus Polyolefinen, wie z. B. Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), und Laminate aus PP und PE zum Einsatz [118, 125, 126]. Kommerziell verfügbare Separatoren haben

typischerweise Dicken von etwa 16 μm bis 25 μm bei Porositäten von ca. 40 % bis 60 % und einer durchschnittlichen Porengröße von unter 0,1 μm [118, 121]. Der Trend geht zu immer dünneren Separatoren, um die Energiedichte der Zellen zu steigern. Zur Verbesserung der thermischen und der mechanischen Eigenschaften werden anorganische bzw. keramische Beschichtungen, z. B. aus Al_2O_3 und SiO_2 auf die Separatoren aufgetragen [119, 120, 122, 125].

In Abbildung 2.7 sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM) von verschiedenen kommerziellen Separatoren in einer Ansicht von oben und im Querschnitt dargestellt. Neben einlagigen PE- und PP-Separatoren sind sowohl ein keramisch beschichteter PP-Separator als auch ein dreilagiges Laminat aus PP/PE/PP abgebildet. Die Unterschiede in der Morphologie ergeben sich laut LAGADEC et al. [118] hauptsächlich aus den unterschiedlichen Fertigungsverfahren.

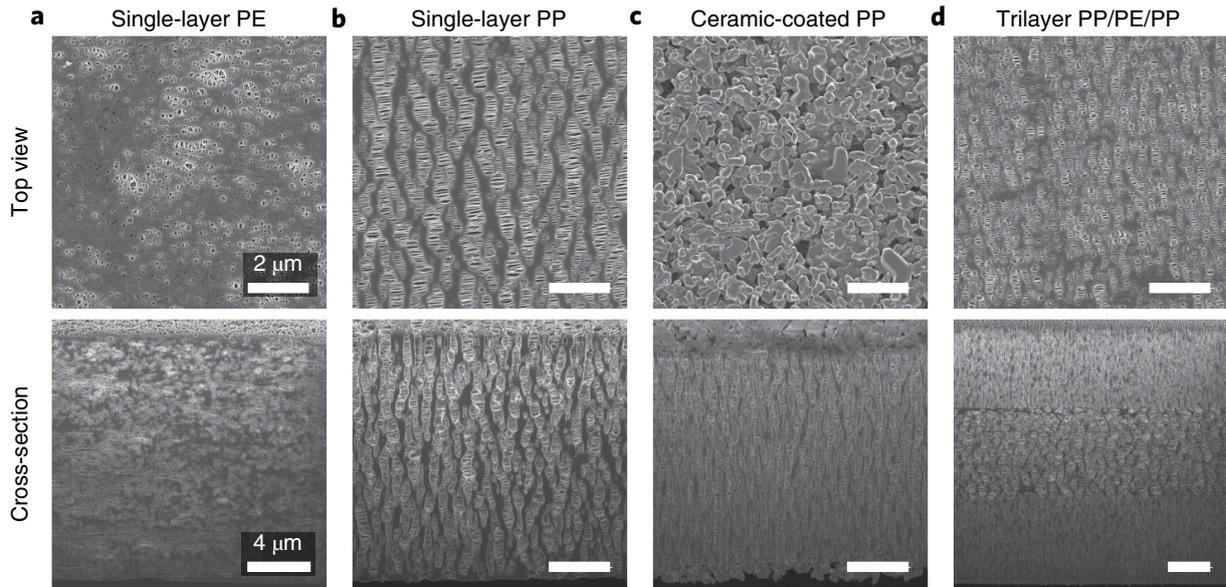


Abb. 2.7: REM-Aufnahmen von oben und im Querschnitt eines a) einlagigen PE-Separators, b) einlagigen PP-Separators, c) keramisch beschichteten PP-Separators und d) dreilagigen PP/PE/PP-Separators. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [118].

2.3.5 Bauformen

In modernen Automotive-Batterien werden sowohl zylindrische Rundzellen, prismatische Hardcase-Zellen als auch Pouch-Zellen eingesetzt (vgl. Abbildung 2.8). Die Bauform bestimmt maßgeblich den inneren Aufbau der Zelle, die eingesetzten Fertigungsverfahren und das Moduldesign. Im Falle von Rundzellen werden die Elektroden und der Separator zu einer Jelly Roll aufgewickelt und in das Aluminium- oder Stahlgehäuse eingebracht. Die Ableiter werden anschließend jeweils mit dem Deckel oder dem Gehäuse verschweißt. Bei prismatischen Hardcase-Zellen werden je nach Hersteller die einzelnen Elektroden- und Separatorlagen gestapelt bzw. gestackt oder die Elektroden und Separatoren zu einer kontinuierlichen Jelly Roll aufgewickelt. Im Falle eines gewickelten Elektrodendesigns können auch mehrere Jelly Rolls innerhalb einer Zelle zur Erhöhung der Kapazität parallel geschaltet werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Pouch-Zellen werden sowohl gewickelte als auch gestackte Elektrodendesigns verwendet. In der Zellfertigung werden die Ableiter von Anode und Kathode nach Abschluss des Stacking- oder Wickelprozesses jeweils miteinander sowie mit den externen Ableitertabs der Zelle verschweißt. Anschließend wird der Elektrodenstack oder die Jelly Roll in die Pouch-Bag eingebracht. Die Pouch-Bag stellt das Gehäuse der Zelle dar und besteht üblicherweise aus einer dünnen formlabilen Aluminiumverbundfolie. Die zur Kontaktierung der Zellen benötigten Ableitertabs werden aus der Zelle ausgeführt und mithilfe einer Siegelnaht abgedichtet.

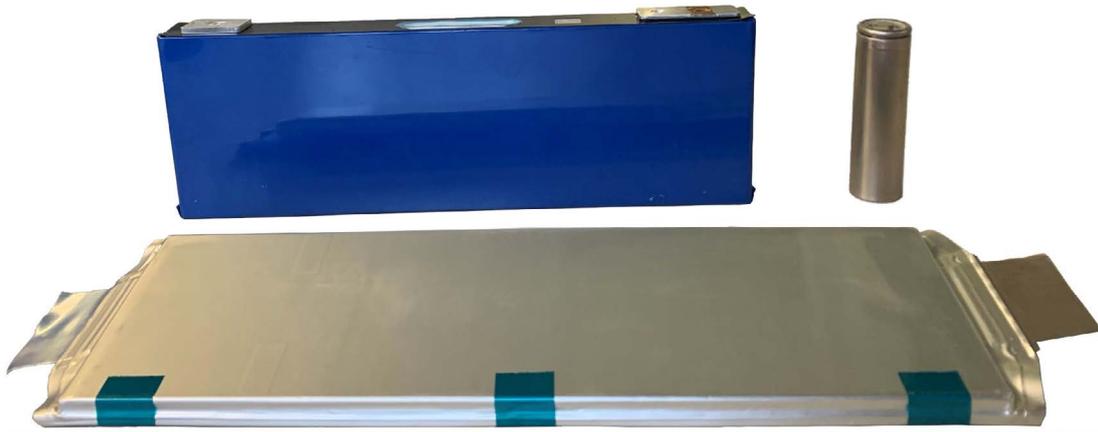


Abb. 2.8: Bauformen von Li-Ionen Zellen: Rundzelle, Pouch-Zelle und prismatische Hardcase-Zelle.

2.4 Modulare Batteriesysteme

Die Mehrheit der am Markt verfügbaren Elektrofahrzeuge verwendet Batterien, die aus mehreren Modulen bestehen, in denen die Zellen parallel und seriell verschaltet werden, um die gewünschte Kapazität und Spannungslage zu erreichen (im Gegensatz zu Cell-to-Pack-Konzepten, bei denen auf einzelne Module verzichtet wird). Im Falle von Pouch- oder prismatischen Hardcase-Zellen werden hierzu mehrere Zellen aufeinander gestapelt und in einem Modulgehäuse verspannt. Das Modulgehäuse besteht aus einem starren Modulrahmen und zwei Endplatten, die eine gleichmäßige Druckverteilung auf die Zellen ermöglichen sollen. Die Fixierung der Zellen im Modulgehäuse wird bei Pouch-Zellen üblicherweise durch Zellrahmen sichergestellt, die mit dem Modulrahmen verschraubt werden. Zusätzlich können Pufferelemente, wie z. B. Silikon- oder Polyurethan-Schaumstoffmatten [127], zwischen den Zellen eingesetzt werden, die sich leicht komprimieren lassen, um den Druck innerhalb des Moduls gezielt zu beeinflussen.

Zur Montage des Moduls werden zuerst die Zellrahmen mit den Zellen gestapelt und zwischen den Endplatten in einer Haltevorrichtung positioniert. Im zweiten Schritt fährt ein Stempel auf die frei liegende Endplatte und verpresst den Zellstapel. Hierbei wird die Kraft mit einer definierten Geschwindigkeit erhöht, bis die spezifizierte Verspannkraft erreicht wird. Nach einer kurzen Haltedauer, die in der Regel wenige Sekunden beträgt, werden Modulrahmen und Endplatten miteinander gefügt. Der Stempel wird anschließend langsam zurückgefahren, wobei die auf den Zellstapel wirkende Kraft absinkt. Mit sinkender äußerer Kraft durch den Stempel entspannen sich die Zellen und dehnen sich aus. Gleichzeitig längt sich der bis dahin unbelastete Modulrahmen und die Endplatten verbiegen sich leicht. Der Ablauf des Montageprozesses und die über die Lebensdauer wirkenden Kräfte sind in Abbildung 2.9 dargestellt.

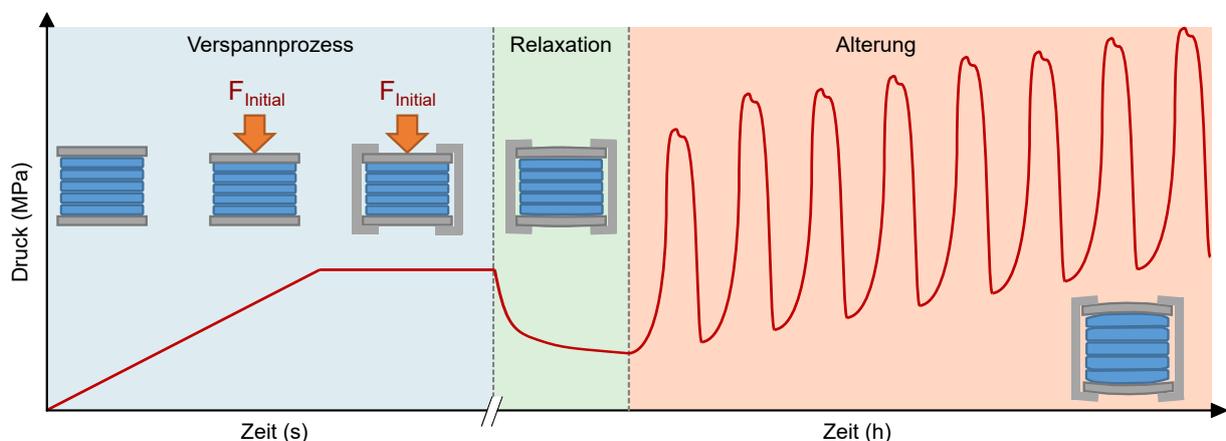


Abb. 2.9: Initialer Verspannprozess und Druckentwicklung von Pouch-Zell-Modulen.

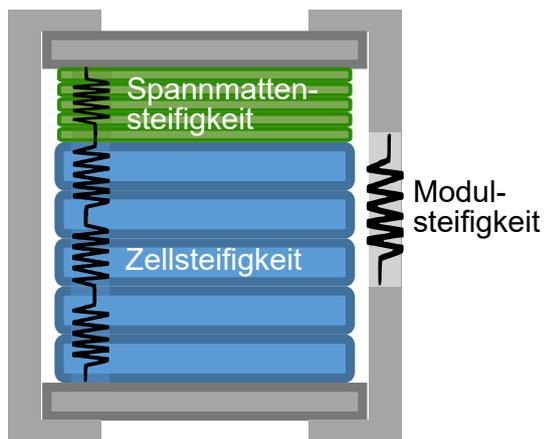


Abb. 2.10: Mechanisches 1D-Ersatzmodell eines Pouch-Zell-Moduls in Anlehnung an [127].

Zur Modellierung der Kräfte im Modul kann das Gesamtsystem mithilfe eines mechanischen 1D-Ersatzschaltbildes beschrieben werden. In erster Näherung kann der Zellstapel als eine Reihenschaltung von Federn betrachtet werden (vgl. Abbildung 2.10). Die Federsteifigkeit der Zelle wird im Folgenden als Zellsteifigkeit bezeichnet. Ebenso können Modulrahmen und Endplatte ersatzweise als eine einzige Feder modelliert werden, deren Steifigkeit als Modulsteifigkeit bezeichnet wird [7, 127–129]. Zusätzlich muss ggf. die Steifigkeit der Pufferelemente, der sogenannten Spannmatten, miteinbezogen werden. Zur Verdeutlichung der Annahme einer homogenen Druckverteilung wurde die Durchbiegung der Endplatten in der Skizze vernachlässigt. Die Steifigkeit eines Moduls lässt sich entweder simulativ mittels Finite-Elemente-Methode (FEM) oder experimentell am realen Modulgehäuse bestimmen [127]. Das Ergebnis ist in beiden Fällen ein Kraft-Weg-

oder Spannungs-Dehnungs-Diagramm, das die Verformung des Moduls abhängig vom wirkenden Druck bzw. von den angreifenden Kräfte, beschreibt. Bei einer sehr starken Ausdehnung der Zellen und damit einer hohen Druckentwicklung kann es zu einer inhomogenen Verformung der Endplatten kommen. Dies führt im Bereich der äußersten Zellen zu einer inhomogenen Druckverteilung und möglicherweise zu einer Durchbiegung der Zellen. Zur Mitte des Moduls wird die Druckverteilung aufgrund von Scherkräften trotzdem homogen [127]. Im Rahmen dieser Arbeit wird lediglich der homogene Fall, d. h. der Druck und die Ausdehnung der Zellen in der Mitte des Moduls betrachtet. In diesem Fall kann eine einheitliche Modulsteifigkeit über die Zellfläche angenommen und die Biegung vernachlässigt werden.

Die Annahme einer gleichmäßig auf alle Zellen wirkenden Kraft ist gerechtfertigt, sofern keine Kräfte über die Zellrahmen auf den Modulrahmen übertragen werden. Um die mechanischen Randbedingungen im Modul korrekt auf Zellebene abbilden zu können, ist eine Skalierung der Modulsteifigkeit notwendig. Hierbei wird unter der Annahme, dass sich alle n Zellen im Modul gleichmäßig ausdehnen, die Modulsteifigkeit für den Zellstapel mit n_{Zelle} multipliziert, um die Modulsteifigkeit für eine einzelne Zelle zu erhalten. In einem Modul mit $n_{Zelle} = 50$ Zellen und einer Modulsteifigkeit von 10 kN mm^{-1} , wirkt bei einer Ausdehnung jeder einzelnen Zelle um $0,02 \text{ mm}$, d. h. einer Gesamtausdehnung des Zellstapels von 1 mm , eine Gegenkraft von 10 kN . Die äquivalente Modulsteifigkeit für eine Einzelzelle ergibt sich zu 500 kN mm^{-1} . Die Abbildung von hohen Modulsteifigkeiten auf Zellebene stellt eine Herausforderung an die Mess- und Regelungstechnik dar, da minimale Dickenänderungen der Zellen hohe Kräfte induzieren müssen.

3 Alterung und mechanische Eigenschaften von Li-Ionen Zellen

3.1 Grundlagen der Alterung

Der Betrieb und die Lagerung von Li-Ionen Zellen führt unweigerlich zu einer Degradation der Zellkomponenten. Diese Alterungsmechanismen sind komplex und treten häufig gleichzeitig beim Betrieb einer Zelle auf. Die wichtigsten Alterungsmechanismen der Zellkomponenten sind in Abbildung 3.1 zusammengefasst.

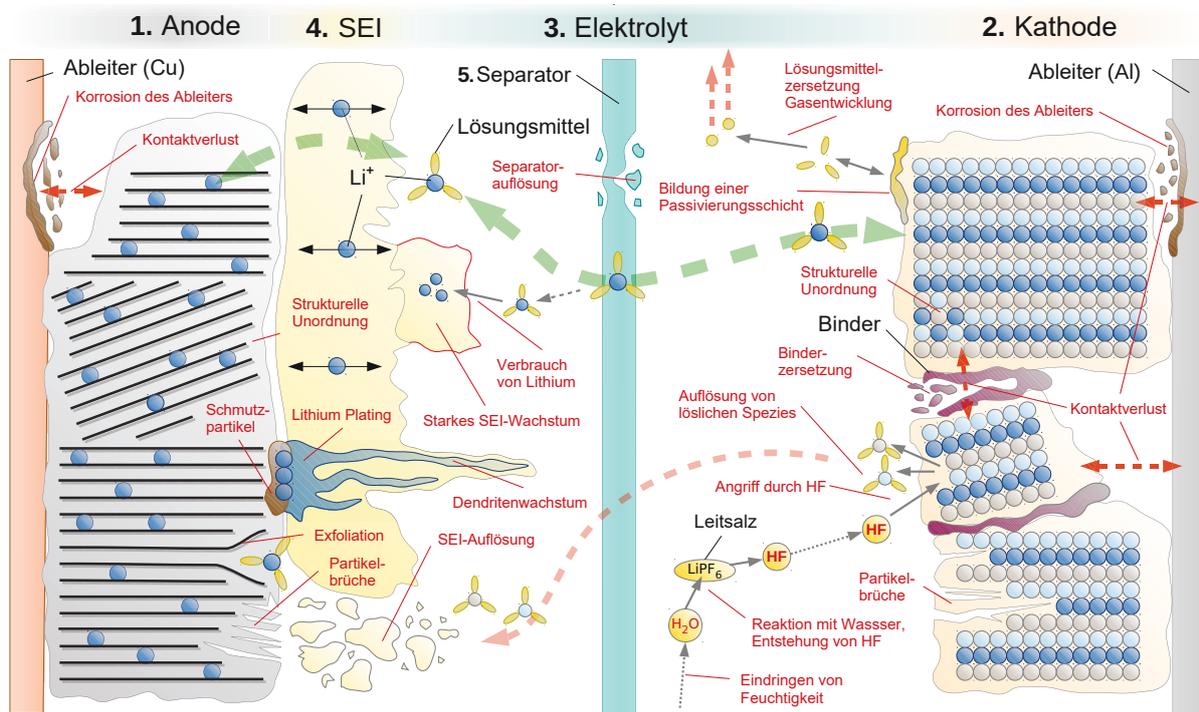


Abb. 3.1: Übersicht der Alterungsmechanismen von Anode, Kathode, Separator, Elektrolyt und der inaktiven Zellkomponenten. Abbildung mit Genehmigung angepasst nach [130].

Als Folge der Degradation sinkt die zur Verfügung stehende Kapazität der Zelle bei gleichzeitigem Anstieg des Innenwiderstands. Insbesondere beim Einsatz von Li-Ionen Zellen in Elektrofahrzeugen ist eine genaue Kenntnis der Alterungseffekte unabdingbar, da diese zu einem Verlust an Reichweite und Leistung des Fahrzeugs führen. Die Alterung aus der Beanspruchung durch wiederholtes Laden und Entladen der Zelle wird als zyklische Alterung bezeichnet. Die kalendarische Alterung ist die Degradation, die durch die Lagerung der Zellen verursacht wird. Zur Absicherung der Lebensdauer von Zellen werden geraffte Lebensdauertests durchgeführt, die innerhalb weniger Monate die Belastung von mehreren Jahren im realen Fahrzeug simulieren sollen. Mithilfe verschiedener Alterungsmodelle wird auf Basis der gerafften Lebensdauertests auf die Lebensdauer der Fahrzeugbatterie geschlossen. Diese Lebensdauertests werden nicht nur auf Zell- sondern auch auf Modul- und Batterieebene durchgeführt, um die Einsatzbedingungen im Fahrzeug, wie z. B. die Kühlung der Module, realitätsnah abzubilden.

3.2 Alterungs- und Schädigungsmechanismen der Anode

3.2.1 SEI-Bildung und -Wachstum

Die initiale Bildung der Passivierungsschicht und das Wachstum der SEI über die Lebensdauer bestimmen maßgeblich die Performance und den Kapazitätsverlust einer Zelle. Die initiale SEI wird während der Formierung, genauer gesagt beim ersten Laden der Zelle, gebildet. Die Interkalation von Lithium in Graphit findet in einem Potentialbereich von 0,01 V bis 0,25 V vs. Li/Li⁺ statt [53, 131]. Gleichzeitig liegt das Stabilitätsfenster der organischen Elektrolyte im Bereich von etwa 1,0 V bis 4,7 V vs. Li/Li⁺ [132]. Die untere Grenze bestimmt das Einsetzen der Elektrolytzersetzungsreaktion und ist u. a. abhängig von der Elektrolytzusammensetzung. In der Literatur werden je nach Art des Graphits und der Zusammensetzung des Elektrolyten Werte von 0,7 V bis 2,0 V vs. Li/Li⁺ genannt [133, 134]. Bei der Formierung kommt es vorrangig zu einer Reduktion des EC, dessen Reaktionsprodukte sich auf der Anode absetzen. Dies führt zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust während der Formierung [114, 115].

Idealerweise stellt die SEI eine mechanisch stabile Schicht dar, die eine hohe Ionenleitfähigkeit besitzt und gleichzeitig als Isolator für Elektronen wirkt. Die mechanische Stabilität bzw. Elastizität der Schicht soll eine Rissbildung bei der Volumenausdehnung des Aktivmaterials verhindern. Nur wenn die SEI eine ausreichend hohe Ionenleitfähigkeit für Li-Ionen aufweist, kann die gewünschte Interkalationsreaktion an der Anodenoberfläche stattfinden. Die schlechte elektrische Leitfähigkeit soll eine weitere Reduktion des Elektrolyten und damit ein Wachstum der SEI unterbinden [132]. Die Dicke der SEI beträgt je nach Messmethode, Zusammensetzung und Orientierung des Graphits 7 nm bis 92 nm [135–140]. Die Bestandteile der SEI hängen sowohl stark von der Zusammensetzung des Elektrolyten, d. h. des Leitsalzes, der Lösungsmittel und der Additive, als auch von der Zusammensetzung und Morphologie des Graphits bzw. dessen Oberfläche ab [132, 134]. Eine vereinfachende Annahme besagt, dass die SEI eine Doppelschicht aus einer inneren anorganischen Schicht mit geringer Porosität und einer äußeren organischen Schicht mit höherer Porosität darstellt [42, 132, 134, 136]. Zu den am häufigsten in der SEI nachgewiesenen Komponenten zählen (CH₂OCO₂Li)₂, ROCO₂Li, RO₂Li, Li₂CO₃, Li₂O und LiF [132, 134–136, 141, 142], wobei R für eine organische Gruppe wie z. B. CH₂, CH₃, CH₂CH₂, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃ steht [143].

Theoretisch sollte die Bildung der SEI nach den ersten Formierungszyklen abgeschlossen sein, sobald sie eine ausreichende Dicke erreicht hat. In der Realität kommt es jedoch auch bei kalendarischer Alterung zu einem weiteren Schichtwachstum. Der genaue Prozess des SEI-Wachstums wird in der Literatur kontrovers diskutiert [139]. Hierbei unterscheidet man laut HAHN [144] zwischen drei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen (vgl. Abbildung 3.2).

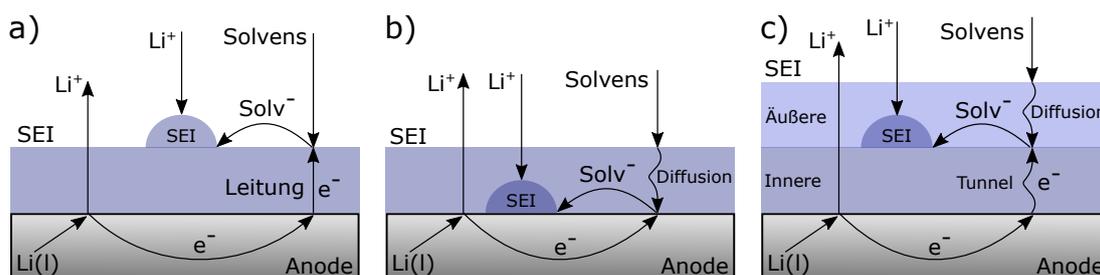


Abb. 3.2: Reaktionsmechanismen des SEI-Wachstums durch a) Elektronenleitung, b) Lösungsmittel-Diffusion und c) Lösungsmittel-Diffusion und Tunneleffekt in Anlehnung an [144].

Der erste Ansatz basiert auf der Annahme, dass die SEI die Elektronenleitung nicht komplett verhindern kann (vgl. Abbildung 3.2a). An der Grenzfläche zwischen SEI und Elektrolyt kann eine weitere Reduktion des Elektrolyten nicht unterbunden werden und somit wächst die SEI kontinuierlich weiter [139, 145]. Die zweite Theorie zum Reaktionsmechanismus basiert auf einer Diffusion der Elektrolytmoleküle durch die poröse SEI (vgl. Abbildung 3.2b). Die Reduktion des Elektrolyten findet an der Anodenoberfläche unter der bereits bestehenden SEI statt [146, 147]. Der dritte Reaktionsmechanismus (vgl. Abbildung 3.2c) geht

von einer Bildung frischer SEI innerhalb der bestehenden Schicht aus. Hierzu müssen ebenso Elektrolytmoleküle durch die äußere Schicht der SEI diffundieren und dort reduziert werden. Eine weitere Annahme ist, dass die SEI isolierend wirkt und die Elektronenleitung durch einen Tunnelprozess erfolgt [148, 149].

Auch die zyklische Alterung führt zu einem verstärkten SEI-Wachstum. Eine mögliche Erklärung ist die mechanische Degradation der SEI, ausgelöst durch die reversible Volumenausdehnung des Anoden-Aktivmaterials. Durch die zyklische mechanische Belastung kann es zu Rissbildungen innerhalb der SEI kommen. Dadurch wird die Anodenoberfläche stellenweise nicht mehr von der SEI bedeckt und es kommt zu einer SEI-Bildung an der frischen Oberfläche [136, 139, 150–152]. Zusätzlich kann es auch zu einer Auflösung oder Veränderung der Zusammensetzung kommen, die in der Folge zu einem Wachstum der SEI führen können [135, 139, 142].

Als Einflussfaktoren für das SEI-Wachstum werden neben der Temperatur und dem Ladestrom die Zellspannung und die Elektrolytzusammensetzung genannt [142]. Als Konsequenz der SEI-Bildung geht aktives Lithium verloren. Dies führt zu einer Verschiebung der Halbzellpotentiale von Anode und Kathode zueinander (vgl. Kapitel 3.6). Die Zelle verliert graduell an Kapazität. Zudem wird der Anstieg des Innenwiderstands zu großen Teilen dem Wachstum der SEI zugeschrieben [153]. Die Bildung und das Wachstum der SEI finden auch bei anderen Aktivmaterialien statt, deren Potential außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt. Besonders kritisch ist die SEI-Bildung bei siliziumhaltigen Anoden aufgrund der höheren Volumenausdehnungen des Aktivmaterials. Ein zyklisches Aufbrechen der SEI kann bei Silizium zu einem exzessiven Wachstum der Schicht und einem schnellen Kapazitätsverlust führen [67, 154].

3.2.2 Li-Plating

Li-Plating stellt einen weiteren Schädigungsmechanismus der Anode dar. Die Abscheidung von metallischem Lithium an der Anodenoberfläche tritt auf, wenn das Konzentrationskriterium oder das Potentialkriterium erfüllt wird [155, 156]. Das Konzentrationskriterium besagt, dass die Abscheidungsreaktion stattfindet, wenn die Konzentration von Li-Ionen an der Grenzfläche zum Elektrolyten die Sättigungskonzentration übersteigt [155, 157]. Häufiger wird jedoch das Potentialkriterium angewandt. Dieses besagt, dass die Abscheidung des metallischen Lithiums bevorzugt stattfindet sobald das Anodenpotential, genauer gesagt die Summe aus Gleichgewichtspotential und Überpotential der Elektrode, unter das thermodynamische Gleichgewichtspotential von Li/Li^+ (0 V vs. Li/Li^+) fällt oder diesem entspricht [155, 156, 158]. Ab diesem Zeitpunkt konkurrieren die Interkalationsreaktion des Graphits und die Abscheidungsreaktion des Lithiums miteinander [158, 159].

Hauptsächlich verantwortlich für das Unterschreiten des Gleichgewichtspotentials sind die Durchtritts- und die Diffusionsüberspannung [158, 159]. Die Durchtrittsüberspannung liegt bei Stromfluss sofort an (vgl. Kapitel 2.1) und führt bei zu hohen Ladeströmen und niedrigen Temperaturen zur bereits beschriebenen Abscheidungsreaktion [156, 158]. Auch die Diffusion im Festkörper kann limitierend wirken. Findet die Diffusion des Lithiums innerhalb des Partikels zu langsam statt, kann es zu einer Sättigung, d. h. einer vollständigen Lithiierung des Graphits nahe der Oberfläche, kommen. Die Diffusionsüberspannung wird neben der Ladestromstärke auch von der Temperatur und dem SoC beeinflusst [156, 158]. Folglich wird Li-Plating maßgeblich von diesen drei Faktoren bestimmt. Aus diesem Grund geben Zellhersteller Schnellladeprozeduren an, bei denen die Ladestromrate mit sinkender Temperatur und steigendem SoC gesenkt werden muss. Das Zeldesign und insbesondere das Balancing der Zelle, d. h. das Verhältnis der Anoden- und Kathodenkapazität, beeinflusst die Auftretswahrscheinlichkeit von Li-Plating. Üblicherweise wird die Anode überdimensioniert, um die diese Wahrscheinlichkeit zu reduzieren [160]. Die Li-Abscheidung ist reversibel, solange ein elektrischer Kontakt zum Anodenmaterial besteht [155, 156, 159]. Zu den irreversiblen Folgen zählen die SEI-Bildung auf dem metallischen Lithium, die elektrische Dekontaktierung des abgeschiedenen Lithiums und die SEI-Bildung auf dem dekontaktierten Lithium [160]. Allgemein führt Li-Plating zu einem Lithiumverlust und u. U. zu einer starken Gasbildung [161].

Die Morphologie des abgeschiedenen Lithiums hängt u. a. vom Ladestrom und dem auf die Zelle wirkenden Druck ab. Eine geringe Stromdichte führt eher zu einer Ablagerung von moosartigen Schichten und eine hohe Stromdichte zu einer Dendritenbildung [155, 162, 163]. Im schlimmsten Fall kann eine Dendritenbildung zu einem Durchstechen des Separators und damit zu einem internen Kurzschluss mit sicherheitskritischen Folgen führen. Des Weiteren unterscheidet man zwischen homogenem, lokalem und marginalem Li-Plating. Das homogene Plating führt zu einer flächigen Abscheidung über die gesamte makroskopische Anode. Voraussetzung hierfür sind geringe Gradienten von Temperatur, Stromdichte und SoC. Lokale Li-Abscheidungen treten insbesondere dann auf, wenn diese Gradienten zu groß werden, d. h. die Belastung inhomogen wird. Diese lokalen Ablagerungen führen zu einem lokalen Dickenwachstum der Anode und erhöhen durch das an dieser Stelle weiter reduzierte Anodenpotential die Wahrscheinlichkeit eines Fortschreitens des Li-Platings. Das marginale Li-Plating tritt typischerweise an den Kanten der Anode auf, an denen es lokal zu erhöhten Stromdichten kommen kann. Um diesen Effekt zu minimieren, wird häufig ein Anodenüberhang vorgesehen [160].

3.2.3 Mechanische Degradation der Anode

Eine mechanische Degradation des Aktivmaterials der Anode kann bei Graphit z. B. durch strukturelle Veränderungen der Kristallstruktur, Partikelbrüche oder Exfoliation ausgelöst werden. DOLOTKO et al. [164] berichten von einer irreversiblen strukturellen Veränderung, bei der es insbesondere in den ersten 200 Zyklen zu einer Ausdehnung des Kristalls im entladenen Zustand kommt. Zurückgeführt wird dies u. a. auf eine Co-Interkalation des Lösungsmittels. Im lithiierten Zustand sind jedoch keine Veränderungen der Kristallstruktur zu beobachten [164]. Im Gegensatz dazu zeigten die Untersuchungen von MARKERVICH et al. [165] eine Abnahme der durchschnittlichen Kristallitgröße. Als Konsequenz der Strukturänderung könnten neue Grenzflächen entstehen, die für den Elektrolyt nicht mehr erreichbar sind. Auch wird von strukturellen Veränderungen der Oberflächenstruktur des Graphits über die Alterung berichtet, die das SEI-Wachstum beeinflussen könnten [166]. Insgesamt haben diese Strukturänderungen jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Alterung [164, 165, 167].

Ein weiterer Alterungsmechanismus ist der Bruch von einzelnen Partikeln. Nach LIN et al. [168] beginnt eine Rissbildung im Graphit-Partikel in Oberflächennähe und setzt sich entlang der Korngrenzen fort. Als Ursache für Partikelbrüche gelten mechanische Spannungen, ausgelöst durch die Volumenänderung bei der Interkalation [168, 169]. Als Konsequenz kann es zu SEI-Bildung auf der frischen Oberfläche oder zu Kontaktverlusten der Partikel kommen [165, 168, 169], was sowohl Lithiumverluste als auch einen Aktivmaterialverlust zur Folge haben kann. Jedoch sind Partikelbrüche bei Graphit unter normalen Betriebsbedingungen sehr unwahrscheinlich. Erst bei Temperaturen unterhalb von -10°C und Entladeraten von über 10C treten vermehrt Partikelbrüche auf [170].

Die Exfoliation von Graphit-Schichten führt zu einem schnellen, irreversiblen Kapazitätsverlust [139, 167]. Ausgelöst wird die Exfoliation des Graphits durch eine Co-Interkalation des Lösungsmittels [42, 139, 142], die zu einer Volumenausdehnung von bis zu 150% führen kann [42]. Zudem kann es zu einer Reduktion des Elektrolyten, einer Gasbildung innerhalb der Graphitschichten und Partikelbrüchen kommen [131, 139, 171]. Dieser Schädigungsmechanismus wird hauptsächlich bei der Verwendung von Propylencarbonat (PC) als Lösungsmittel beobachtet, da dessen solvatisierende Wirkung höher ist als z. B. bei EC [42, 172, 173]. Aus diesem Grund findet PC in modernen Li-Ionen Zellen keine Verwendung mehr.

Bei siliziumhaltigen Aktivmaterialien führen die höheren Volumenausdehnungen zu Partikelbrüchen des Siliziums bis hin zu einer Pulverisierung des Aktivmaterials [154, 174–176]. Dadurch entstehen neue Grenzflächen zum Elektrolyten an denen verstärkte SEI-Bildung auftritt [176]. Außerdem können die Volumenausdehnungen und Partikelbrüche des Siliziums zu einer Delamination auf Elektrodenoberfläche und einer elektrischen Dekontaktierung von Partikeln führen [154, 176].

3.3.2 Mechanische Degradation der Kathode

Neben der chemischen Degradation spielt die mechanische Degradation bei NMC-Kathoden eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Alterung. Als Hauptursache für die mechanische Kathodenalterung gilt die anisotrope Ausdehnung des Aktivmaterials (vgl. Kapitel 2.3.2) [95, 181, 186]. Innerhalb des Partikels verursachen diese mikroskopischen Dehnungen mechanische Spannungen, die zu einer Rissbildung innerhalb der Partikel führen können [181]. Mikrorisse entstehen bevorzugt an den Korngrenzen und bilden sich entlang dieser fort [94, 95]. Im schlimmsten Fall kann es durch die zyklische Belastung über die Alterung zu Partikelbrüchen kommen (siehe Abbildung 3.4) [94, 181, 186, 192].

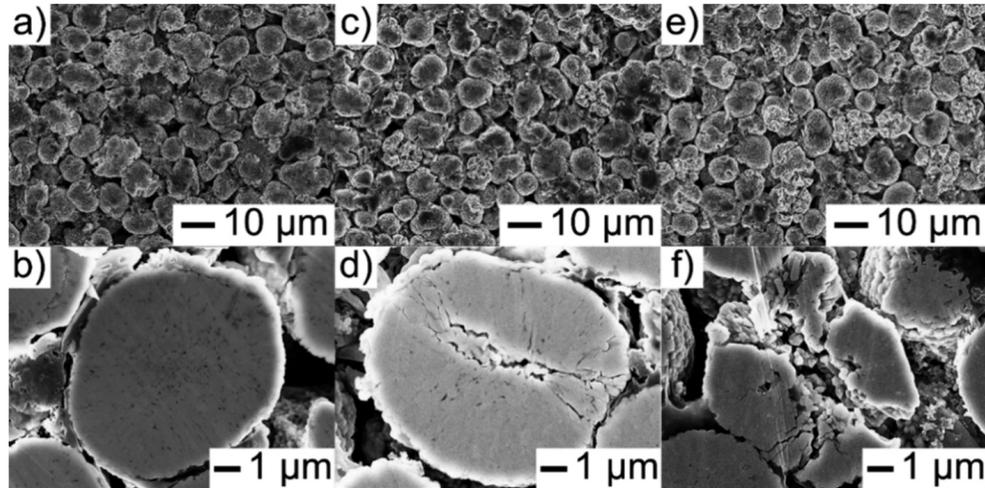


Abb. 3.4: REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts von a)+b) ungealterten nickelreichen NMC-Kathoden, c)+d) nach 100 Zyklen und e)+f) nach 500 Zyklen. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [192].

Bevorzugt treten Partikelbrüche auf, wenn das Kathodenmaterial mit einem hohen DoD oder bei hohen Potentialen betrieben wird [95, 181]. Da die Volumenausdehnung bei nickelreichen Kathoden höher ist, nimmt dort die Wahrscheinlichkeit der mechanischen Degradation durch Partikelbrüche zu [95, 103]. Als Konsequenz entstehen neue Oberflächen, die im Kontakt mit dem Elektrolyten stehen und an denen sowohl eine Oberflächenrestrukturierung als auch die Bildung einer CEI eintreten können [108, 181, 186, 192]. Des Weiteren kann es durch die Partikelbrüche zu Kontaktverlusten innerhalb der Kathode kommen, bei denen Partikel voneinander elektrisch isoliert werden [108, 157, 186]. Zusätzlich können einzelne Körner innerhalb eines Partikels elektrisch isoliert und somit elektrochemisch deaktiviert werden [181]. Die mechanische Degradation führt somit nicht nur zu einem Aktivmaterialverlust, sondern auch zu einem Lithiumverlust durch die CEI-Bildung und die elektrische Dekontaktierung von lithiierten Partikeln. Daher werden Möglichkeiten gesucht, die mechanische Stabilität der Partikel zu verbessern, z. B. durch eine Beschichtung der Partikel mit Wolframoxid [108], Al_2O_3 oder Li_2Zr_3 [110].

3.4 Alterungsmechanismen der weiteren Zellkomponenten

Neben den Alterungsmechanismen der Aktivmaterialien treten Schädigungsmechanismen der weiteren Zellkomponenten auf, die z. B. die Ableiter, den Elektrolyten oder den Separator betreffen. So kann es sowohl bei den Kupferableitern der Anode als auch bei den Aluminiumableitern der Kathode zu Korrosion kommen. Eine Korrosion des Kupferableiters tritt vor allem bei einer Tiefenentladung der Zelle auf, wenn das Anodenpotential über 3,4 V bis 3,5 V vs. Li/Li^+ steigt und damit eine Auflösung des Kupfers beginnt. Die Cu^{2+} -Ionen können dabei im Elektrolyten gelöst werden und anschließend zur Kathode wandern [193]. Während die Aluminiumableiter bei hohen Kathodenpotentialen weitestgehend resistent gegen großflächige Korrosion sind, kann es lokal zu Lochfraßkorrosion kommen [194–196].

Eine Elektrolytzersetzung findet hauptsächlich bei der Bildung und dem Wachstum der SEI und CEI an Anode und Kathode statt (vgl. Kapitel 3.2.1 und Kapitel 3.3.1). Die Zersetzungsreaktion geht üblicherweise mit einer verstärkten Gasbildung einher [95, 197]. Eine erhöhte Gasentwicklung lässt sich insbesondere bei hohen Temperaturen über 60 °C und einem hohem SoC beobachten. Dies wird auf die zunehmende Auflösung und den damit einsetzenden Verlust der passivierenden Wirkung der SEI zurückgeführt [198]. Im Falle von Li-Plating kann es beim Einsatz von einigen Elektrolyten zu einer unvollständigen Passivierung des abgeschiedenen metallischen Lithiums kommen, was wiederum zu einer starken Gasentwicklung führt [161]. Allgemein können die Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten außerdem zu einem Austrocknen der Zelle führen, wodurch der Ionentransport behindert wird. Die Folge ist eine Deaktivierung von Bereichen der Elektrode, die auf Zellebene einen Aktivmaterialverlust verursachen.

Eine Degradation des Binders kann Kontaktverluste der Partikel zueinander oder Delaminationen verursachen, was wiederum zu einem Aktivmaterialverlust führt [157]. Bekannte Alterungsmechanismen sind z. B. das Aufquellen des Binders durch Elektrolytaufnahme oder mechanische Kontaktverluste des Binders bei der Volumenausdehnung der Partikel [199]. Insbesondere bei siliziumhaltigen Anoden beeinflusst die Art und Zusammensetzung des Binders das Alterungsverhalten und den Kapazitätsverlust. Eine geeignete Wahl des Binders kann die Auswirkungen der hohen Volumenausdehnungen und der mechanischen Degradation des Aktivmaterials reduzieren und somit die Zyklenstabilität erhöhen [154, 157, 200, 201].

Außerdem kann der Polymerseparator über die Alterung degradieren. Während sich die Struktur von Separatoren aus Hardcase-Zellen über die Alterung nicht signifikant verändert, zeigen sich jedoch Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften des Separators. Dies wird auf die Ansammlung von Reaktionsprodukten in den Poren des Separators zurückgeführt und nicht auf eine chemische oder mechanische Degradation des Separators [202]. Weitere Alterungsmechanismen des Separators werden hauptsächlich auf die mechanische Druckbelastung der Zellen zurückgeführt (vgl. Kapitel 3.7.3).

3.5 Irreversibles Zelldickenwachstum

Das irreversible Zelldickenwachstum ist ein Phänomen, das mit verschiedenen Alterungsmechanismen in Verbindung gebracht wird. Als Hauptursache für das ZDW gilt das irreversible Dickenwachstum der Anode. So wurde ein Dickenwachstum der Anode übereinstimmend in mehreren Alterungsstudien sowohl für Graphit als auch für siliziumhaltige Anoden beobachtet [16, 17, 153, 203–208]. In einer mechanischen Modulverspannung führt dieses ZDW zu einem Druckanstieg, der negative Auswirkungen auf die Lebensdauer (vgl. Kapitel 3.7.3), aber auch sicherheitskritische Folgen haben kann. Bedingt durch den hohen Druck kann es zu einem mechanischen Versagen des Modulrahmens oder der Endplatten kommen.

Als eine der Hauptursachen für das ZDW gilt das zyklische und kalendarische SEI-Wachstum der Anode [9, 10, 127, 153, 208–212]. Insbesondere die reversible Volumenausdehnung des Aktivmaterials führt zu einem Aufbrechen der SEI und als Folge zur Bildung frischer SEI (vgl. Kapitel 3.2.1). Dieser Prozess führt über viele Zyklen zu einem Aufwachsen der SEI, womit die Aktivmaterialpartikel effektiv größer und weiter auseinander gedrückt werden. Als Konsequenz kommt es zu einer irreversiblen Ausdehnung des porösen Netzwerks der Anode und damit zu einem Aufwachsen der gesamten Anodenschicht [9, 153].

Zudem verursacht die Abscheidung von metallischem Lithium an der Oberfläche der Anode ein irreversibles Dickenwachstum der Zelle [11, 12, 127, 212–216]. Der Grund hierfür ist das höhere Volumen des beim Li-Plating abgelagerten Lithiums im Vergleich zur reversiblen Volumenausdehnung bei der Einlagerung des Lithiums in die Gitterstruktur des Graphits. Theoretisch berechnet sich die zusätzliche irreversible Volumenausdehnung bei der Abscheidung der zu einer Ladungsmenge von 1 Ah äquivalenten Stoffmenge metallischen Lithiums zu $0,37 \text{ cm}^3$ [11].

Außerdem kann eine Gasbildung unter Umständen zu einem signifikanten Zelldickenwachstum führen [127, 209, 215, 217, 218]. Bei Hardcase-Zellen führt eine Gasung zu einem Anstieg des Innendrucks. Bei Pouch-Zellen sind üblicherweise Gas-Taschen an den Rändern der Pouch-Zelle vorgesehen, in die das Gas

verdrängt werden kann. Um das entstandene Gas aus dem Elektrodenstack zu verdrängen ist jedoch ein gewisser Druck notwendig [127, 219]. Solange die Gastaschen nicht vollständig gefüllt sind und ein ausreichend hoher Druck von 38 kPa bis 190 kPa [127] auf die Zellen ausgeübt wird, kann der Einfluss der Gasbildung auf das ZDW vernachlässigt werden.

Ein mechanischer Einfluss auf das ZDW, z. B. durch eine Entspannung der Elektrodenstruktur, kann zudem nicht ausgeschlossen werden. Im Rahmen der Zellfertigung werden die Elektroden unter einem sehr hohen Druck kalandriert, d. h. unter einer Linienlast verpresst. Dies dient der Einstellung von Schichtdicke und Porosität, sowie der Verbesserung von Adhäsion und Kohäsion. Vor allem in den ersten Zyklen kann es jedoch zu einem Abbau der durch die Kalandrierung verursachten inneren Spannungen kommen. Als Konsequenz kann sich die Schüttung der einzelnen Partikel verändern [169, 205, 220, 221].

In einigen Alterungsstudien wurde auch ein signifikantes Kathodenwachstum nachgewiesen [205–208, 222, 223]. Als Begründung wurden chemische oder mechanische Veränderungen der Kathode genannt [207]. Laut SIEG et al. [206] korreliert das Wachstum der Kathode mit einem Anstieg der Kathoden-Kapazität. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte eine Veränderung der Schüttung sein, die sowohl eine verbesserte Benetzbarkeit der Elektrode als auch ein Wachstum der Schicht zur Folge hat. Für LCO-Kathoden zeigte CANNARELLA [208] ein abnehmendes Wachstum mit steigendem externen Druck. In anderen Untersuchungen konnte jedoch kein Kathodenwachstum nachgewiesen werden [153, 204] oder wurde zumindest nicht erwähnt [16, 17, 203].

Als Einflussfaktoren für das Zelldickenwachstum gelten die Temperatur [127, 128, 215], die applizierten Ströme [127, 128, 215, 223], der SoC bzw. DoD beim Betrieb der Zelle [127, 128, 212, 215], die Art des Graphits [209] und die verwendeten Additive des Elektrolyten [211]. Diese Faktoren beeinflussen wiederum die ursächlichen Alterungsmechanismen, wie z. B. das SEI-Wachstum oder das Li-Plating. Auch der mechanische Druck scheint das ZDW zumindest bei siliziumhaltigen Anoden zu beeinflussen, bei denen ein höherer Druck zu einem geringeren irreversiblen Wachstum führt [17].

3.6 Alterungseffekte und Alterungsmodellierung

3.6.1 Alterungseffekte

Die Alterungsmechanismen der Aktivmaterialien, die Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten und die Schädigungsmechanismen der weiteren Zellkomponenten führen auf Zellebene im Allgemeinen zu zwei Alterungseffekten, die sich auf das Zellverhalten auswirken. Dabei handelt es sich um einen Lithiumverlust und einen Aktivmaterialverlust. Die Einflüsse dieser beiden Alterungseffekte lassen sich am besten anhand des Zustandsdiagramms der Elektroden erklären, bei dem die Potentialverläufe von Anode und Kathode jeweils über der spezifischen Flächenkapazität dargestellt werden. Die Positionierung und Skalierung der Potentialkurven spiegelt hierbei das Balancing der Zelle wider. Üblicherweise wird die Anode überdimensioniert, um Li-Plating zu verhindern und somit eine Schnellladefähigkeit der Zelle sicherzustellen. Die Spannungsgrenzen werden hier mit $U_{\text{Zelle, min}}$ und $U_{\text{Zelle, max}}$ gekennzeichnet. Die zur Verfügung stehende Kapazität wird durch die zwischen diesen Spannungsgrenzen ausgetauschte Ladungsmenge definiert. Im normalen Betrieb herrscht Ladungsneutralität, d. h. für jedes Li-Ion, das aus einer Elektrode ausgelagert wird, wird ein Li-Ion in die andere Elektrode eingelagert (vgl. Abbildung 3.5) [144, 157, 224, 225].

Sobald parasitäre Reaktionen auftreten, die aktives Lithium verbrauchen, wie z. B. die SEI-Bildung, kommt es zu einer Verschiebung der Halbzell-Potentiale zueinander. Während sich der Lithiierungsgrad der Kathode nicht verändert, wird Lithium irreversibel in der Anode gebunden. Im Zustandsdiagramm in Abbildung 3.6 führt dies zu einer Schrägstellung der Zustandslinie. Obwohl die Lade- und Entladeschlussspannung der Vollzelle gleich bleiben, verändert sich der Lithiierungsgrad von Kathode und Anode bei diesen Zellspannungen [144, 157, 224]. Als Folge reduziert sich die innerhalb des Spannungsfensters zur Verfügung stehende Kapazität, was dem beobachteten Kapazitätsverlust der Zelle entspricht [144].

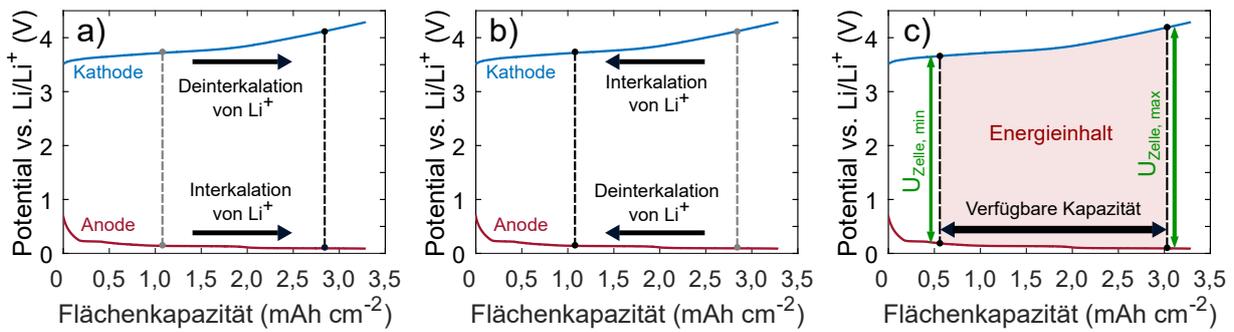


Abb. 3.5: Ladungsneutrales a) Laden und b) Entladen einer Zelle sowie c) die entsprechende entnehmbare Kapazität und Energie im Zustandsdiagramm der Elektroden in Anlehnung an [144].

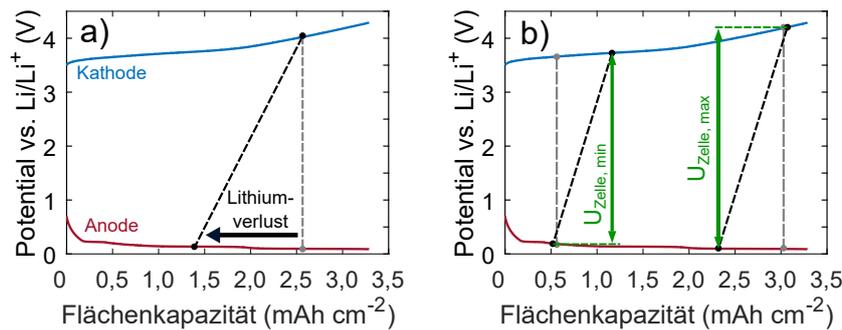


Abb. 3.6: Auswirkungen eines Lithiumverlusts der Anode auf a) das Zustandsdiagramm und b) die Lithierungsgrade bei Erreichen der oberen bzw. unteren Spannungsgrenzen in Anlehnung an [144].

Ein Aktivmaterialverlust hingegen bewirkt eine Stauchung der zugehörigen Potentialkurve der Elektrode, da die zur Verfügung stehende Kapazität der Elektrode abnimmt (vgl. Abbildung 3.7). Bedingt durch die übliche Auslegung von Zellen, d. h. die Überdimensionierung der Anode, resultiert aus einem Aktivmaterialverlust der Kathode unmittelbar ein Kapazitätsverlust der Zelle. Der Lithierungsgrad bei dem der Aktivmaterialverlust stattfindet bestimmt die Richtung, in die die Potentialkurve gestaucht wird bzw. den Zustand, der als Fixpunkt hierfür dient [144, 157, 226]. Eine nichtinvasive Methode, die sich mit der Rekonstruktion dieser Alterungseffekte aus einer OCV-Messung der Vollzelle beschäftigt, ist die differentielle Spannungsanalyse (engl. „differential voltage analysis“, DVA), die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wird (vgl. Kapitel 4.3).

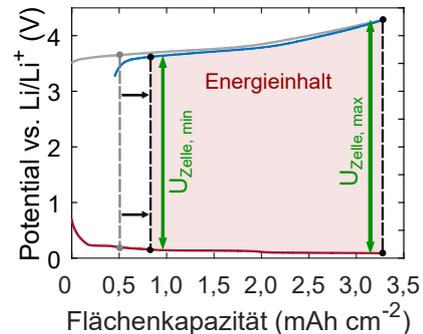


Abb. 3.7: Zustandsdiagramm bei Kathoden-Aktivmaterialverlust in Anlehnung an [144].

3.6.2 Alterungsmodellierung

Alterungsmodelle lassen sich unterteilen in physikalische Modelle, die Alterungsmechanismen oder -prozesse physikalisch bzw. elektrochemisch modellieren und in phänomenologische Alterungsmodelle, die das Alterungsverhalten anhand experimenteller Alterungsdaten beschreiben und extrapolieren [227]. Physikalische Alterungsmodelle erfordern grundsätzlich ein gutes Verständnis der ablaufenden Reaktionen und der Alterungsmechanismen. Sie liefern Einblick in den genauen Ablauf der Reaktionen und können durch Kopplung mit anderen Modellen, z. B. einem thermischen oder mechanischen Modell, Wechselwirkungen aufzeigen.

Mithilfe derartiger Modelle werden z. B. das SEI-Wachstum [152, 228, 229], das Einsetzen von Li-Plating [158, 228, 230] oder die mechanische Spannung und die Rissbildung innerhalb von Partikeln [231–233] mechanisch bzw. elektrochemisch simuliert. Diese physikalisch-chemischen Modelle sind jedoch vor allem für zwei- oder dreidimensionale Berechnungen sehr komplex, benötigen eine lange Rechenzeit und sind schwierig zu parametrieren [234]. Aus diesem Grunde werden häufig phänomenologische Alterungsmodelle zur Lebensdauerabsicherung eingesetzt. Bei phänomenologischen Alterungsmodellen wird der Alterungszustand einer Zelle (engl. „state of health“, SoH) meist mithilfe mathematischer Gleichungen als Funktion verschiedener Einflussgrößen (vgl. Gleichung 3.8), wie z. B. Zeit, Temperatur und SoC bei kalendarischer Alterung oder zusätzlich DoD, Strom, Ladungs- und Energiedurchsatz bei zyklischer Alterung beschrieben [227, 235].

$$SoH = f(t, T, SoC, DoD, I, Q, E) \quad (3.8)$$

In der einfachsten Form sind phänomenologische Alterungsmodelle rein empirisch. Hierbei wird die Alterung auf Basis empirischer Alterungsdaten modelliert und extrapoliert [145, 236]. Eine Möglichkeit ist hierbei die Modellbildung mithilfe von statistischer Versuchsplanung, bei der die Effekte und Wechselwirkungen einzelner Faktoren modelliert werden können [227, 237, 238]. Phänomenologische Alterungsmodelle können jedoch auch physikalisch bzw. chemisch motiviert sein. Ein Beispiel hierfür ist die Modellierung kalendarischer Alterung auf Basis der Arrhenius-Gleichung, die die Abhängigkeit einer chemischen Reaktion von der Temperatur beschreibt [239, 240]. Ein weiterer Ansatz ist die Modellierung mithilfe eines Ermüdungsansatzes nach Wöhler bzw. der Schadensakkumulation nach der Palmgren-Miner Regel [234, 235]. Wöhler-Kurven werden üblicherweise verwendet, um ein mechanisches Bauteilversagen unter zyklischer Belastung vorherzusagen. Im Rahmen der Alterungsmodellierung wurde dieser Ansatz auf Schädigungsparameter, wie z. B. den DoD übertragen und als Versagenskriterium das Erreichen eines bestimmten SoH verwendet [239]. Die Palmgren-Miner Regel besagt, dass ein Bauteilversagen durch Ermüdung unter variabler Last durch eine lineare Schadensakkumulation der einzelnen Lastzyklen modelliert werden kann [241, 242]. Diese lineare Schadensakkumulation findet z. B. in Alterungsmodellen Anwendung, bei denen der Ladungsdurchsatz mithilfe eines Schädigungsfaktors gemittelt wird und somit gewichtet in die Schädigungsbilanz eingeht [234, 242]. Die Modellierung von Materialermüdung wird unter anderem bei physikalischen Alterungsmodellen herangezogen, z. B. bei der Simulation von Partikelbrüchen [243] oder dem Aufbrechen der SEI [152].

3.7 Mechanische und druckabhängige Eigenschaften von Zellen und Zellkomponenten

3.7.1 Mechanische Eigenschaften von Zellen und Zellkomponenten

Li-Ionen Zellen verfügen aufgrund ihres Aufbaus aus elektrolytgetränkten, porösen Kompositelektroden unterschiedlicher Zusammensetzung und beschichteten Polymerseparatoren über komplexe mechanische Eigenschaften. Die mechanischen Eigenschaften von Zellen sind über die Struktur und das Gefüge der Elektroden und Zellkomponenten eng mit den elektrochemischen Eigenschaften verknüpft. In Automotive-Modulen stehen Li-Ionen Zellen üblicherweise unter Druckbelastung. Hierbei werden sowohl die Elektroden als auch der mikroporöse Separator komprimiert. Die Zellsteifigkeit ist nichtlinear und beinhaltet elastische sowie plastische Verformungsanteile [6, 13]. Im Rahmen einer Zellsteifigkeitsmessung werden Zellen üblicherweise mehrfach unter Druckbelastung komprimiert und anschließend entlastet. Die Messung erfolgt in einem geeigneten Messaufbau, in dem die Kraft auf die Zelle linear erhöht und nach einer spezifizierten Haltedauer auf den Ausgangswert zurückgefahren werden kann. Gleichzeitig muss die Kompression der Zelle gemessen werden. Das Ergebnis einer Zellsteifigkeitsmessung bestehend aus drei Belastungs- und Entlastungszyklen ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Neben den Zellsteifigkeitsmessungen ist in dieser Darstellung die Aufbausteifigkeit, d. h. die Verformung des Versuchsaufbaus abgebildet, die bei der Auswertung der Messung berücksichtigt werden muss. Das Hystereseverhalten der Kurven ist charakte-

ristisch für Li-Ionen Zellen und zeigt eine plastische Verformung der Zellkomponenten, die wiederum auf das Setzverhalten der porösen Struktur zurückzuführen ist [13, 205].

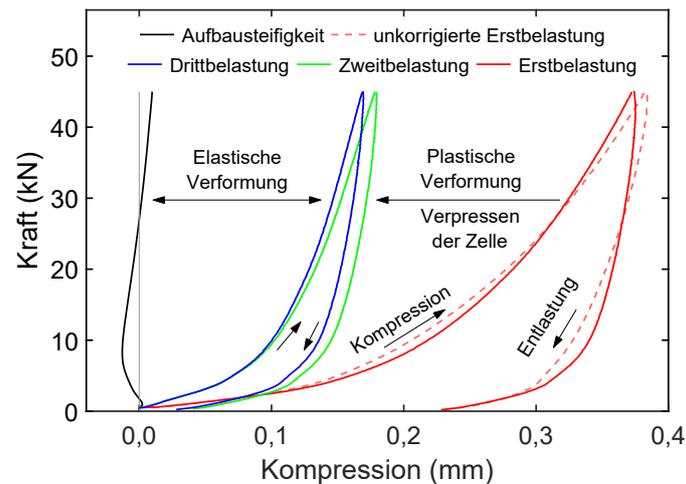


Abb. 3.8: Kraft-Weg-Diagramm einer Zellsteifigkeitsmessung aus dreimaliger Druckbelastung und anschließender Entlastung. Abbildung mit Genehmigung angepasst nach [13].

Die Zellsteifigkeit wird durch die Steifigkeit der einzelnen Zellkomponenten bestimmt, wobei der Separator über die geringste Steifigkeit verfügt und deshalb die Zellsteifigkeit maßgeblich beeinflusst [15, 205, 208]. Das nichtlineare Verhalten der Komponenten lässt sich auf eine anfängliche Kompression der Poren zurückführen. Bei höherem Druck zeigt die Steifigkeitskurve einen linearen Verlauf, der das Steifigkeitsverhalten der kompakten Komponenten beschreibt [244]. Aufgrund der geringen Steifigkeit der Elektroden im Vergleich zum E-Modul der Aktivmaterialpartikel, die im GPa Bereich liegen, schlussfolgert SAUERTEIG [205], dass die Verformung der Elektroden auf eine Reduktion des Porenvolumens und nicht auf eine Deformation der Partikel zurückzuführen ist. Die Steifigkeit der Elektrode könnte somit eher vom verwendeten Binder, als von den Aktivmaterialien abhängen [205]. Auch die Verdrängung des Elektrolyten aus der porösen Struktur kann einen Einfluss auf die Steifigkeit der Elektroden haben [16]. Während die Steifigkeit der Anode nach der Formierung deutlich zunimmt (vgl. Abbildung 3.9), bleibt die Steifigkeit der Kathode größtenteils unverändert. Über die Alterung ergeben sich laut SAUERTEIG [205] keine weiteren Änderungen der mechanischen Eigenschaften. Der Separator weist ein ähnliches mechanisches Verhalten wie die Elektroden auf. Unter Druck verringert sich neben der Dicke auch die Porosität des Separators [208, 245, 246]. Bei Überschreiten der Streck- bzw. Quetschgrenze kommt es bei den Polymerseparatoren zu einem Fließen des Materials, das im schlimmsten Fall zu einem Verschluss der Poren führen kann [245]. Jedoch kann es schon bei einer Belastung unterhalb der Streckgrenze zu einem mechanischen Kriechen und einem damit verbundenen Porenverschluss kommen [208, 247]. Des Weiteren wird auch bei den mechanischen Eigenschaften des Separators von einem Einfluss des Elektrolyten und dessen Zusammensetzung berichtet [245, 248]. SINGER et al. [249] zeigten außerdem, dass die Zellsteifigkeit von Graphit/LFP Zellen vom SoC abhängt, wobei die höchste Steifigkeit bei 0 % SoC erreicht wird. Die Ursache für dieses Verhalten wurde jedoch nicht geklärt. Im Gegensatz dazu konnten LI et al. [250] keine SoC-Abhängigkeit der Zellsteifigkeit von Graphit/NMC Pouch-Zellen feststellen.

3.7.2 Druckabhängigkeit der Zellperformance

Die druckabhängige Veränderung der Struktur der Zellkomponenten hat einen direkten Einfluss auf die elektrochemische Performance der Zellen. Insbesondere die Abnahme der Porosität und die Erhöhung der Tortuosität führen zu einer reduzierten ionischen Leitfähigkeit der Anode mit steigendem Druck. Für NMC-Kathoden bleibt die ionische Leitfähigkeit in einem vergleichbaren Druckbereich in etwa konstant. Beim Separator führt eine Druckerhöhung zu einem Anstieg des ionischen Widerstands bedingt durch die

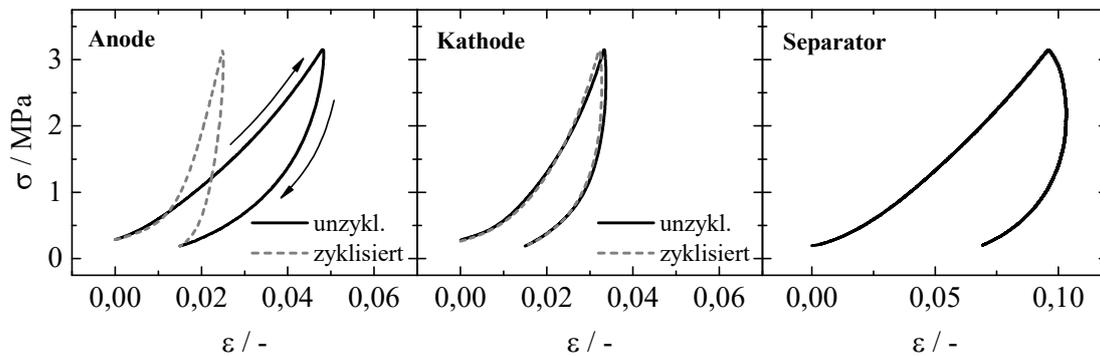


Abb. 3.9: Relative Kompression ϵ von Anode, Kathode (jeweils vor und nach der Formierung) und Separator [205].

erhöhte Tortuosität [15]. MÜLLER et al. [16] zeigten sowohl für die Anode als auch für die Kathode einen Anstieg des ionischen Porenwiderstands bei steigendem Druck. Zudem verbesserte ein erhöhter Druck die elektrische Leitfähigkeit zwischen Aktivmaterial und Ableiter und verringerte den Elektrolytwiderstand im Separator. Die steigende Zell-Impedanz bei höherer Kompression führten CANNARELLA et al. [251] hauptsächlich auf die Beeinträchtigung des Ionentransports innerhalb des Separators und zu einem geringeren Anteil innerhalb der Elektroden zurück. BARAI et al. [252] zeigten, dass der Gesamtwiderstand von Graphit/NMC Zellen bei einer Erhöhung des Drucks ansteigt, wobei nur ein maximaler Druck von 0,08 MPa untersucht wurde und der ohmsche Widerstand unverändert blieb. ZHANG et al. [253] untersuchten die Impedanz von Graphit/LMO Zellen in einem weiteren Druckbereich von 0,125 MPa bis 1 MPa und konnten in diesem Bereich keine Druckabhängigkeit in Bezug auf den ohmschen Widerstand und die Diffusion feststellen. Eine Druckerhöhung resultierte jedoch in einer Abnahme der Impedanzanteile, die üblicherweise der SEI und dem Ladungsdurchtritt zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu berichten BERCKMANS et al. [254] von einer Verbesserung des ohmschen Widerstands von verspannten Si-Graphit/NMC 532 Zellen im Vergleich zu unverspannten Zellen.

3.7.3 Druckabhängigkeit der Alterung

Während ein gewisser Druck notwendig ist, um die elektrische Leitfähigkeit der Materialien zu verbessern [16, 17, 205, 255], eventuell entstehendes Gas in die Gastaschen zu verdrängen [16, 127, 219] und eine Delamination der Aktivmaterialschichten zu verhindern [128, 208], kann aufgrund der notwendigen Modulverspannung und des irreversiblen Zelldickenwachstums über die Alterung ein hoher Druck entstehen, der die Zellen schädigen kann (vgl. Kapitel 3.5). Ein Schädigungsmechanismus, der in der Literatur häufig als druckabhängig betrachtet wird, ist das Li-Plating. Mechanischer Druck bewirkt eine Kompression des Separators und verringert dessen Porosität. Zusätzlich kann es zu einem Kriechen des Materials kommen, bei dem Poren lokal verschlossen werden [251, 256]. Als Folge kommt es zu einer inhomogenen Stromdichteverteilung und einer uneinheitlichen Lithiierung der Anode, da die Elektroden im Bereich der verschlossenen Poren nicht mehr elektrochemisch aktiv sind. In den Bereichen um diese lokalen Defekte herum kann aufgrund der höheren Stromdichte Li-Plating entstehen [6, 256, 257]. Dieser Effekt wurde insbesondere bei inhomogener Druckbelastung von Pouch- und Rundzellen beobachtet [6, 257, 258]. Im Falle von Pouch-Zellen tritt Li-Plating bevorzugt auf, wenn die Elektroden als Jelly Roll vorliegen, da die Druckverteilung aufgrund der üblicherweise dickeren Wickelränder häufig inhomogen wird [6, 210, 259]. SAUERTEIG et al. [15] zeigten außerdem, dass eine durch Druck reduzierte Ionenleitfähigkeit zu einem erhöhten Li-Konzentrationsgradienten innerhalb der Anode führt und damit die Wahrscheinlichkeit von Li-Plating erhöht. Des Weiteren berichten FUCHS et al. [257] vom Auftreten von mechanisch induzierten Partikelbrüchen von NCA und der Auflösung von LCO-Partikeln bei einem (lokalen) Druck von 20 MPa und gleichzeitiger Zyklisierung der Zellen. Eine reine Druckbelastung mit 30 MPa führt jedoch zu keiner Schädigung des Kathodenmaterials, was auf eine Degradation schließen lässt, die nicht nur vom äußeren

Druck, sondern auch von den mechanischen Spannungen abhängt, die durch die Volumenausdehnung des Aktivmaterials induziert werden.

In einem realen Automotive-Modul variiert der Druck reversibel durch die Volumenausdehnung der Aktivmaterialien der Elektroden und irreversibel durch das Zelldickenwachstum (vgl. Kapitel 3.5). Nur wenige Alterungsstudien haben sich bisher mit den Wechselwirkungen von Modulverspannung und Alterung beschäftigt. CANNARELLA et al. [6] untersuchten als Erstes den Einfluss der initialen Verspannung auf die zyklische Alterung und die Druckentwicklung von kommerziell verfügbaren Graphit/LCO Pouch-Zellen mit einer Jelly Roll. Hierzu wurden die Zellen in einem mechanischen Aufbau hoher, jedoch unbestimmter Aufbausteifigkeit bei 0,05 MPa, 0,5 MPa und 5,0 MPa initial verspannt. Eine weitere Zelle wurde als Referenz unverspannt zyklisiert. Die Details zu den Alterungsbedingungen und mechanischen Randbedingungen dieser und der folgenden Alterungsstudien sind im Anhang in Tabelle A.2 zusammengefasst. Die wichtigste Erkenntnis dieser Alterungsstudie ist die starke Druckabhängigkeit des Kapazitätsverlustes, die sich im Kapazitätsverlauf der Zellen widerspiegelt (vgl. Abbildung 3.10a). Mit höherem initialen Verspanndruck und damit einem höheren Druckniveau verlieren die Zellen schneller an Kapazität. Jedoch führt ein niedriger initialer Verspanndruck zu einem geringeren Kapazitätsverlust gegenüber einer unverspannten Zelle. Die entsprechende Druckentwicklung über die Zyklenzahl der initial unterschiedlich verspannten Zellen ist in Abbildung 3.10b dargestellt. Aufgrund des viskoelastischen Verhaltens der Pouch-Zellen relaxiert der Druck bei allen Zellen unter den Wert, der bei der initialen Verspannung eingestellt wurde. Beim höchsten initialen Verspanndruck relaxiert der Druck weiterhin in den ersten Zyklen der Alterung. Im weiteren Verlauf steigt der Druck bei allen Zellen aufgrund des irreversiblen Zelldickenwachstums an. Abbildung 3.10c zeigt die zerlegten Zellkomponenten einer frischen Zelle und drei gealterter Zellen aus der Alterungsstudie, die mit niedrigem, mittlerem und hohem Druck initial verspannt wurden. Mit steigendem Druck ist hier eine zunehmend inhomogene Lithiumverteilung sowie Li-Plating, vor allem im Bereich der Wickelränder, zu beobachten. Bei der unverspannten Zelle sind Bereiche zu erkennen, die aufgrund von Kontaktverlusten nicht mehr an den elektrochemischen Reaktionen teilnehmen und deren Aktivmaterial somit lokal deaktiviert wurde. Anhand von Halb- und Vollzellmessungen an den Elektroden der ungealterten und gealterten Zellen kann ein Aktivmaterialverlust von Anode und Kathode ausgeschlossen und Lithiumverlust als dominanter Alterungseffekt angenommen werden [6, 208].

Laut HOLLAND [210] sind die Alterungseffekte, die CANNARELLA et al. [6] im Rahmen ihrer Untersuchung beobachten konnten, hauptsächlich auf das Zelldesign des untersuchten Zelltyps und die daraus resultierende inhomogene Druckverteilung zurückzuführen. Aus diesem Grund untersuchte HOLLAND den Einfluss der initialen Verspannung in einem Bereich von 0,02 MPa bis 0,65 MPa bei Graphit/NMC 111 Zellen mit gestackten Elektroden in einem ähnlichen Versuchsaufbau. Die initiale Verspannung beeinflusst in dieser Alterungsstudie zwar die Druckentwicklung, hat jedoch keinen Einfluss auf den Kapazitätsverlust oder den Impedanzanstieg der Zellen. Eine Erhöhung der initialen Verspannung führt allgemein zu einer Verschiebung des Maximaldrucks hin zu einem höheren Druckniveau. Maximal wurde beim höchsten initialen Verspanndruck nach 2000 Zyklen ein Druck von ca. 0,8 MPa erreicht [210]. Dieser vergleichsweise geringe Druck könnte der Grund dafür sein, dass im Rahmen dieser Alterungsstudie keine Druckabhängigkeit der Alterung nachgewiesen werden konnte. Der Einfluss der initialen Verspannung wurde auch von EBERT et al. [260] in einem Bereich von 50 kPa bis 450 kPa anhand von gestackten Graphit/NMC Zellen unterschiedlicher Kapazität untersucht. Hierzu wurde ein mechanischer Aufbau verwendet, dessen Aufbausteifigkeit laut Simulation mindestens 19 MPa mm^{-1} betragen soll. Bereits nach 250 Zyklen zeigt sich ein höherer Kapazitätsverlust mit steigender initialer Verspannung und damit steigendem Maximaldruck. Auch in dieser Untersuchung wurden lediglich Maximalwerte von ca. 0,84 MPa erreicht [260]. WÜNSCH et al. [261] betrachteten die Effekte von unterschiedlichen Verspannungen auf die Alterung von großformatigen Graphit/NMC 622 Zellen. Im Rahmen dieser Alterungsstudie wurde u. a. die Alterung einer Zelle in einem Aufbau mit einer Steifigkeit von $11,6 \text{ MPa mm}^{-1}$ mit der Alterung einer Zelle in einem Aufbau mit Pufferelementen verglichen. Erst nach 1000 Zyklen zeigen sich deutliche Unterschiede im Kapazitätsverlust der beiden Zellen. Ab diesem Zeitpunkt und damit ab einem Druck von ca. 0,35 MPa verliert die starr

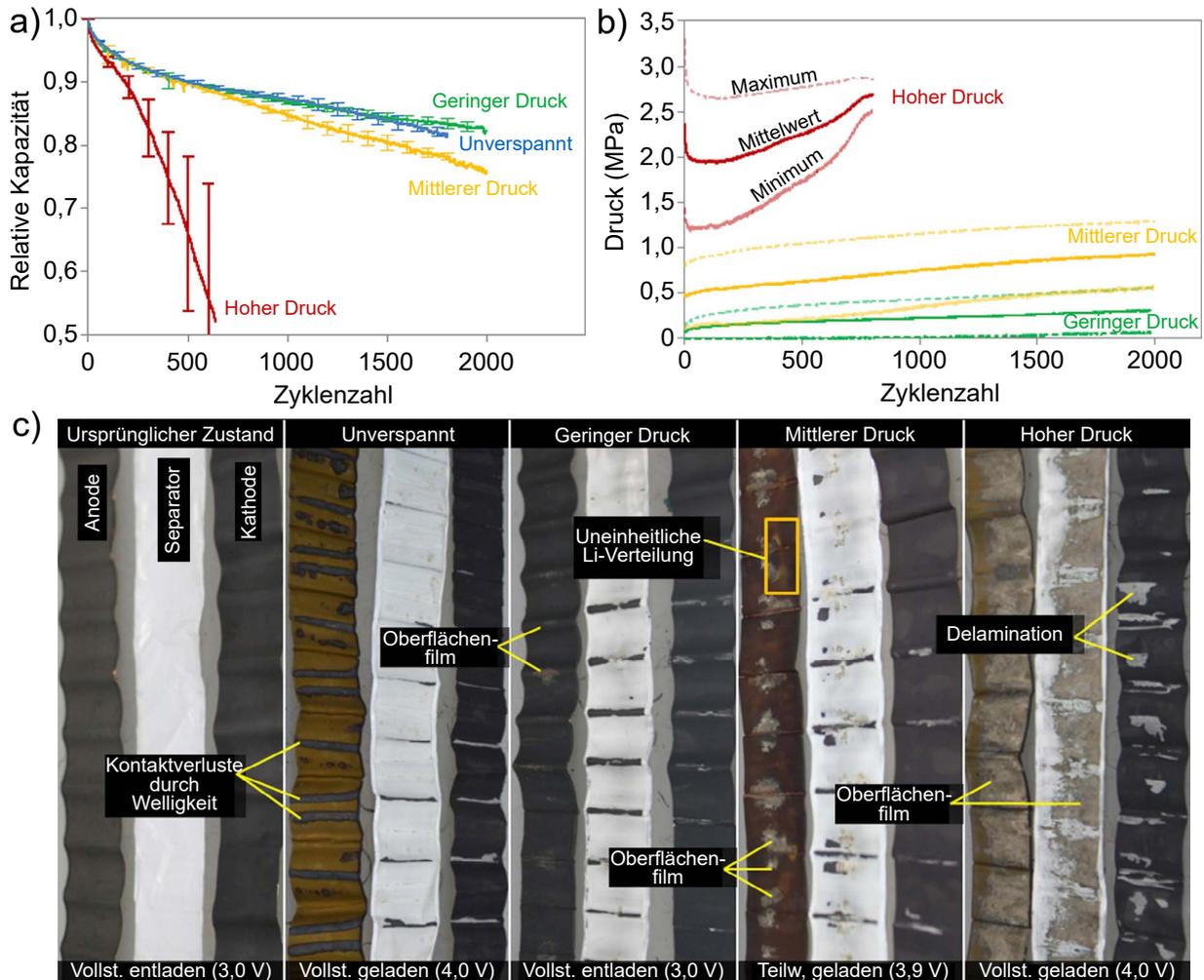


Abb. 3.10: Verlauf der a) relativen Kapazität sowie b) des Drucks von unterschiedlich initial verspannten Zellen und c) Zerlegte Zellkomponenten der frischen und gealterten Zellen. Abbildung mit Genehmigung angepasst nach [6].

eingespannte Zelle schneller an Kapazität. Die Alterung wurde bei beiden Zellen aufgrund der Ergebnisse einer elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) auf Aktivmaterialverlust durch Partikelbrüche und eine zunehmende Elektrolytdegradation zurückgeführt. Eine Post-Mortem-Analyse zur Bestätigung dieser Hypothese wurde jedoch nicht durchgeführt. Im direkten Vergleich zeigt die als Referenz unverspannt gealterte Zelle einen deutlich schnelleren Kapazitätsverlust und Anstieg des inneren Widerstands [261]. Auch BARAI et al. [255] untersuchten den Einfluss der initialen Verspannung auf die Alterung anhand von großformatigen Graphit/NMC 111 Zellen in Spannplatten unbekannter Steifigkeit. Im Vergleich mit einer unverspannten Zelle zeigten die initial mit 34 kPa und 103 kPa verspannten Zellen einen geringeren Kapazitätsverlust über 1200 Zyklen. Begründet wird dies mit einem geringerem SEI-Wachstum unter Druck. Zudem steigt der ohmsche Widerstand der Zellen unter Druck an, was auf die abnehmende Porosität und die zunehmende Tortuosität des Separators sowie die schlechtere Benetzbarkeit der Elektroden zurückgeführt wird [255]. Aufgrund der regelmäßigen Nachjustierung des Drucks entsprechen diese Ergebnisse jedoch eher einem konstanten Druck als der Alterung in einem Modul. Für Hardcase-Zellen konnte bei einer initialen Verspannung von 75 kPa und 159 kPa in einem steifen Aufbau kein Unterschied in der Alterung festgestellt werden [262]. Zahlreiche Alterungsstudien wurden zudem unter konstantem Druck durchgeführt [16, 17, 128, 205, 260, 263]. Dies hat den Vorteil, dass die Messungen in diesem Fall direkt auf die physikalische Größe Druck bezogen werden können. Jedoch sind die Ergebnisse nur bedingt mit den Druckbedingungen in einem Automotive-Modul zu vergleichen. Aus diesem Grund werden die Ergeb-

nisse dieser Untersuchungen im Folgenden nicht näher diskutiert. Der Vollständigkeit halber sind diese Versuche trotzdem in Tabelle A.2 zusammengefasst.

In den letzten Jahren wurden einige Alterungsstudien mit siliziumhaltigen Zellen durchgeführt, die aufgrund ihrer höheren Volumenausdehnung anfälliger für mechanisch induzierte Alterungsmechanismen sind. MÜLLER et al. [17] untersuchten den Einfluss der initialen Verspannung auf die Alterung und die Druckentwicklung von kleinformatigen gestackten Si-Graphit/NMC 811 Zellen in einem starren mechanischen Aufbau, dessen Plattensteifigkeit 140 MPa mm^{-1} beträgt. Die Zellen wurden initial mit einem Druck von 80 kPa, 420 kPa und 840 kPa verspannt und zyklisch gealtert. Innerhalb von nur 100 Zyklen zeigen die Zellen sowohl einen extremen Kapazitätsverlust als auch ein starkes irreversibles Zelldickenwachstum, das beim höchsten initialen Verspanndruck zu einem Maximaldruck von über 5 MPa führt. Auch bei einem geringeren Druck zeigt sich bereits eine stark inhomogene Druckverteilung. Erneut korreliert die Erhöhung des initialen Verspanndrucks mit einem stärkeren Kapazitätsverlust. Als Begründung für diesen Effekt wird eine fortschreitende Kompression des Separators genannt, die zu einem Verschließen der Poren führt. Ein geringer initialer Verspanndruck führt außerdem im Vergleich zu einer unverspannten Zelle zu einem verringerten Kapazitätsverlust [17]. Zudem bestimmten DE SUTTER et al. [264] eine optimale initiale Verspannung für kleinformatige Si-Graphit/NMC 622 Zellen in einem Druckbereich von 15 kPa bis 63 kPa. Ein optimaler initialer Druck von 31 kPa bewirkt in den untersuchten 150 Zyklen einen leicht geringeren Kapazitätsverlust. Eine weitere Analyse der ursächlichen Alterungsmechanismen wurde jedoch nicht durchgeführt [264]. In einer späteren Veröffentlichung untersuchten DE SUTTER et al. [215] den Einfluss der initialen Verspannung auf die Druckentwicklung in einem mechanischen Versuchsaufbau anhand desselben Zelltyps. Die Zellen wurden hierzu mit einem initialen Druck von 14,2 kPa bis 56,6 kPa verspannt. Eine Erhöhung des initialen Verspanndrucks führt zu einem höheren Maximaldruck und einer Parallelverschiebung der Druckentwicklung. Außerdem wurde der Einfluss der Temperatur, der Stromraten und des DoD auf die Druckentwicklung untersucht, wobei ein höherer Maximaldruck bei höheren Temperaturen und ein höherer reversibler Druckhub bei niedrigen Stromraten und hohem DoD auftritt. Grund für die höhere Druckentwicklung bei hohen Temperaturen ist eine zunehmende Gasentwicklung [215].

Insbesondere auf Modulebene wurden bisher nur wenige Alterungsstudien durchgeführt, die sich mit den Wechselwirkungen von Mechanik und Alterung beschäftigen. Ein Grund hierfür sind die hohen Kosten, die mit Modultests verbunden sind. Eine Ausnahme stellt die Untersuchung von LI et al. [265] dar, die Lebensdauertests sowohl auf Zell- als auch auf Modulebene durchgeführt haben und die dabei entstehenden Kräfte messen konnten. Im Rahmen der Alterungsstudie wurden zwei unterschiedliche Zelltypen im prismatischen Hardcase-Format produziert, die sich in der Anzahl der Elektrodenlagen unterscheiden, jedoch den gleichen Abstand zwischen Zell-Gehäuse und Jelly Roll aufweisen. Aus diesen Zellen wurden Module mit gleichem Energieinhalt assembliert, deren Abstände zwischen den Zellen sich in der Summe entsprechen. Bei den Lebensdauertests auf Zell- und Modulebene zeigen die Zellen bzw. Module mit der höheren Lagenanzahl eine höhere Druckentwicklung und stärkere Kapazitätsverluste über die Alterung [265]. Im direkten Vergleich fallen jedoch deutliche Unterschiede in der Kraftentwicklung und im Kapazitätsverlauf zwischen den Tests auf Zell- und Modulebene auf. Diese Diskrepanzen verdeutlichen die Notwendigkeit, die mechanischen Randbedingungen des Moduls korrekt auf Zellebene zu skalieren und dabei den Einfluss der Messtechnik zu berücksichtigen, um die Modulbedingungen repräsentativ abbilden zu können.

Der Einfluss von mechanischem Druck auf die Performance und Alterung von Li-Ionen Zellen wurde bereits in zahlreichen Veröffentlichungen untersucht. Die Druckabhängigkeit der Performance wurde vor allem auf Veränderungen von Porosität und Tortuosität der Zellkomponenten zurückgeführt, die die ionische Leitfähigkeit bzw. den ionischen Widerstand beeinflussen. Als druckabhängige Alterungsmechanismen wurden in der Literatur vor allem Li-Plating und eine uneinheitliche Lithiierung aufgrund einer inhomogenen Stromdichteverteilung identifiziert. Die Untersuchungen zu den Effekten der initialen Verspannung widersprechen sich teilweise, weshalb ein Einfluss von Zellchemie und -design wahrscheinlich ist. Daher werden in dieser Arbeit mehrere Zelltypen unter denselben mechanischen Druckbedingungen untersucht, um einen Vergleich anstellen zu können. Während der Einfluss der initialen Verspannung in mehreren Alterungs-

studien analysiert wurde, wurden die Effekte der Modul- oder Aufbausteifigkeit in der Literatur bisher vernachlässigt. Häufig wurde die Steifigkeit lediglich als genügend hoch im Vergleich zur Zellsteifigkeit bezeichnet, jedoch weder simulativ noch rechnerisch bestimmt [6]. In anderen Veröffentlichungen wurde zwar die Steifigkeit der Platten simuliert, jedoch die Deformation der Gewindestangen vernachlässigt [17]. Zudem wird der Einfluss der Messmittel häufig außer Acht gelassen, obwohl die Messmittel die Druckentwicklung maßgeblich beeinflussen können. Ein Beispiel hierfür ist die Deformation des Kraftsensors, der die Steifigkeit des Versuchsaufbaus reduzieren kann [210]. Aus diesen Gründen wird im Rahmen dieser Arbeit nicht nur der Einfluss der initialen Verspannung, sondern auch der Einfluss der Modulsteifigkeit systematisch untersucht. Der Fokus liegt hierbei insbesondere auf der realitätsnahen Abbildung von Modulverspannungen mithilfe eines vollautomatisierten Versuchsaufbaus, der eine hohe Reproduzierbarkeit sowie Genauigkeit ermöglicht und zudem umfassend validiert wurde. Auf Basis der durchgeführten Alterungsstudien werden außerdem mittels einer Post-Mortem-Analyse und einer elektrochemischen Charakterisierung die dominanten Alterungsmechanismen analysiert, die unter realistischen Modulbedingungen auftreten. Zudem wurde in der Literatur, sofern eine Optimierung durchgeführt wurde, lediglich ein initialer Verspanndruck oder ein konstanter Druck ermittelt, bei dem die geringste Alterung zu erwarten ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Optimierung eine anwendungsnahe Lösung zur Druckoptimierung verfolgt und ein Optimum nicht nur hinsichtlich des Kapazitätsverlustes, sondern auch bezüglich der Energiedichte über die Alterung erarbeitet.

4 Experimentelle Methodik

4.1 Statistische Versuchsplanung

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen werden Methoden der statistischen Versuchsplanung (engl. „design of experiments“, DoE) angewandt, um Effekte hinsichtlich ihrer statistischen Signifikanz bewerten und mithilfe von mathematischen Modellen beschreiben zu können. Die statistische Versuchsplanung ist eine Methodik zur effizienten und standardisierten Planung und Auswertung von Versuchen [266]. Insbesondere bei langwierigen und kostspieligen Alterungsuntersuchungen ist es notwendig, die Versuchsanzahl gering zu halten, ohne an Aussagekraft zu verlieren. Generell kann mithilfe der statistischen Versuchsplanung der Einfluss bestimmter Parameter auf die Antwortgrößen eines Systems innerhalb festgelegter Systemgrenzen untersucht werden. Die Parameter, die gezielt verändert werden sollen, werden Faktoren genannt [266, 267]. Der Einfluss der Faktoren auf eine Antwortgröße wird als Effekt bezeichnet. Je nachdem, ob es sich um den Einfluss eines einzelnen Faktors oder einen kombinierten Effekt mehrerer Faktoren handelt, spricht man von Haupt- oder Wechselwirkungseffekten [266–268]. Abhängig von der Zielsetzung und Art der Untersuchung steht eine Vielzahl von standardisierten Versuchsplänen zur Verfügung, die an die jeweiligen Randbedingungen angepasst werden können.

Ein Beispiel hierfür sind vollfaktorielle Versuchspläne, bei denen die Faktoren auf mehreren Stufen, den sogenannten Faktorstufen, variiert werden. Mithilfe von vollfaktoriellen Versuchsplänen können Haupteffekte und Wechselwirkungen mit überschaubarem Aufwand ermittelt und lineare Beschreibungsmodelle erstellt werden [268]. Zur Optimierung und Modellierung nichtlinearer Zusammenhänge eignen sich u. a. zentral zusammengesetzte Versuchspläne. Hierbei wird durch die geschickte Wahl der Faktorstufenkombinationen die Berechnung eines quadratischen Modells und die Darstellung als mehrdimensionale Wirkungsfläche (engl. „response surface“) bei einer geringen Versuchsanzahl ermöglicht [266, 267]. Das Ziel des empirischen Modells ist es, die Antwortgröße y_i in Abhängigkeit von den Faktorstufeneinstellungen x_1 bis x_n darzustellen. Im Falle von zwei Faktoren kann hierzu die quadratische Gleichung 4.9 verwendet werden, sofern der gewählte Versuchsplan dies erlaubt. Der Koeffizient β_0 ist hierbei der Schätzwert für einen konstanten Modellterm, β_1 bis β_5 sind die Koeffizienten der linearen und quadratischen Effekte der entsprechenden Faktoren. Die Variable ϵ_i bezeichnet einen zufälligen Fehlerterm, der nicht von den Faktoren abhängt [267, 269]. Die Koeffizienten dieses linearen Regressionsmodells werden üblicherweise mithilfe der Methode der kleinsten Quadrate (engl. „method of least squares“) bestimmt und das Modell somit an die vorhandenen Daten angepasst.

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_1^2 + \beta_4 x_2^2 + \beta_5 x_1 x_2 + \epsilon_i \quad (4.9)$$

Die Ergebnisse der Versuche werden anschließend mittels standardisierter Verfahren statistisch analysiert. Eine Methode hierzu ist die Varianzanalyse (engl. „analysis of variance“, ANOVA), bei der die Effekte der einzelnen Faktoren bzw. deren Koeffizienten in der Modellgleichung auf ihre statistische Signifikanz hin untersucht werden. Hierbei wird von der Nullhypothese ausgegangen, dass der Mittelwert der Varianz der Antwortgrößen bei den jeweiligen Gruppen bzw. Faktorstufenkombinationen gleich ist. Die Nullhypothese wird überprüft, indem die Summe der quadratischen Abweichung der Gruppenmittelwerte vom Gesamtmittelwert in Relation zum Freiheitsgrad des Faktors gesetzt wird. Dies wird auch als mittlere Abweichungsquadrate (engl. „mean squares“) bezeichnet. Der Quotient aus dem mittleren Abweichungsquadrat des Faktors und dem Fehler ergibt wiederum den Prüfwert F, mit dessen Hilfe der p-Wert aus der F-Verteilung ermittelt werden kann [266, 267]. Anhand des p-Werts wird üblicherweise die statistische

Signifikanz eines Effekts überprüft. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt eine Bewertung der Signifikanz nach Tabelle 4.1 in vier Stufen von „nicht statistisch signifikant“ bis „statistisch extrem signifikant“. Auf eine stufenweise Reduktion des Modells durch das Entfernen nicht-signifikanter Terme wurde verzichtet, da sich das empirische Modell über die Alterung dadurch verändern würde und Terme möglicherweise wieder hinzugefügt werden müssten. Die Modellgüte wird üblicherweise mithilfe verschiedener Kennwerte bewertet. Ein Beispiel hierfür ist die Wurzel des mittleren quadratischen Approximationsfehlers (engl. „root mean square error“, RMSE), die nach Gleichung 4.10 aus der Abweichung des Schätzwerts \hat{y}_i des Modells von der tatsächlichen Antwortgröße y_i anhand von n_r Beobachtungen berechnet wird [266].

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n_r} \sum_{i=1}^{n_r} (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (4.10)$$

Außerdem wird die Güte des Modells üblicherweise mithilfe des Bestimmtheitsmaßes R^2 und des adjustierten Bestimmtheitsmaßes $\text{adj. } R^2$ bewertet. Das Bestimmtheitsmaß R^2 beschreibt das Verhältnis der Varianz, die durch das Modell erklärt werden kann, zur Gesamtvarianz. Eine höhere Anzahl an Parametern im mathematischen Modell erhöht üblicherweise den R^2 -Wert. Zur Beurteilung der Effizienz des Modells und zur Absicherung gegenüber einer Überanpassung, wird das adjustierte Bestimmtheitsmaß $\text{adj. } R^2$ herangezogen, das neben der Anzahl der Beobachtungen auch die Anzahl der Modellparameter miteinbezieht [266].

Tab. 4.1: Bewertung der Signifikanz von Faktoren und Koeffizienten anhand des p-Werts.

p-Wert	Bewertung	Bezeichnung
$> 0,05$	-	Nicht statistisch signifikant
$\leq 0,05$	*	Statistisch signifikant
$\leq 0,01$	**	Statistisch sehr signifikant
$\leq 0,001$	***	Statistisch extrem signifikant

4.2 Versuchsaufbau und Methodik zur Abbildung der mechanischen Randbedingungen

Die repräsentative Abbildung der mechanischen Randbedingungen eines Automotive-Moduls auf Zellebene ist eine Grundvoraussetzung, um das Alterungsverhalten der Zellen realitätsnah abzusichern und die Wechselwirkungen von Alterung und Moduldesign untersuchen zu können. Damit die äußeren Druckbedingungen des Moduls auf Zellebene repräsentativ nachgebildet werden können, muss ein Versuchsaufbau mehrere Anforderungen erfüllen. Die wichtigste Anforderung ist, dass der Aufbau die gewünschte mechanische Steifigkeit des Moduls simulieren bzw. abbilden kann. Zur Validierung der Modulsteifigkeit ist es außerdem unerlässlich, sowohl den auf die Zelle wirkenden Druck bzw. die Kraft als auch die Zelldicke messen zu können. Der Aufbau muss außerdem eine homogene Druckverteilung über die Zellfläche sicherstellen. Hierzu müssen die Platten, die den Druck auf die Zelle ausüben, auch bei hohem Druck eine hohe Planparallelität aufweisen. Die Alterung und die Performance von Zellen hängt aufgrund der ablaufenden elektrochemischen Reaktionen maßgeblich von der Temperatur ab. Aus diesem Grund müssen die Zellen im Aufbau angemessen temperiert werden. Zur vollständigen Abbildung der mechanischen Randbedingungen muss außerdem der initiale Verspannprozess analog zur realen Modulmontage (vgl. Kapitel 2.4) auf Zellebene nachgebildet werden können [13].

Auf Basis dieser Anforderungen wurde ein aktiv geregelter Versuchsaufbau entwickelt (vgl. Abbildung 4.1), der sowohl beliebige Modulsteifigkeiten abbilden kann als auch zur Charakterisierung der mechanischen Zelleigenschaften (z. B. zur Messung der Zellsteifigkeit) verwendet werden kann. Die Funktionsweise der

Zellpresse und die Validierung der zuvor genannten Anforderungen wurde bereits in einer Publikation detailliert vorgestellt [13]. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die wichtigsten Funktionen und Eigenschaften erläutert.

Die Zellpresse besteht aus vier Hochkraft-Pneumatikzylindern (DNCT-125-75, Festo AG & Co. KG, Deutschland), die auf einem starren Aluminium-Säulengestell (Steinel Normalien AG, Deutschland) befestigt sind. Der Druck in den Zylindern wird mithilfe eines hochpräzisen Proportionaldruckregelventils (PP010-0600, Aircom Pneumatic GmbH, Deutschland) geregelt, das wiederum von einem Einplatinencomputer (Raspberry Pi, Raspberry Pi Foundation, GB) und einer für diesen Zweck entwickelten Software angesprochen wird. Die Kraft wird über die Kolbenstangen der Zylinder und eine kugelgelagerte Zwischenplatte auf die Zelle aufgebracht und mithilfe eines Kraftsensors (C10-50, Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, Deutschland) gemessen. Die Zelldicke bzw. der Abstand der beiden beweglichen Platten wird durch eine Hochpräzisions-Wegmessuhr (ID-H 543-563D, Mitutoyo GmbH, Deutschland) ermittelt. Die Messsignale des Kraftsensors und der Wegmessuhr werden vom Regelsystem verarbeitet und zeit-synchron mit den elektrischen Parametern in der Datenbank des Zelltesters erfasst. Das Heizen bzw. die Kühlung der Zelle erfolgt gleichmäßig über die obere und untere Zellfläche. Hierzu werden die Kühlplatten der Zellpressen in den Kühlmittelkreislauf eines Labor-Umwälzthermostats (VWR International, LLC, USA) eingebunden, dessen Beckentemperatur für alle Versuche auf 25 °C geregelt wird [13, 14].

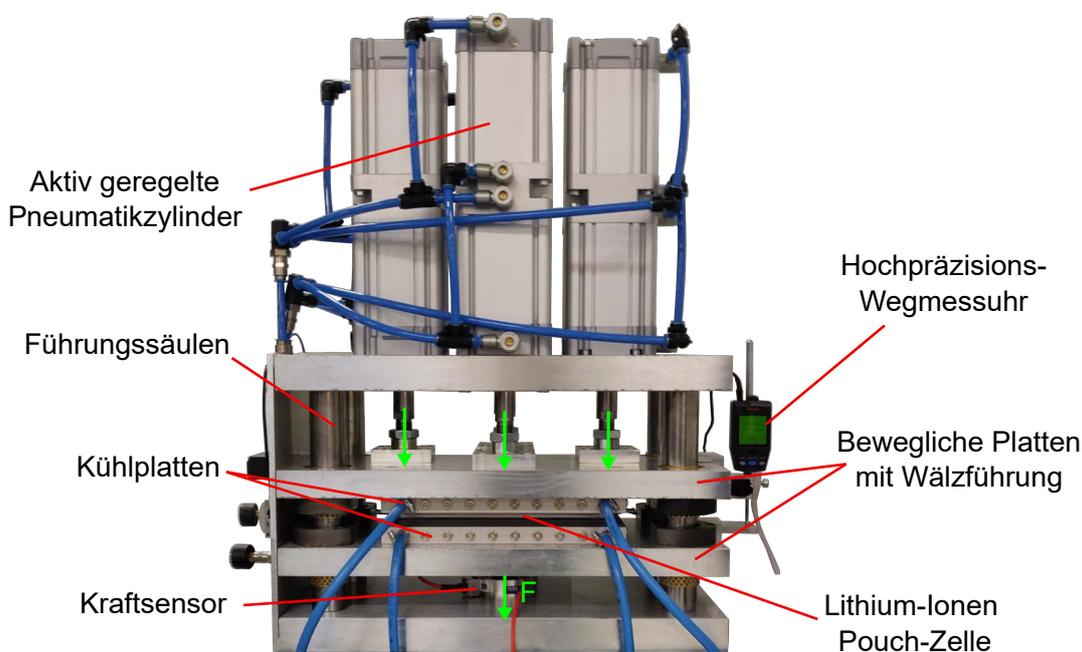


Abb. 4.1: Aufbau und Funktionsweise der aktiv geregelten pneumatischen Zellpresse. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].

Zur mechanischen Simulation eines Moduls bzw. einer Modulsteifigkeit muss zuerst ein initialer Verspannprozess durchgeführt werden. Hierzu wird die Zellpresse langsam zugefahren bis ein leichter Anstieg der Kraft (ca. 100 N) detektiert wird. Anschließend wird die Kraft innerhalb eines definierten Zeitraums auf den Zielwert erhöht und für eine bestimmte Zeit konstant gehalten. Dies entspricht dem Verpressen des Zellstapels in der Modulmontage mithilfe eines Stempels und dem anschließenden Fügen von Modulrahmen und Endplatten. Die nach Abschluss des initialen Verspannprozesses gemessene Zelldicke definiert den Nullpunkt, bei dem Modulrahmen und Endplatten komplett entspannt sind. Eine Ausdehnung der Zellen über diesen Punkt hinaus führt zu einer Druckentwicklung und damit in einem realen Modul zu einer Längung des Modulrahmens bzw. einer Durchbiegung der Endplatten. Analog dazu wird in der Zellpresse der Druck auf die Zellen erhöht, wenn sich diese über den Nullpunkt hinaus ausdehnen. Die Regelung der Kraft erfolgt über einen Lookup-Table für die Modulsteifigkeit, d. h. einer hinterlegten Kraft-Weg-Kurve.

Die Modulsteifigkeit bestimmt hierbei die Höhe der Reaktionskraft, die bei einer relativen Ausdehnung der Zellen auf diese wirkt. Zur Minimierung des Einflusses der Messmittel und des Aufbaus wird vor Beginn der Messung die kraftabhängige Verformung des Aufbaus bestimmt und die gemessene Zelldicke bereits im Regelkreis korrigiert [13]. Die Regelung der Modulsteifigkeit wurde bei allen Versuchen zur zyklischen Alterung und experimentellen Optimierung in den Zellpressen angewandt. Die Abbildung der hohen Steifigkeiten von Automotive-Modulen und das komplexe mechanische Verhalten von Li-Ionen Zellen stellen die Regelungs- und Messtechnik vor große Herausforderungen. Bei hohen Modulsteifigkeiten haben selbst geringe Veränderungen der gemessenen Zelldicke einen großen Einfluss auf die zu regelnde Kraft. Aus diesem Grund müssen Zelldicke und Kraft sowohl hochpräzise gemessen als auch im Falle der Kraft in Echtzeit über einen Zeitraum von mehreren Monaten geregelt werden. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Aufbauten aus der Literatur wird in der vorgestellten Methodik sowohl der Einfluss der Messtechnik, z. B. durch eine Verformung der Platten und Sensoren, berücksichtigt als auch die zu regelnde Modulsteifigkeit durch die gleichzeitige Aufzeichnung von Kraft und Ausdehnung validiert.

Aufgrund der geringeren Anforderungen an den Versuchsaufbau bei kalendarischer Alterung wurde ein vereinfachter mechanischer Versuchsaufbau entwickelt. Bei der kalendarischen Alterung kommt es z. B. nicht auf eine dauerhafte Aufzeichnung der Messdaten an, da sich Zelldicke und Kraft während der Lagerung nicht dynamisch verändern. Der mechanische Versuchsaufbau besteht aus drei 60 mm dicken Aluminium-Platten, zwei Kraftsensoren (C10-25, Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, Deutschland), vier Führungssäulen und vier bis sechs Gewindestangen (siehe Abbildung 4.2). Die Steifigkeit des Aufbaus wird hierbei durch drei Verformungen bestimmt: die Durchbiegung der Platten, die Kompression des Kraftsensors und die Längung der Gewindestangen. Die Durchbiegung der Platten wurde simulativ mithilfe von FEM ermittelt. Die Kompression bzw. Steifigkeit des Kraftsensors wurde vom Hersteller im Datenblatt spezifiziert. Die Steifigkeit der Gewindestangen wurde rechnerisch unter Einbezug des Gewindedurchmessers und der freien Gewindelänge berechnet. Die Einstellung der gewünschten Steifigkeit erfolgt über die Anzahl, den Durchmesser und die belastete Länge der Gewindestangen (siehe Tabelle A.4 im Anhang). Durch die Führung der Platten mithilfe von Gleitlagern und geringe Fertigungstoleranzen der Platten wird eine hohe Planparallelität sichergestellt (DIN ISO 2768-fH [270]). Die hohe Plattendicke ermöglicht eine Minimierung der Plattendurchbiegung und damit eine homogene Druckverteilung auf die Zelle. Eine aktive Temperierung ist bei diesem Aufbau nicht vorgesehen, da die Temperierung durch einen Klimaprüfschrank erfolgt und die Versuchsaufbauten über eine große thermische Masse verfügen. Die Einstellung der initialen Verspannung erfolgt durch ein Anziehen der Muttern und eine Überprüfung der wirkenden Kraft mithilfe der Kraftsensoren. Eine realitätsnahe Nachbildung des initialen Verspannprozesses mit einer geregelten Erhöhung der Kraft ist mit diesem Versuchsaufbau jedoch nicht möglich.

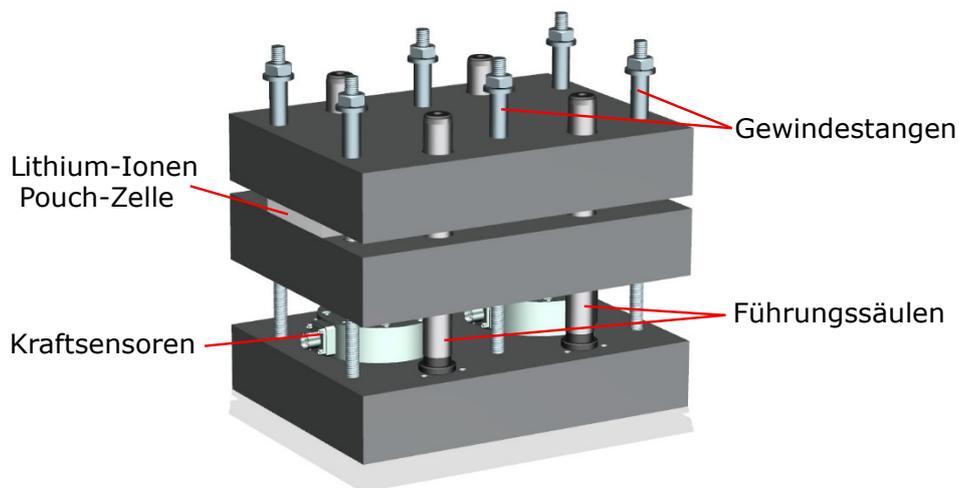


Abb. 4.2: Mechanischer Versuchsaufbau für die kalendarische Alterung.

4.3 Elektrische und elektrochemische Charakterisierung

Im Rahmen von Alterungsuntersuchungen oder der Lebensdauerabsicherung von Zellen werden in regelmäßigen Abständen die Kapazität und der Innenwiderstand bestimmt. Dieser Test wird im Folgenden als Reference Parameter Test (RPT) bezeichnet. Üblicherweise wird ein RPT bei zyklischer Alterung nach einer gewissen Zyklenzahl (z. B. nach jeweils 100 Zyklen) oder, bei der Verwendung von Fahrprofilen, nach einem spezifizierten Energiedurchsatz durchgeführt. Bei kalenderischer Alterung erfolgt ein RPT im Normalfall nach einer bestimmten Lagerungsdauer, z. B. nach jeweils 14 Tagen. Der Einsatz von Zelltestern (Digatron Power Electronics GmbH, Deutschland) ermöglicht die elektrische Belastung anhand von Prüfplänen und die Messwertaufzeichnung sowohl bei der Zyklisierung als auch beim RPT. Zur Kapazitätsbestimmung wird im Rahmen dieser Arbeit eine vollständige CC-Entladung mit einem C/10 oder C/20 Entladestrom durchgeführt, bei der Effekte des Innenwiderstands und einer geringfügigen Temperaturschwankung vernachlässigt werden können. Die Bestimmung des Innenwiderstands erfolgt üblicherweise aus Entladepulsen, bei denen ein hoher, konstanter Entladestrom für ein kurzes Zeitintervall von etwa 10 s bis 30 s appliziert wird (siehe Abbildung 4.3).

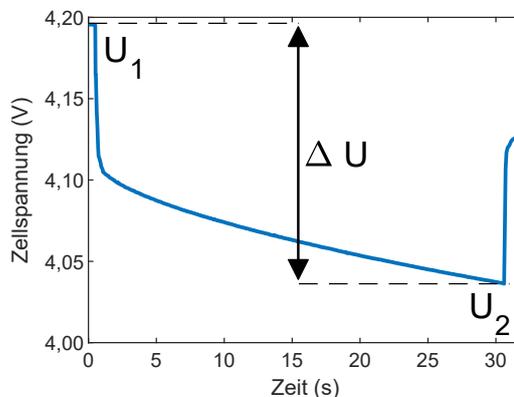


Abb. 4.3: Bestimmung des Innenwiderstands einer Zelle aus einem Entladepuls.

Aus dem Spannungsabfall während des Entladepulses wird der Innenwiderstand nach Gleichung 4.11 bestimmt. Der ermittelte Gleichstromwiderstand enthält neben dem ohmschen Anteil z. B. auch die Diffusionsüberspannung [21].

$$R_{dc} = \frac{U_1 - U_2}{I_1 - I_2} = \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad (4.11)$$

Die differentielle Spannungsanalyse ist eine nichtinvasive Untersuchungsmethode, mit deren Hilfe Rückschlüsse auf die dominanten Alterungseffekte gezogen werden können. Dabei wird die OCV-Kurve einer Zelle hinsichtlich der Charakteristika von Anode und Kathode untersucht. In der differentiellen Spannungskurve, d. h. der Ableitung der OCV nach der Entladekapazität, sind z. B. die Phasenübergänge des Graphits als Maxima ersichtlich [271, 272]. Aus dem Abstand der beiden Peaks des Graphits, hier als Q_1 bezeichnet, lässt sich auf einen etwaigen Aktivmaterialverlust der Anode schließen (vgl. Abbildung 4.4). Eine Abnahme des Abstands zwischen dem zweiten Maximum des Graphits und dem Ende der Ladung (Q_2) deutet auf einen Lithiumverlust hin (vgl. Kapitel 3.6.1). Ein Abflachen der Maxima bezeugt eine inhomogene Lithiierung des Graphits und eine inhomogene Alterung [206, 273, 274]. NMC 622 als Aktivmaterial der Kathode weist typischerweise keine deutlichen Peaks in der differentiellen Spannungskurve auf. Ein charakteristisches Merkmal ist jedoch die zunehmende Steigung der Kurve bei etwa 40 % SoC [206] und der nochmals ansteigende Bereich nach dem zweiten Graphit-Peak bei etwa 60 % SoC. Anhand der Veränderungen dieser Merkmale lassen sich z. B. Rückschlüsse auf Kathoden-Aktivmaterialverluste ziehen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die differentielle Spannungsanalyse als Teil des RPTs während der Alterungsuntersuchung durchgeführt. Die Berechnung der differentiellen Spannungskurve erfolgt mithilfe der gemessenen quasistationären OCV-Kurve aus der C/10 bzw. C/20 Entladung. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass die Veränderungen der differentiellen Spannungskurven über die Alterung beobachtet werden können. Als Referenz wurden zusätzlich die differentiellen Spannungs- und Potentialkurven einer Zelle zu Beginn der Lebensdauer (engl. „beginning of life“, BoL) berechnet. Die Messung der OCV bzw. der Ruhepotentiale (engl. „open circuit potential“) erfolgte im Rahmen der Post-Mortem-Analyse, die im folgenden Kapitel beschrieben wird.

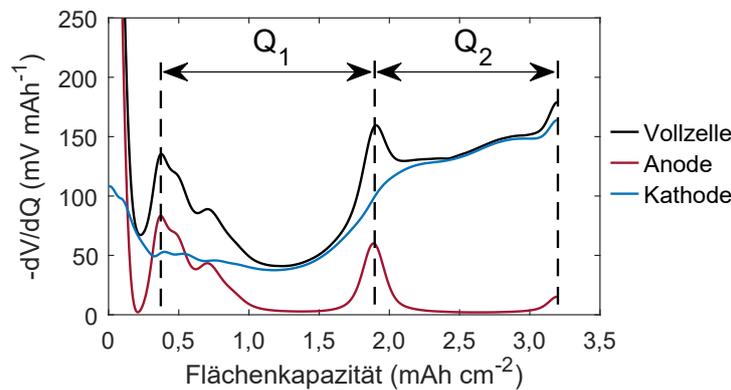


Abb. 4.4: Differentielle Spannungskurve und Halbzell-Potentialkurven einer Graphit/NMC 622 Zelle.

4.4 Post-Mortem-Analyse

Das Ziel der Post-Mortem-Analyse ist es, die dominanten Alterungsmechanismen und -effekte zu identifizieren, die für den Kapazitätsverlust und den Anstieg des Innenwiderstands verantwortlich sind. Hierzu werden Morphologie, Zusammensetzung und elektrochemische Eigenschaften der Zellkomponenten mithilfe diverser Messverfahren analysiert. Im Rahmen der Alterungsuntersuchungen wurden für jeden Zelltyp mehrere gealterte Zellen und jeweils eine frische Zelle als Referenz untersucht, um einen Einblick in das druckabhängige Alterungsverhalten der Zellen zu erhalten. Hierfür wurden die Zellen in einer Glovebox unter Argonatmosphäre vorsichtig geöffnet und die einzelnen Lagen der Elektroden und des Separators bzw. die Elektroden- und Separatorwickel entnommen. Im Anschluss wurden die Elektroden und der Separator für mehrere Minuten in DMC gewaschen, um Rückstände des Leitsalzes zu entfernen. Nach der vollständigen Trocknung der Elektroden wurden diese entweder für den Einsatz in Experimentalzellen vorbereitet oder direkt Proben mithilfe eines Hochpräzisions-Stanzgerätes (EL-Cut, EL-Cell GmbH, Deutschland) entnommen.

Eine Möglichkeit, die Alterungseffekte der Elektroden nachzuvollziehen, ist die Analyse der Halbzellkapazitäten und der Zustandsdiagramme der einzelnen Elektroden mithilfe von Experimentalzellmessungen an Voll- und Halbzellen. Als Vorbereitung für den Einsatz in Experimentalzellen müssen die Elektroden einseitig entschichtet werden, um einen guten elektrischen Kontakt gewährleisten zu können. Hierzu wurde die Beschichtung der Elektrode auf einer Seite mithilfe von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) bzw. 2-Propanol vorsichtig entfernt. Anschließend wurden runde Proben mit einem Durchmesser von 18 mm mit dem zuvor genannten Stanzgerät entnommen und in Testzellen (ECC-Ref/PAT-Cell, EL-Cell GmbH, Deutschland) als Voll- und Halbzellen verbaut. Als Gegenelektrode für die Halbzellmessungen wurde eine Lithium-Folie mit einem Durchmesser von 18 mm verwendet. Die Messung der Halbzellpotentiale erfolgte sowohl bei den Vollzellmessungen als auch den Halbzellmessungen mithilfe eines Li-Referenzrings, der auf Höhe des PP-Separators in einer Isolierhülse befestigt ist. Für die Vollzellen wurde 95 μl und für die Halbzellen 115 μl Elektrolyt verwendet. Vor Beginn der Kapazitätsmessungen wurden alle Experimentalzellen mehreren Formierungszyklen unterzogen. Anschließend wurden die Flächenkapazitäten der frischen Elektroden anhand einer C/10 Entladung zur Definition der C-Raten bestimmt. Die Details zur Formierung und Kapazitätsbestimmung sind im Anhang in Tabelle A.3 zusammengefasst. Die Kapazitäten der Voll- und Halbzellen wurden im Anschluss aus einer C/20 Entladung berechnet. Diese Messung der Vollzellen dient zusätzlich der Berechnung der differentiellen Spannungs- und Potentialkurven als BoL-Referenz. Das Anodenpotential wurde hierzu mithilfe des Li-Referenzrings gemessen. Das Kathodenpotential wurde hingegen aus Vollzellspannung und Anodenpotential berechnet.

Zusätzlich wurde die Dicke der Elektroden nach dem Waschen und Trocknen bestimmt. Hierzu wurde die Dicke der doppelseitig beschichteten Elektrode an sechs bis zwölf Messpunkten pro Elektrode (vgl. Abbildung A.1) mit einer digitalen Bügelmessschraube (Mitutoyo GmbH, Deutschland) gemessen.

Zudem wurde die Morphologie der Elektroden mithilfe von REM-Aufnahmen der Elektrodenbeschichtungen von oben und im Querschnitt beurteilt. Hierzu wurden den Elektroden nach dem Waschen und Trocknen doppelseitig beschichtete Proben mithilfe des Stanzgerätes entnommen und für die Mikroskopie vorbereitet. Die Elektrodenproben wurden mithilfe eines Argon-Ionenstrahls präpariert und poliert, um die Querschnitte anzufertigen. Diese Art der Präparation minimiert eine Beschädigung der Aktivmaterialpartikel und ermöglicht somit eine Beurteilung von makroskopischen und mikroskopischen Porositäten sowie die Analyse der Morphologie einzelner Partikel. Die REM-Aufnahmen der Querschnitte wurden im Anschluss mithilfe der Software ImageJ [275] analysiert. Zur Bestimmung der Anzahl und Größe der Kathodenpartikel wurden die Partikel mithilfe einer Wasserscheidentransformation (engl. „watershed segmentation“) und einer manuellen Nachbearbeitung segmentiert. Zur Berechnung der Porosität auf Anodenseite wurden die Elektroden mithilfe eines Weka Algorithmus [276] segmentiert, der auf die Erkennung von mikroskopischen und makroskopischen Poren trainiert wurde. Die Porosität wurde anschließend aus dem Verhältnis der Fläche der erkannten Poren zur Gesamtfläche berechnet.

Die Li-Anteile der Elektroden können Aufschluss darüber geben, an welcher Elektrode und in welchem Maße Lithiumverluste über die Alterung stattgefunden haben. Da ein Nachweis von Lithium durch konventionelle energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. „energy dispersive X-ray spectroscopy“, EDX) nicht möglich ist [277], wurde zur Bestimmung von Li-Anteilen die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. „inductively coupled plasma optical emission spectroscopy“, ICP-OES) angewandt. Hierzu werden die Proben im Allgemeinen vor der Analyse eingewogen und vollständig in Königswasser gelöst. Die Proben werden anschließend zerstäubt und als Aerosol mithilfe eines Trägergasstroms in die Sprühkammer befördert. Die Energie eines Hochfrequenzgenerators wird über eine Erregerspule auf den Gasstrom übertragen und erzeugt ein Plasma, dessen optisches Emissionsspektrum schließlich analysiert wird [278, 279].

Eine Ursache für das irreversible Zelldickenwachstum kann eine starke Gasbildung im Rahmen der Alterung sein. Aus diesem Grund wurde das Zellvolumen vor Beginn der Post-Mortem-Analyse nach dem archimedischen Prinzip bestimmt [137, 280]. Hierzu wurden die Zellen vollständig in ein deionisiertes Wasserbad eingetaucht und die wirkende Kraft mit einem hochpräzisen Kraftsensor (FH 10, Sauter GmbH, Deutschland, Präzision: 0,05 N) gemessen. Das Zellvolumen lässt sich anschließend anhand der Auftriebskraft bestimmen. Hierzu wird die Auftriebskraft aus der Differenz der Gewichtskraft und der gemessenen Kraft im Wasserbad berechnet.

4.5 Mechanische Charakterisierung

Zur mechanischen Charakterisierung von Zellen wurden im Rahmen dieser Arbeit die aktiv geregelten Zellpressen zur eindimensionalen Zellsteifigkeitsmessung und zur Bestimmung der zweidimensionalen Druckverteilung auf die Zellen verwendet. Der Ablauf der Zellsteifigkeitsmessung ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Hierbei wird die Zelle zuerst vollständig geladen bevor sie zweimal bis zum Maximaldruck (P_{\max}) belastet und anschließend bis zum Erreichen des Minimaldrucks (P_{\min}) entlastet wird (vgl. Kapitel 3.7.1). Der Maximaldruck entspricht dem Druck, den die Zelle zuvor bei 100 % SoC aufgebaut hat, um eine zusätzliche Beschädigung der Zelle auszuschließen. Zur Untersuchung der Veränderung der mechanischen Zelleigenschaften über die Alterung wurde sowohl zum BoL als auch zum Ende des Tests (engl. „end of test“, EoT) eine Zellsteifigkeitsmessung durchgeführt. Der Anstieg des maximalen Drucks bei 100 % SoC über die Alterung hat zur Folge, dass die EoT-Messung bis zu einem höheren Maximaldruck durchgeführt werden kann, ohne die Zelle zusätzlich zu schädigen.

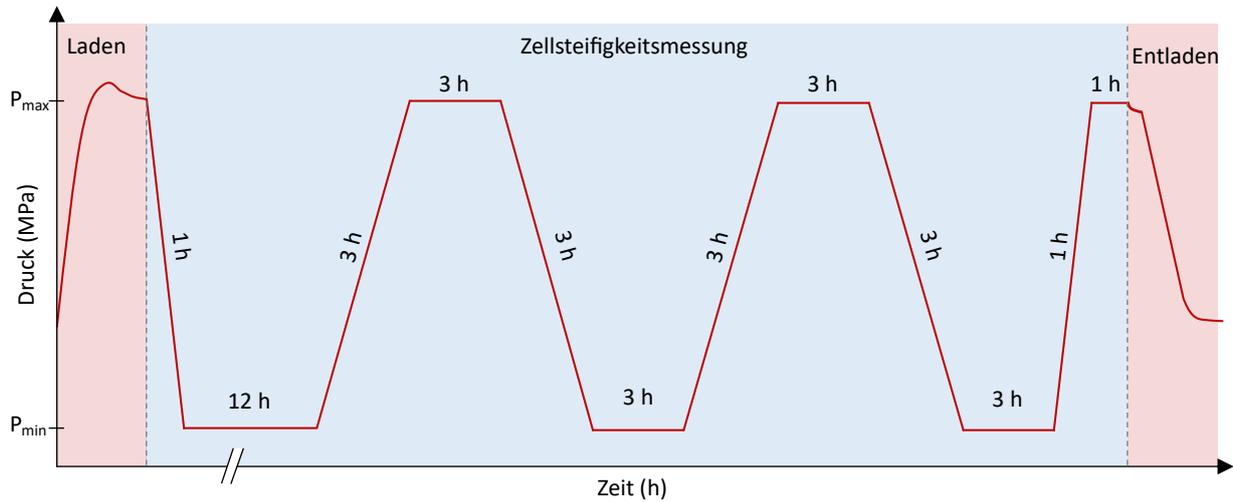


Abb. 4.5: Schematischer Druckverlauf der Zellsteifigkeitsmessung.

Das Ergebnis der Zellsteifigkeitsmessung ist ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm, aus dem sich sowohl die elastische als auch die plastische Verformung der Zelle bestimmen lässt. Aus diesen Kurven lässt sich nach SAUERTEIG [205] der Kompressionsmodul K der Zelle mithilfe von Gleichung 4.12 berechnen.

$$K(\sigma) = \frac{d\sigma}{d\epsilon} \quad (4.12)$$

Die zweidimensionale Druckverteilung über die Zellfläche lässt sich mithilfe eines drucksensitiven Foliensensors erfassen [17, 255]. Die Sensorzellen des Foliensensors sind in einer Matrix angeordnet und ermöglichen die orts aufgelöste Messung des Drucks. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein auf das Zellformat abgestimmter Foliensensor (Tekscan Inc., USA) mit einer Sensorfläche von $326 \times 94 \text{ mm}^2$ und insgesamt 2184 Sensorzellen verwendet. Zur Kalibrierung des Drucks wurde die Sensorfolie vor Beginn der Messung auf mehreren Kraftstufen mithilfe einer Aluminium-Referenzplatte in Zellabmessungen in der Zellpresse bei aktiver Regelung der Kraft kalibriert.

5 Einfluss der Modulverspannung auf die zyklische Alterung

5.1 Zielsetzung

Das Ziel dieser Untersuchung ist die Aufklärung des Einflusses einer starren Modulverspannung auf die zyklische Alterung, die Druckentwicklung im Modul und das Zelldickenwachstum sowie die Identifizierung der auftretenden dominanten Alterungsmechanismen und -effekte. Aufgrund der in der Literatur beschriebenen Abhängigkeit der Effekte vom inneren Aufbau der Zelle und der verwendeten Zellchemie werden unterschiedliche Zelltypen untersucht und deren Druckabhängigkeit diskutiert. Als maßgebliche Faktoren der Modulverspannung wurden aus der Literatur und Vorversuchen die Modulsteifigkeit und die initiale Verspannung der Zellen im Modul identifiziert. Der Einfluss dieser beiden Faktoren auf die Druckentwicklung, das Zelldickenwachstum, den Kapazitätsverlust und den Anstieg des Innenwiderstands soll für realistische Modulverspannungen im Rahmen einer Alterungsstudie untersucht werden, um das mechanische Moduldesign im weiteren Verlauf optimieren zu können. Hierbei sollen Haupt- und Wechselwirkungseffekte analysiert und dabei in der Modellbildung auch quadratische Effekte berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 4.1). Außerdem sollen die statistischen Signifikanz der Effekte und mögliche Korrelationen analysiert werden. Anhand einer elektrochemischen Charakterisierung und einer Post-Mortem-Analyse sollen die druckabhängigen Alterungsmechanismen und -effekte untersucht und mithilfe eines Alterungsmodells beschrieben werden. Zudem soll die Morphologie der frischen und gealterten Elektroden untersucht werden, um druckabhängige Effekte zu identifizieren und Wechselwirkungen mit dem Alterungsverhalten der Zellen bewerten zu können. Zum Schluss wird ein Vergleich der verschiedenen Zelltypen angestellt, in dem Unterschiede und Gemeinsamkeiten in den beobachteten Effekten herausgearbeitet werden.

5.2 Experimentelle Details

5.2.1 Untersuchte Zelltypen

Zur Untersuchung des Einflusses von Zellchemie und Zelldesign wurden drei unterschiedliche Zelltypen (A, B und C) in verschiedenen Modulverspannungen zyklisch gealtert. Es handelt sich um großformatige Pouch-Zellen mit einem länglichen Formfaktor und gegenüberliegenden Ableitertabs, die für den Einsatz in Elektrofahrzeugen entwickelt wurden. Die drei Zelltypen unterscheiden sich hinsichtlich ihres Zell- und Elektroden designs sowie der verwendeten Zellchemie (vgl. Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2). Die gestackten Elektroden des Zelltyps A verfügen über deutlich höhere Beschichtungsdicken als die Jelly Roll des Zelltyps B. Zudem haben die Kathoden einen leicht höheren Nickelanteil. Die höhere Energiedichte von Zelltyp C ist auf die Verwendung eines SiO_x -Graphit Komposits (8% bis 12% SiO_x) und NMC 811 zurückzuführen. Alle Zellen verfügen beidseitig über Gastaschen an den Ableitertabs. Zelltyp A und B wurden auf Serien-Produktionsanlagen gefertigt, Zelltyp C auf einer Prototypen-Produktionsanlage. Zu einzelnen Parametern dürfen aus Geheimhaltungsgründen keine Angaben (k. A.) gemacht werden.

Tab. 5.1: Zelltypen zur Untersuchung der zyklischen Alterung und deren Eigenschaften.

Eigenschaft	Zelltyp A	Zelltyp B	Zelltyp C
Nennkapazität	60 Ah	59 Ah	60 Ah bis 64 Ah
Spannungsbereich	2,80 V bis 4,21 V	2,80 V bis 4,35 V	2,75 V bis 4,20 V
Zelldesign	gestackt	gewickelt	gestackt
Elektrodenfläche	$322,0 \times 97,1 \text{ mm}^2$	$322,0 \times 99,2 \text{ mm}^2$	275 500 mm^2

Tab. 5.2: Zellchemie und Elektrodendesign der drei Zelltypen.

	Zelltyp A	Zelltyp B	Zelltyp C
Anode			
Aktivmaterial	Graphit	Graphit	Graphit + SiO _x
Binder	CMC + SBR	SBR	Kompositbinder
Leitadditiv	Leitruß	Leitruß	k.A.
Ableiterdicke	6 µm	6 µm	6 µm
Porosität	17,5 %	15,2 %	18,4 %
Elektroden Dicke	(169,5 ± 1,0) µm	(129,3 ± 1,9) µm	k. A.
Anzahl Lagen	34	39	k. A.
Kathode			
Aktivmaterial	NMC 622	NMC 532	NMC 811
Binder	PVDF	PVDF	k. A.
Leitadditiv	Leitruß	k.A.	k. A.
Ableiterdicke	12 µm	12 µm	12 µm
Porosität	27,7 %	32,5 %	26,4 %
Elektroden Dicke	(139,0 ± 1,4) µm	(112,3 ± 1,5) µm	k. A.
Anzahl Lagen	33	37	k. A.
Separator			
Material	PE+PP	PE	PE
Dicke	18 µm	16 µm	13 µm
Beschichtung	Keramisch	Keramisch	Keramisch
Elektrolyt			
Lösungsmittel	EC/EMC (3:7)	k. A.	k. A.
Leitsalz	LiPF ₆ (1 mol l ⁻¹)	LiPF ₆ (1 mol l ⁻¹)	LiPF ₆ (k.A.)

5.2.2 Versuchsplanung

Ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan ermöglicht die Modellierung und Optimierung von quadratischen Effekten mit einer vergleichsweise geringen Versuchsanzahl. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Faktoren auf jeweils fünf Faktorstufen variiert werden und somit ein großer Versuchsraum abgedeckt wird. Zudem können auch direkte Vergleiche bei der mittleren Einstellung des jeweilig anderen Faktors angestellt werden. Der Versuchsplan und die Faktorstufenkombinationen sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Jeder Punkt des Versuchsplans, mit Ausnahme des Zentralpunkts, entspricht hierbei einem Einzelversuch. Zur Beurteilung der Versuchsstreuung wird der Versuch am Zentralpunkt vierfach durchgeführt, d. h. vier Zellen werden in der gleichen Modulverspannung zyklisch gealtert. In Tabelle 5.3 sind alle Einzelversuche mit den zugehörigen Zellnummern und Faktorstufenkombinationen zusammengefasst. Die Wahl der Faktorstufen für die initiale Verspannung basiert auf Werten aus der Literatur [128, 208, 210, 262, 264] und liegt mit 16,7 kPa bis 73,3 kPa in einem typischen Bereich, der von Zellherstellern für eine optimale Lebensdauer empfohlen wird. Zur Nachbildung einer realistischen Modulverspannung wird die in-

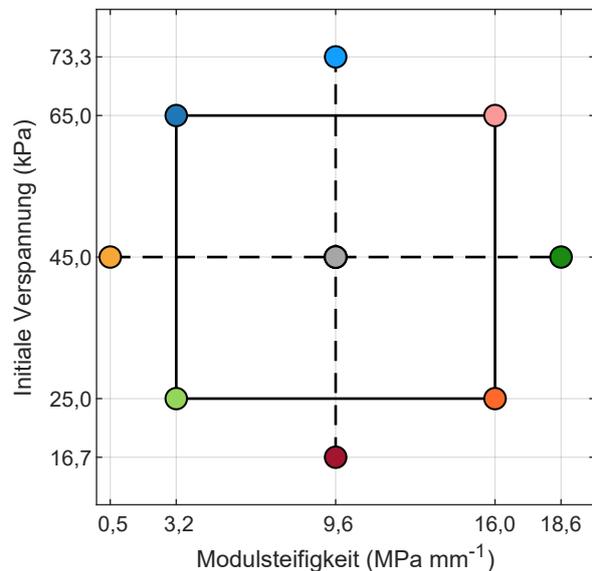


Abb. 5.1: Zentral zusammengesetzter Versuchsplan. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].

initiale Verspannung bei 30 % SoC durchgeführt, da der Montageprozess aufgrund von gesetzlichen Sicherheitsbestimmungen für den Transport üblicherweise bei diesem SoC stattfindet. Die gewählten linearen Modulsteifigkeiten von $0,55 \text{ MPa mm}^{-1}$ bis $18,6 \text{ MPa mm}^{-1}$ liegen im Bereich der in der Literatur genannten Steifigkeitswerte [127, 129, 261, 281] und aktueller oder sich derzeit in Entwicklung befindlicher Automotive-Module. Die Alterung der Zellen sowie das irreversible Zelldickenwachstum und damit die Druckentwicklung sind abhängig von weiteren Einflussgrößen, wie z. B. der Temperatur, der elektrischen Belastung (Stromraten, SoC, DoD etc.) oder auch den Pausenzeiten in der zyklischen Alterung. Aus diesem Grund werden diese Einfluss- oder Störgrößen soweit möglich konstant gehalten.

Tab. 5.3: Liste aller Einzelversuche, Zellnummern und Faktorstufenkombinationen [14].

Zelle	Modulsteifigkeit (MPa mm^{-1})	Initiale Verspannung (kPa)
1	3,2	25
2	16,0	25
3	3,2	65
4	16,0	65
5	0,55	45
6	18,6	45
7	9,6	16,7
8	9,6	73,3
9 – 12	9,6	45

Die Messmatrix des Versuchsplans wurde zum Vergleich der beiden Zelltypen A und B vollständig und für den dritten Zelltyp C in reduzierter Form umgesetzt. Für Zelltyp C wurden zur ersten Analyse von Haupt- und Wechselwirkungseffekten nur die Einzelversuche 1–4 durchgeführt.

5.2.3 Versuchsablauf, mechanische Parameter und zyklische Alterung

Der Versuchsablauf vom initialen Zufahren der Zellpresse bis zum Abschluss der Alterungsstudie ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Nach der elektrischen Kontaktierung wurden die Zellen zentriert in die Zellpressen eingelegt. Dies stellt einen homogenen Druck auf die Zellfläche sicher ohne die Gastaschen der Pouch-Zelle zu belasten. Zur initialen Verspannung wurden die Zellpressen langsam zugefahren bis ein Anstieg der Kraft über 100 N detektiert wurde. Anschließend wurde diese Kraft für 5 min konstant gehalten bevor der initiale Verspanprozess gestartet wurde. Hierbei wurde die Kraft in einem Zeitintervall von 2 min linear erhöht, bis der Sollwert der initialen Verspannung erreicht wurde. Nach einer Relaxation bzw. Retardation von 30 min bei konstantem Druck wurde die Zelldicke gemessen, die den Nullpunkt für die Modulsteifigkeitsregelung definiert. Bei einer relativen Ausdehnung der Zelle über diesen Nullpunkt hinaus erhöht die Zellpresse die Kraft anhand eines Lookup-Tables für die lineare Modulsteifigkeit (vgl. Kapitel 4.2). Nach dem Start der Modulsteifigkeitsregelung wurde eine einstündige Pause gewährleistet, um das Setzen der Zelldicke und damit der Kraft zu ermöglichen.

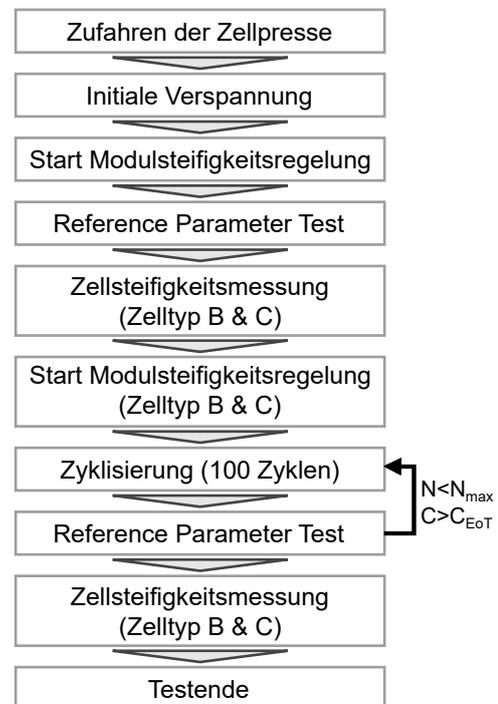


Abb. 5.2: Ablauf der zyklischen Alterung.

Im Anschluss wurde der erste elektrische RPT durchgeführt, bei dem sowohl die Entladekapazität als auch der Innenwiderstand zu Beginn der Lebensdauer bestimmt wurden. Die Zellen wurden hierzu mithilfe eines Zelltyp-spezifischen Stufenladeprofils geladen, das von den Zellherstellern bereitgestellt wurde. Die Ladestromrate wird mit steigendem SoC stufenweise reduziert, um Li-Plating zu verhindern. Die Stufenladeprofile bestehen aus mehreren Ladeschritten, die als CC-CV Ladungen implementiert wurden (vgl. Abbildung 5.3). Das Abbruchkriterium für die jeweilige CV-Phase ist das Erreichen des Konstantstroms der nächsten Stufe bzw. das Unterschreiten des $C/20$ Stroms im letzten Ladeschritt. Anschließend wurden die Zellen mit $1C$ CC-CV ($I < C/20$) bis 0% SoC entladen. Nach der Ladung und Entladung wurde jeweils eine Pausenzeit von 15 min sichergestellt. Nach drei vollständigen Lade- und Entladezyklen wurde im vollgeladenen Zustand eine längere Pause von 1 h eingehalten, um eine bessere Relaxation der Zellspannung zu ermöglichen. Aus der folgenden $C/10$ oder $C/20$ Entladung bei Zelltyp B und C wurde sowohl die Entladekapazität bestimmt als auch die differentielle Spannungskurve berechnet. Im Falle des Zelltyps B wurde bei den beiden untersuchten differentiellen Spannungskurven die BoL-Spannungskurve durch die Spannungskurve von Zelle 3 ersetzt, da der erste Graphit-Peak aufgrund einer im ersten RPT zu hoch gewählten Entladeschlussspannung nicht sichtbar war. Da die differentiellen Spannungskurven zum BoL nur geringe Abweichungen aufweisen, ermöglicht diese Vorgehensweise eine qualitative Bewertung. Die Berechnung der relativen Entladekapazität und damit des SoH einer Zelle erfolgt in Relation zur initialen Entladekapazität. Um den Innenwiderstand bei 100% SoC zu messen, wurden die Zellen nach einer erneuten Pause von 1 h vollständig geladen. Die Bestimmung des Innenwiderstands erfolgt aus einem 100 A Entladepuls, der nach einer Pause von 15 min für 30 s appliziert wurde. Vor Beginn der Zyklisierung wurden die Zellen erneut vollständig mit $1C$ CC-CV ($I < C/20$) entladen.

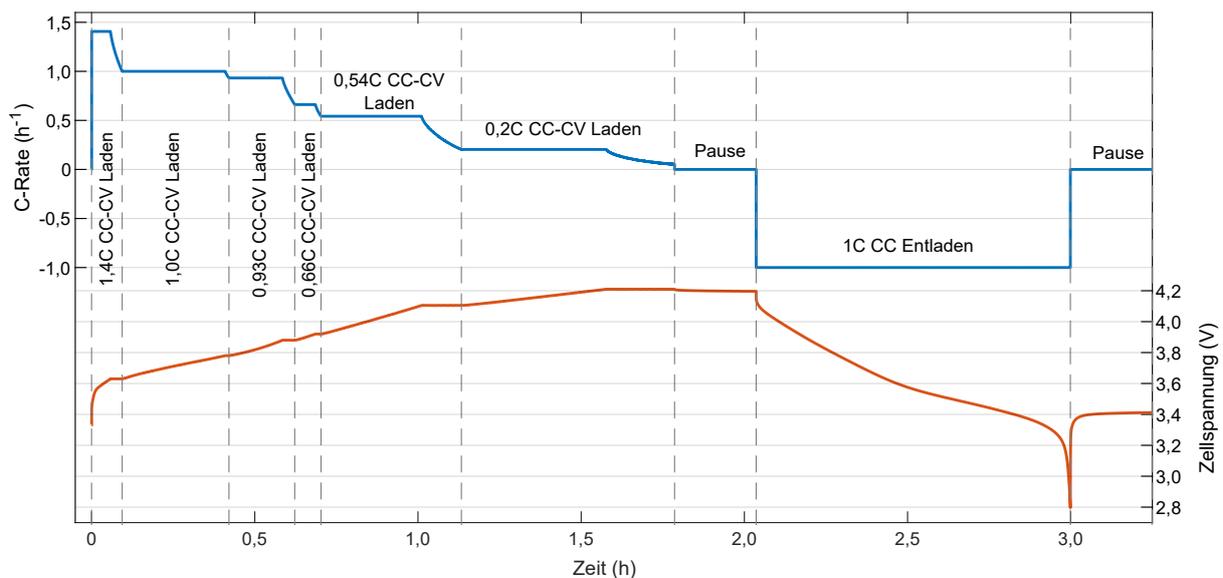


Abb. 5.3: Stufenlade- und Entladeverfahren für Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].

Anschließend wurde bei Zelltyp B und C eine Zellsteifigkeitsmessung durchgeführt (vgl. Kapitel 4.5). Hierzu wurden die Zellen mithilfe des Stufenladeprofils vollständig geladen und der auftretende Maximaldruck bei 100% SoC bestimmt. Im nächsten Schritt wurde die Modulsteifigkeitsregelung unterbrochen, der Druck innerhalb von 1 h auf den Minimaldruck von 16 kPa bzw. 20 kPa für Zelltyp B und C gesenkt und im Anschluss für 12 h konstant gehalten. Im nächsten Schritt erfolgte die lineare Belastung in einem Zeitintervall von 3 h auf den zuvor bestimmten Maximaldruck. Nach einer Pause von 3 h unter konstantem Druck folgte die Entlastung mit derselben Geschwindigkeit. Die Messung wurde insgesamt zweimal durchgeführt und der Druck zum Abschluss der Zellsteifigkeitsmessung wieder auf den Maximaldruck erhöht. Vor Beginn der Zyklisierung wurden die Zellen vollständig entladen.

Die zyklische Alterung beginnt nach Abschluss der Zellsteifigkeitsmessung bzw. des BoL-RPTs bei Zelltyp A. In den folgenden Alterungszyklen wurden die Zellen mit dem gleichen Stufenladeprofil geladen und mit 1C entladen. Nach dem Laden und Entladen wurden jeweils 15 min Pause eingehalten. Die Zyklisierungsprozedur mit allen Lade-, Entlade- und Pausenschritten ist für Zelltyp A in Abbildung 5.3 dargestellt. Die analogen Prozeduren für Zelltyp B und C sind im Anhang in Abbildung A.5 und Abbildung A.6 abgebildet. Nach jeweils 100 Vollzyklen wurde erneut ein RPT durchgeführt, bis das EoT-Kriterium erreicht wurde. Bei Zelltyp A und C wurde eine Zyklenzahl (N_{\max}) von 1000 bzw. 600 Zyklen unabhängig von der Entladekapazität als EoT-Kriterium festgelegt. Für Zelltyp B wurde ein SoH von 80 % als EoT-Kriterium definiert, bei dessen Unterschreiten der Test abgebrochen wurde. Nach Abschluss des finalen RPT wurde an den Zellen des Typs B und C erneut eine Zellsteifigkeitsmessung durchgeführt. Die zyklische Alterung und die RPTs wurden bei einer konstanten Temperatur von 25 °C durchgeführt.

5.2.4 Post-Mortem-Analyse

Die Umfänge der Post-Mortem Analyse bzgl. Zellanzahl und Methoden unterscheiden sich aufgrund der beobachteten Effekte je nach Zelltyp. Als Referenz wurde von jedem Zelltyp eine frische Zelle, d. h. eine vom Hersteller formierte, aber anschließend weder mechanisch noch elektrisch belastete Zelle geöffnet. Zur Zellöffnung wurden die Zellen mit C/3 bis zu einer Zellspannung von 2,80 V bzw. 3,25 V bei Zelltyp B entladen (CC-CV, $I < C/100$).

Von Typ A wurden vier Zellen (Zelle 1, 2, 6 und die frische Referenz-Zelle) einer Post-Mortem-Analyse unterzogen. Pro Zelle wurden jeweils drei Halbzellmessungen von Kathode und Anode sowie drei Vollzellmessungen in Experimentalzellen durchgeführt (vgl. Kapitel 4.4). Als Elektrolyt wurde ein vom Zellhersteller bereitgestellter Basis-Elektrolyt eingesetzt, der dem in der Zelle verwendeten Elektrolyten entspricht, jedoch keine Additive enthält. Von jeweils einer doppelseitig beschichteten Probe von Anode und Kathode wurden REM-Aufnahmen von oben und im Querschnitt angefertigt. Zur Bestimmung des Lithiumgehalts wurden von jeder vollständig entladenen Zelle acht doppelseitig beschichtete Anodenproben mit einem Durchmesser von 18 mm mittels ICP-OES analysiert (vgl. Kapitel 4.4). Zusätzlich wurden Kathoden im delithiierten Zustand untersucht. Hierzu wurden jeweils fünf einseitig entschichtete Kathodenproben von Zelle 6 und der frischen Zelle vor der Analyse in Halbzellen mit Lithium als Gegenelektrode verbaut und mehrfach bis 4,20 V geladen (CC-CV). Zelle 4 wurde in einer sicheren Umgebung außerhalb der Glovebox im vollgeladenen Zustand geöffnet, um die Homogenität der Lithiumverteilung der Anode anhand der Farbverteilung zu beurteilen (vgl. Kapitel 2.3). Hierzu wurde die Zelle nach Ende des Tests erneut unter konstantem Druck für 29 Zyklen ge- und entladen, um eine ähnliche Lithiumverteilung wiederherzustellen. Innerhalb von 5 min nach Ende des letzten Ladezyklus wurde die Zelle in einem Behälter mit Trockeneis auf etwa -75 °C gekühlt, um die Diffusion zu verlangsamen, ohne die Zelle zusätzlich zu schädigen [282].

Bei der Untersuchung von Zelltyp B, wurden insgesamt drei Zellen einer Post-Mortem-Analyse unterzogen. Neben der frischen Zelle als Referenz, wurden noch Zelle 5 und 7 nach Erreichen des EoT-Kriteriums in der Glovebox geöffnet. Aus den frischen und gealterten Elektroden wurden analog zu Zelltyp A jeweils zwei Halb- und Vollzellen gebaut (vgl. Kapitel 4.4). Als Elektrolyt wurde hierbei ein Basis-Elektrolyt aus EC/EMC/DEC und dem Leitsalz LiPF_6 (1 mol l^{-1}) eingesetzt. Die Morphologie der Elektroden wurde mithilfe der REM-Aufnahmen von oben und im Querschnitt beurteilt und die Partikelgrößen sowie die Porositäten ausgewertet (vgl. Kapitel 4.4).

Nach Abschluss der Alterungsstudie wurden bei Zelltyp C ebenfalls drei Zellen analysiert. Neben der frischen Zelle handelte es sich noch um die beiden gealterten Zellen 1 und 4. Im Gegensatz zu Zelltyp A und B wurden hier jedoch keine Halb- und Vollzellmessungen durchgeführt. Die Morphologie sowie die Partikelgrößen und Porositäten der Elektroden wurden mithilfe von REM-Aufnahmen im Querschnitt und von oben ausgewertet (vgl. Kapitel 4.4).

5.3 Zyklische Alterung der gestackten Graphit/NMC 622 Zellen

5.3.1 Alterung, Druckentwicklung und Zelldickenwachstum

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Alterungsstudie von Zelltyp A, den gestackten Graphit/NMC 622 Zellen, zusammengefasst und diskutiert. Diese Ergebnisse der Alterungsstudie wurden bereits zum Teil veröffentlicht [14].

Zu Beginn verfügten die Zellen im bereits verspannten Zustand über eine Kapazität von $(59,0 \pm 0,2)$ Ah und damit unabhängig von den Faktoren der Modulverspannung nur über eine sehr geringe Streuung. Der Verlauf der Entladekapazität beim RPT ist in Abbildung 5.4a dargestellt. Mit zunehmender Zyklenzahl verlieren die Zellen weitestgehend linear an Kapazität. Eine Ausnahme stellt Zelle 4 ($65,0$ kPa, $16,0$ MPa mm⁻¹) dar, die in den ersten 500 Zyklen einen starken linearen Kapazitätsverlust aufweist, der im weiteren Verlauf abflacht. Ein Grund für den abflachenden Kapazitätsverlauf könnte die Drucklimitierung der Zellpresse sein, die in diesem Versuch erreicht wurde. Trotzdem zeigt Zelle 4 mit einem SoH von lediglich 81,2 % den höchsten Kapazitätsverlust nach 1000 Zyklen. Im Gegensatz dazu weist Zelle 5 ($45,0$ kPa, $0,55$ MPa mm⁻¹) zum gleichen Zeitpunkt immer noch eine Restkapazität von 91,1 % und damit nur rund die Hälfte des Kapazitätsverlustes von Zelle 4 auf. Die Streuung des Kapazitätsverlustes lässt sich anhand der Replikationen am Zentralpunkt des Versuchsplans, d. h. anhand der Zellen 9–12, bestimmen und liegt in einem Bereich von 83,6 % bis 86,0 % SoH. Eine Ursache für diese Streuung könnten produktionsbedingte Schwankungen der Zelleigenschaften sein [283]. Die Unterschiede in den Kapazitätsverläufen korrelieren jedoch mit den Druckverläufen der Zellen, was im Folgenden diskutiert wird.

Der Innenwiderstand der Zellen im ersten RPT entspricht $(1,59 \pm 0,02)$ m Ω und kann somit zu diesem Zeitpunkt als unabhängig von der Modulverspannung erachtet werden. Innerhalb der ersten 100 Zyklen sinkt der Innenwiderstand der meisten Zellen oder bleibt zumindest konstant (vgl. Abbildung 5.4b). Zum Ende der Zyklisierung zeigt Zelle 4, die auch den höchsten Kapazitätsverlust verzeichnet, mit 31,5 % den größten Anstieg des Innenwiderstands. Bei Zelle 5, die den geringsten Kapazitätsverlust aufweist, ist nur ein leichter Anstieg des Innenwiderstands um 3,3 % zu beobachten. Bei den vier Replikationen am Zentralpunkt ist eine Steigerung von 19,3 % bis 26,2 % zu verzeichnen, wobei auch innerhalb dieser Gruppe ein höherer Innenwiderstand mit einem höheren Kapazitätsverlust und Druckniveau einhergeht.

Der Einfluss der Faktoren Modulsteifigkeit und initiale Verspannung zeigt sich sowohl bereits zum BoL als auch über die Alterung in der Entwicklung des Maximaldrucks (vgl. Abbildung 5.4c). Die Kombination eines hohen initialen Verspanndrucks und einer hohen Modulsteifigkeit führt bei Zelle 4 bereits im ersten Ladezyklus zu einem Maximaldruck von $0,84$ MPa. Nach einem starken Druckanstieg in den ersten 100 Zyklen flacht die Steigung der Druckentwicklung langsam ab, bis ein Maximaldruck von $1,59$ MPa erreicht wird, der das technische Limit der Zellpresse darstellt. Vermutlich wurde das abflachende Verhalten durch die Limitierung der Zellpresse und nicht durch einen passivierenden Alterungsmechanismus verursacht. Im vollständig entladenen Zustand erreicht der Druck bei Zelle 4 in den ersten 700 Zyklen den technisch möglichen Minimaldruck von $0,01$ MPa. In einem realen Modul würden die Zellen den Kontakt zueinander bzw. zu den Endplatten verlieren und der Druck somit auf den Umgebungsdruck abfallen. In der Zellpresse wird ab diesem Zeitpunkt ein geringer konstanter Druck aufgebracht, um die Zelldicke weiterhin messen zu können [13]. In den letzten 300 Zyklen steigt der Minimaldruck von Zelle 4 langsam an und erreicht $0,17$ MPa. Ab diesem Zeitpunkt sind die Zellen dauerhaft im Modul verspannt. Den anderen Extrempunkt stellt Zelle 5 dar. Initial wird ein sehr geringer Maximaldruck von $0,09$ MPa erreicht, der über die Alterung mit $0,18$ MPa auf den doppelten Wert ansteigt, jedoch auf einem niedrigen Niveau verbleibt. Bereits nach 100 Zyklen übersteigt der Minimaldruck die untere Grenze von $0,01$ MPa und nimmt bis zum Endwert von $0,08$ MPa stetig zu. Der initiale Maximaldruck der vier Replikationen liegt in einem Bereich von $0,37$ MPa bis $0,48$ MPa. Die Unterschiede sind wahrscheinlich auf eine Varianz der Zellsteifigkeit zurückzuführen. Mit zunehmender Zyklenzahl werden die Unterschiede im Maximaldruck größer. Zum EoT liegt der Maximaldruck bei diesen Zellen in einem Bereich von $0,96$ MPa bis $1,22$ MPa. Eine mögliche Ursache könnte ebenfalls eine Varianz der Zellsteifigkeit sein, die den Kompressionsmodul bei hohem Druck beeinflusst.

Der reversible Druckanstieg im Modul wird durch die Volumenausdehnung der Aktivmaterialien der Zelle induziert. Die Druckentwicklung über die Alterung ist jedoch eine Konsequenz des irreversiblen Zeldickenwachstums. Der Verlauf des relativen Zeldickenwachstums bei 100 % SoC ist in Abbildung 5.4d dargestellt. In den ersten 100 Zyklen erfahren alle Zellen ein starkes initiales Zeldickenwachstum, das für einen Großteil des gesamten Wachstums verantwortlich ist. Das stärkste irreversible Wachstum zeigt Zelle 5, die sich aufgrund der geringen Modulsteifigkeit vergleichsweise frei ausdehnen kann. Das irreversible Dickenwachstum liegt hier bei etwa 1,4 %. Trotz des sehr hohen Drucks, der auf Zelle 4 wirkt, kann sich diese irreversibel um ca. 0,6 % ausdehnen. Das ZDW der Zellen 9–12 (45,0 kPa, 3,2 MPa mm⁻¹) im Zentralpunkt liegt in einem Bereich von 0,5 % bis 0,7 % und korreliert mit dem unterschiedlichen Druckanstieg der Zellen. Folglich könnten die verschiedenen Druckniveaus für die Unterschiede im Wachstum verantwortlich sein.

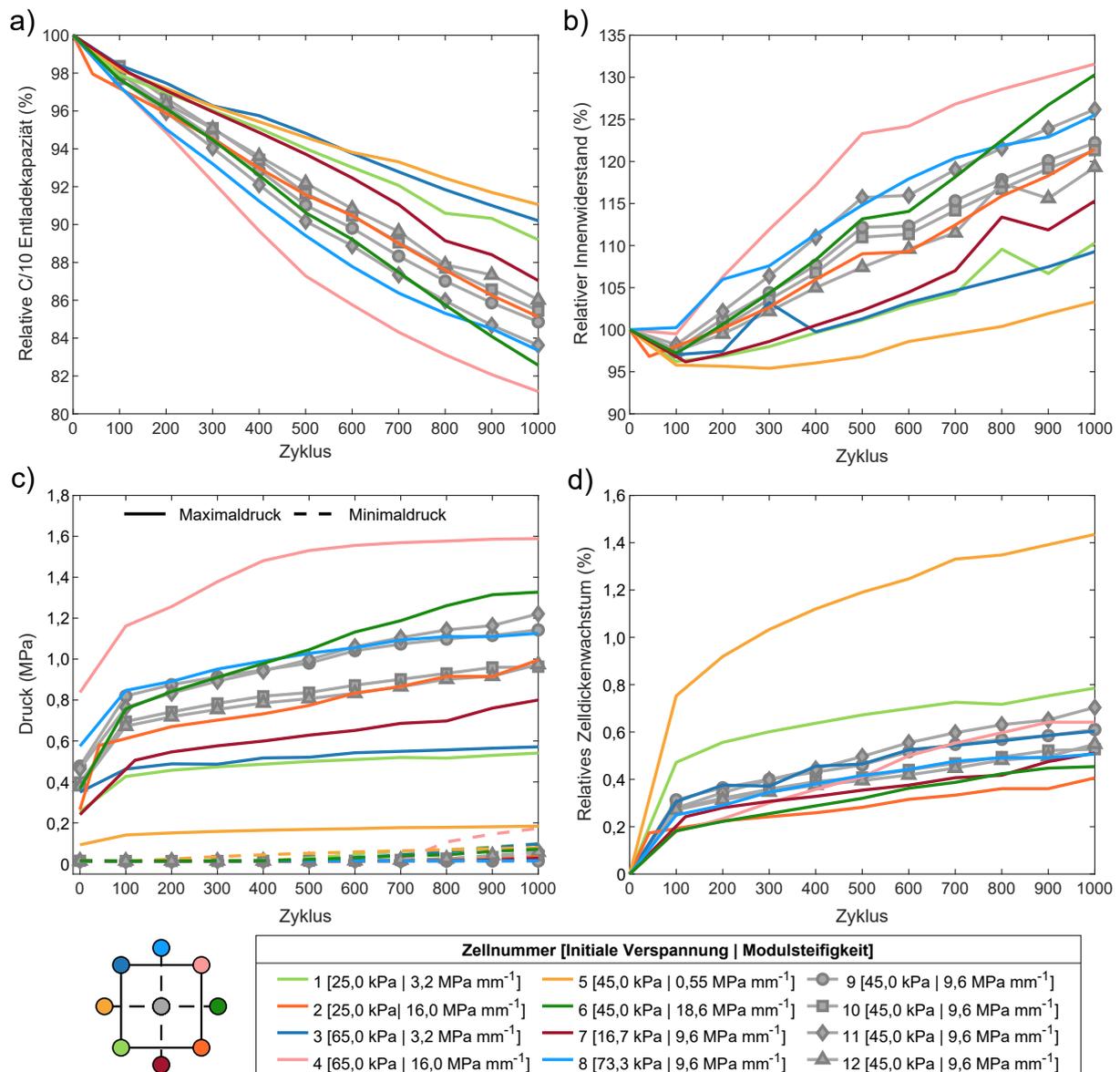


Abb. 5.4: Ergebnisse der zyklischen Alterung von Zelltyp A (Graphit/NMC 622): a) Relative C/10 Entladekapazität, b) relativer Innenwiderstand, c) Maximal- und Minimaldruck und d) relatives ZDW bei 100 % SoC. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].

5.3.2 Statistische Auswertung des zentral zusammengesetzten Versuchsplans

Die Verläufe des Drucks, der Kapazität und des Innenwiderstands zeigen eine offensichtliche Abhängigkeit von der Modulverspannung bzw. eine Korrelation zwischen Druck und Alterung. Um die Zusammenhänge besser verstehen und quantifizieren zu können, ist eine statistische Auswertung notwendig. Die beiden untersuchten Faktoren Modulsteifigkeit und initiale Verspannung beeinflussen in erster Linie den Druck, der auf die Zellen wirkt bzw. sich entwickelt. Aus diesem Grund werden im Folgenden zuerst die Effekte auf diese Antwortgröße analysiert. Die Koeffizienten der einzelnen Effekte des linearen Regressionsmodells sowie die zugehörigen p-Werte als Ergebnisse der ANOVA sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die statistische Signifikanz wurde anhand der zuvor definierten Bewertungsskala (vgl. Kapitel 4.1) beurteilt. Bereits zum BoL sind sowohl alle linearen Effekte als auch der Wechselwirkungseffekt der beiden Faktoren mindestens statistisch signifikant. Das entsprechende vollständige quadratische Modell beschreibt den Maximaldruck der experimentellen Daten mit einem RMSE von 0,08 MPa und $R^2 = 0,91$. Die Unterschiede im Maximaldruck lassen sich folglich sehr gut durch die Variation der beiden Faktoren erklären. Der deutlich niedrigere Wert des adjustierten Bestimmtheitsmaßes adj. R^2 von 0,83 zeigt jedoch Anzeichen von Überanpassung bedingt durch die quadratischen Modellterme.

Tab. 5.4: Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für den BoL- und EoT-Maximaldruck des Zelltyps A (Graphit/NMC 622) [14].

Modellterm		Maximaldruck (BoL)			Maximaldruck (EoT)		
		Koeffizient	p-Wert	Signifikanz	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz
b_0	Konstante	$2,63 \times 10^{-1}$	< 0,001	***	$1,41 \times 10^{-1}$	< 0,001	***
b_1	MS	$9,48 \times 10^{-3}$	0,007	**	$7,83 \times 10^{-2}$	< 0,001	***
b_2	IV	$-5,44 \times 10^{-3}$	0,002	**	$5,20 \times 10^{-3}$	0,010	**
b_3	MS*IV	$9,30 \times 10^{-4}$	0,023	*	$1,10 \times 10^{-3}$	0,034	*
b_4	MS ²	$-1,77 \times 10^{-3}$	0,057		$-3,51 \times 10^{-3}$	0,012	*
b_5	IV ²	$4,05 \times 10^{-5}$	0,619		$-9,96 \times 10^{-5}$	0,363	
R²		0,91			0,96		
adj. R²		0,83			0,93		
RMSE		0,08 MPa			0,10 MPa		

Das Beschreibungsmodell für den Maximaldruck nach 1000 Zyklen ist in Abbildung 5.5 links als 3D-Wirkungsflächendiagramm und rechts als 2D-Konturdiagramm dargestellt. Zusätzlich zum Modell sind sowohl die experimentellen Ergebnisse in schwarz als auch das anhand des Modells berechnete Optimum in rot abgebildet. Dabei wurde von der Annahme ausgegangen, dass der optimale Druck dem minimalen Druck entspricht. Aus den Diagrammen werden die Haupteffekte und der Wechselwirkungseffekt der beiden Faktoren ersichtlich. Eine höhere Modulsteifigkeit bewirkt generell einen Anstieg des Maximaldrucks. Erst bei hohen Modulsteifigkeiten wird der Einfluss der initialen Verspannung ersichtlich, der zu einer deutlichen Erhöhung des Maximaldrucks führt. Das Maximum wird folglich bei einer hohen Modulsteifigkeit und einem hohen initialen Verspanndruck erreicht. Interessanterweise wird das Optimum bei einer geringen Modulsteifigkeit und gleichzeitig einem hohen initialen Verspanndruck erreicht.

Die beobachteten Effekte von Modulsteifigkeit und initialer Verspannung lassen sich aus mechanischer Sicht gut begründen. Eine höhere Modulsteifigkeit induziert bei gleicher Zellsteifigkeit sowie gleicher reversibler und irreversibler Ausdehnung der Zellen eine höhere Reaktionskraft. Die initiale Verspannung definiert den Nullpunkt, an dem das Modul komplett entspannt ist und keine Kraft auf die Zellen und den Modulrahmen bzw. die Endplatten wirkt. Ein höherer initialer Verspanndruck bewirkt außerdem eine stärkere initiale Kompression der Zelle, deren Steifigkeit nichtlinear ist, d. h. ein geringerer Anteil der Ausdehnung kann durch die anfangs geringere Steifigkeit kompensiert werden [6]. Beide Trends stehen mit dem erstellten statistischen Modell in Einklang. Einzig das Optimum bei niedriger Modulsteifigkeit, aber hohem initialen Verspanndruck lässt sich durch diese Überlegungen nicht erklären. Ein Grund hierfür

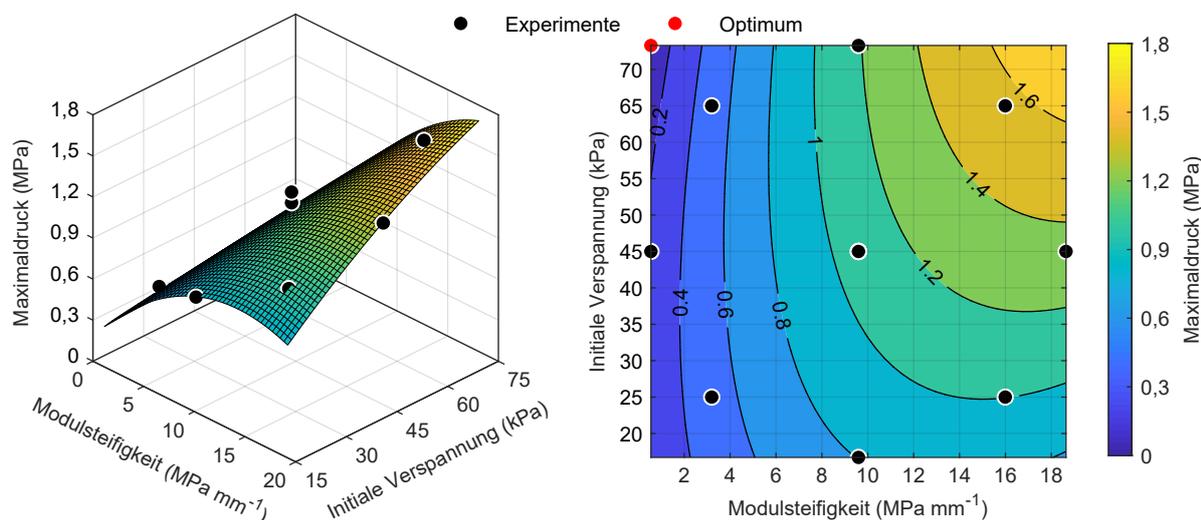


Abb. 5.5: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des EoT-Maximaldrucks von Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].

könnten zufällige Abweichungen in der Zellsteifigkeit sein, die als Störgrößen in die Systembetrachtung eingehen. Da die Effekte bei niedrigen Modulsteifigkeiten aufgrund des Wechselwirkungseffekts deutlich kleiner sind, könnte es sich auch um einen Fehler in der Modellbildung handeln.

Als weitere wichtige Antwortgrößen wurden die initiale C/10 Entladekapazität und der SoH nach Erreichen des EoT-Kriteriums in Abhängigkeit von der Modulsteifigkeit und der initialen Verspannung analysiert. Die Koeffizienten des linearen Regressionsmodells und die entsprechenden p-Werte der Terme sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Die Entladekapazität ist zu Beginn unabhängig von der Modulverspannung. Als Folge ist im quadratischen Modell lediglich der konstante Term statistisch signifikant. Die geringen Unterschiede in der Entladekapazität lassen sich nicht auf die Variation der beiden Faktoren zurückführen, weshalb die Modellgüte des vollständigen Modells äußerst gering ist. Im Vergleich dazu sind nach 1000 Zyklen alle Effekte mit Ausnahme des quadratischen Effekts der initialen Verspannung mindestens statistisch signifikant. Mit einem R^2 von 0,96 und einem adj. R^2 von 0,92 sowie einem geringen RMSE von 0,85 % verfügt das Modell über eine hohe Güte und beschreibt die experimentellen Daten mit hoher Genauigkeit.

Tab. 5.5: Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für die absolute Kapazität (BoL) und den SoH (EoT) des Zelltyps A (Graphit/NMC 622) [14].

		Kapazität (BoL)			SoH (EoT)		
Modellterm		Koeffizient	p-Wert	Signifikanz	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz
b_0	Konstante	$5,93 \times 10^{+1}$	< 0,001	***	$9,12 \times 10^{+1}$	< 0,001	***
b_1	MS	$2,12 \times 10^{-3}$	0,481		$-5,32 \times 10^{-1}$	< 0,001	***
b_2	IV	$-1,27 \times 10^{-2}$	0,996		$-5,06 \times 10^{-3}$	0,014	*
b_3	MS*IV	$5,54 \times 10^{-4}$	0,502		$-9,68 \times 10^{-3}$	0,027	*
b_4	MS ²	$-9,81 \times 10^{-4}$	0,627		$2,48 \times 10^{-2}$	0,023	*
b_5	IV ²	$8,28 \times 10^{-5}$	0,687		$5,22 \times 10^{-4}$	0,556	
R²					0,96		
adj. R²					0,92		
RMSE					0,85 %		

Aus dem vollständigen quadratischen Modell für den SoH zum EoT wird ersichtlich, dass der niedrigste SoH und damit der höchste Kapazitätsverlust bei maximaler Modulsteifigkeit und maximalem initialen

Verspanndruck zu erwarten ist (vgl. Abbildung 5.6). Der entsprechende Kapazitätsverlust von über 20 % ist signifikant höher als bei der optimalen Modulverspannung mit niedriger Modulsteifigkeit und gleichzeitig hohem initialen Verspanndruck. Laut Modell ist in dieser Konfiguration ein SoH von mehr als 93 % zu erwarten. Aus den beiden Diagrammen wird ein negativer Haupteffekt der Modulsteifigkeit ersichtlich. Zudem besteht ein Wechselwirkungseffekt der beiden Faktoren. Während bei niedrigen Modulsteifigkeiten nur geringe Effekte der initialen Verspannung zu beobachten sind, so kann bei hoher Modulsteifigkeit ein Kapazitätsverlust von mehr als 6 % auf eine Variation der initialen Verspannung zurückgeführt werden.

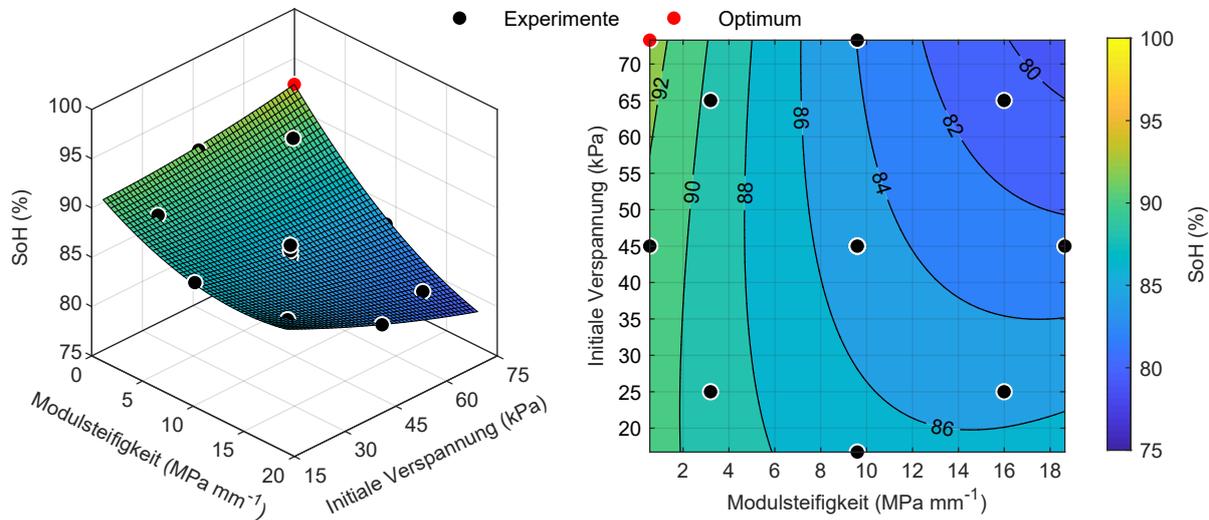


Abb. 5.6: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des EoT-SoH von Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].

Da alle Zellen im Rahmen dieser Alterungsstudie thermisch und elektrisch gleich belastet wurden, lassen sich die Unterschiede im Kapazitätsverlust nur durch die Variation der beiden Faktoren der Modulverspannung und dem sich daraus ergebenden Druck erklären. Die Ergebnisse der Alterungsstudie bei hohen Modulsteifigkeiten sind im Einklang mit den Erkenntnissen aus der Literatur. CANNARELLA et al. [6] berichten von einem negativen Einfluss auf den Kapazitätsverlauf bei gewickelten Pouch-Zellen bei einer Erhöhung des initialen Verspanndrucks. Ähnliche Abhängigkeiten wurden auch von EBERT et al. [260] und MÜLLER et al. [17] für gestackte Pouch-Zellen mit unterschiedlicher Zellchemie berichtet. Dagegen stellte HOLLAND [210] im Rahmen einer Langzeit-Alterungsstudie keinen Effekt der initialen Verspannung fest. Die Modulsteifigkeit wurde bisher in der Literatur vernachlässigt, obwohl die Effekte, die bei Zelltyp A beobachtet werden konnten, sehr stark von diesem Faktor abhängen. Diese Ergebnisse verdeutlichen die Notwendigkeit eines optimalen mechanischen Moduldesigns, um das Modul gezielt im optimalen Druckbereich betreiben und eine lange Lebensdauer des Batteriesystems gewährleisten zu können. Das Optimum bezüglich der Alterung liegt laut Modell bei niedriger Modulsteifigkeit und hohem initialen Verspanndruck. Der resultierende Maximaldruck für eine minimale Alterung liegt im Bereich von 0,2 MPa, weshalb dieser Druckbereich im späteren Verlauf als Ausgangspunkt für die Optimierung verwendet wird.

Als dritte Antwortgröße wurde der absolute und relative Innenwiderstand als Maß für den Leistungsverlust der Zellen zu Beginn respektive nach 1000 Zyklen analysiert (vgl. Tabelle 5.6). Wie bereits bei der statistischen Auswertung des SoH, ist zum BoL lediglich der konstante Modellterm statistisch signifikant. Dies hat eine schlechte Güte des vollständigen Modells zur Folge, was aus den niedrigen Werten für R^2 und adj. R^2 hervorgeht. Bei Erreichen des EoT-Kriteriums sind alle Modellterme bis auf den Wechselwirkungseffekt, dessen p-Wert knapp über der Signifikanzschwelle liegt, und den quadratischen Effekt der initialen Verspannung als mindestens statistisch signifikant einzustufen. Die Werte von 0,96 und 0,93 für R^2 und adj. R^2 bezeugen eine hohe Modellgüte ohne Anzeichen einer Überanpassung. Der RMSE des Modells liegt bei 2,3 % und kann auf die Varianz zwischen den Zellen zurückgeführt werden. Das Wirkungsflächen- und

Tab. 5.6: Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für den absoluten (BoL) und relativen (EoT) Innenwiderstand des Zelltyps A (Graphit/NMC 622) [14].

		Absoluter Innenwiderstand (BoL)			Relativer Innenwiderstand (EoT)		
Modellterm		Koeffizient	p-Wert	Signifikanz	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz
b_0	Konstante	$1,66 \times 10^0$	$< 0,001$	***	$1,00 \times 10^{+2}$	$< 0,001$	***
b_1	MS	$-4,30 \times 10^{-3}$	0,613		$1,75 \times 10^0$	$< 0,001$	***
b_2	IV	$-2,45 \times 10^{-3}$	0,429		$1,72 \times 10^{-1}$	0,011	**
b_3	MS*IV	$1,14 \times 10^{-4}$	0,080		$2,18 \times 10^{-2}$	0,052	
b_4	MS ²	$-2,25 \times 10^{-5}$	0,873		$-6,95 \times 10^{-2}$	0,020	*
b_5	IV ²	$1,74 \times 10^{-5}$	0,253		$-2,60 \times 10^{-3}$	0,295	
R²		0,55			0,96		
adj. R²		0,17			0,93		
RMSE		0,01 mΩ			2,30 %		

Konturdiagramm des relativen Innenwiderstands nach 1000 Zyklen (siehe Abbildung 5.7) zeigen starke Ähnlichkeiten zum Modell des absoluten Maximaldrucks. Der höchste Anstieg des Innenwiderstands ist für eine hohe Modulsteifigkeit und einen hohen initialen Verspanndruck zu erwarten. Dies korreliert sowohl mit dem höchsten Maximaldruck als auch mit dem stärksten Kapazitätsverlust. Das Optimum liegt im Konturdiagramm ebenfalls in der oberen linken Ecke, d. h. bei einer minimalen Modulsteifigkeit, aber gleichzeitig hohem initialen Verspanndruck. Laut den Modellen für den maximalen Druck und den SoH, ist dort der geringste Maximaldruck und der niedrigste Kapazitätsverlust zu erwarten.

Ein stärkerer Anstieg des Innenwiderstand von Zellen bei einem höheren initialen Verspanndruck und einer hohen Modulsteifigkeit wurde auch von CANNARELLA [208] festgestellt. Bei hohem Druck ist dieser Effekt teilweise reversibel, d. h. bei einer Entlastung der Zellen kommt es zu einer signifikanten Verbesserung des Innenwiderstands, da die internen Deformationen der Zellkomponenten teilweise elastisch sind [208]. Im Gegensatz dazu konnte HOLLAND [210] keinen Effekt der initialen Verspannung auf den Anstieg des Innenwiderstands feststellen, wobei der erreichte Maximaldruck unter 0,8 MPa lag. In diesem Druckbereich konnten auch in dieser Alterungsstudie nur geringe Effekte beobachtet werden.

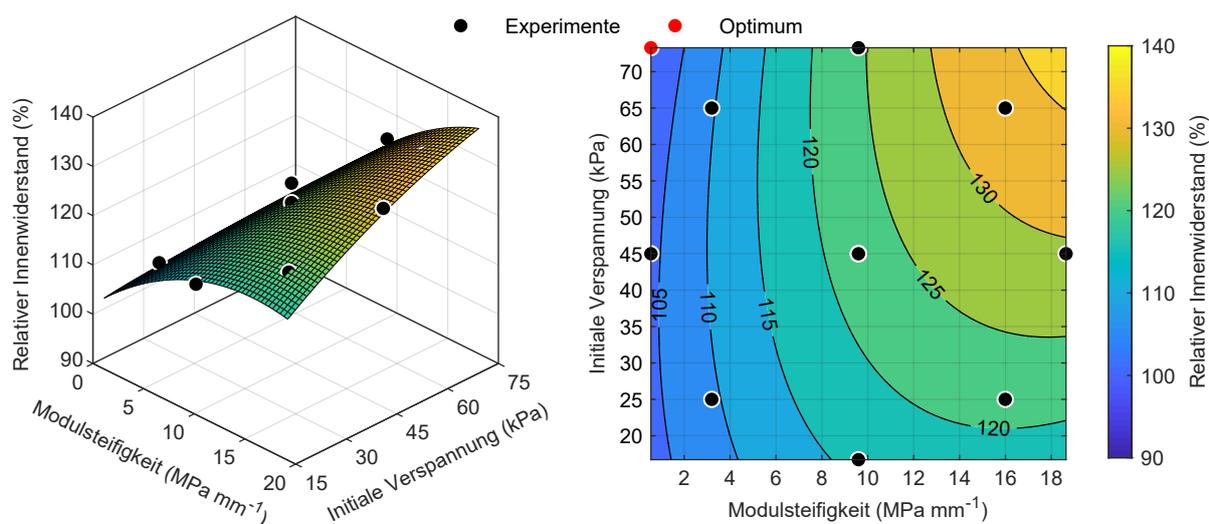


Abb. 5.7: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des relativen EoT-Innenwiderstands von Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].

5.3.3 Korrelationsanalyse von Druck und SoH, Innenwiderstand sowie Energiedichte

Die statistische Auswertung der Alterungsstudie ergab, dass sich die Unterschiede in Maximaldruck, Kapazitätsverlust und Innenwiderstand mit hoher Übereinstimmung durch die Variation der beiden Faktoren der Modulverspannung beschreiben lassen. Modulsteifigkeit und initiale Verspannung beeinflussen jedoch nur den Druck, der sich im simulierten Modul einstellt. Folglich muss die Alterung von der physikalischen Größe Druck abhängen. Um diese Kopplung zu untersuchen, wird im Folgenden eine Korrelationsanalyse durchgeführt (vgl. Tabelle 5.7).

Tab. 5.7: Pearson-Korrelationskoeffizienten von Maximaldruck und SoH, relativem Innenwiderstand, relativem ZDW sowie Energiedichte zu jedem zweiten RPT für Zelltyp A (Graphit/NMC 622) [14].

	Maximaldruck					
	BoL	200 Zyklen	400 Zyklen	600 Zyklen	800 Zyklen	1000 Zyklen
SoH	-	-0,85	-0,93	-0,95	-0,97	-0,98
Innenwiderstand	-	+0,91	+0,97	+0,97	+0,98	+0,98
ZDW	-	-0,75	-0,67	-0,79	-0,59	-0,64
Energiedichte	+0,55	+0,08	-0,70	-0,83	-0,91	-0,93

Bereits nach 200 Zyklen zeigt sich bei Maximaldruck und SoH eine stark negative lineare Korrelation. Über die Alterung nähert sich der Pearson-Korrelationskoeffizient immer weiter dem perfekten Wert von -1 an. Die lineare Korrelation wird zudem ersichtlich, wenn man den SoH der einzelnen Messungen über den entsprechenden Maximaldruck darstellt (vgl. Abbildung 5.8a). Die Steigung der angepassten linearen Funktion verändert sich mit zunehmender Zyklenzahl, da die Zellen, auf die ein höherer Druck wirkt, verstärkt an Kapazität verlieren. Eine beschleunigte Alterung unter Druck ist bereits bekannt aus der Literatur und wird hauptsächlich auf eine Deformation des Separators zurückgeführt [6, 17].

Eine positive lineare Korrelation lässt sich in Bezug auf den relativen Innenwiderstand und den Maximaldruck feststellen, deren Pearson-Korrelationskoeffizient nach Erreichen des EoT-Kriteriums bei $+0,98$ liegt (vgl. Tabelle 5.7). Diese Entwicklung und eine Änderung der Steigung der linearen Funktion über die Alterung sind aus Abbildung 5.8b ersichtlich. Hierbei nimmt der Anstieg des relativen Innenwiderstands mit steigendem Maximaldruck über die Alterung überproportional zu. Diese Korrelation wird in der Literatur mit fortschreitenden Porenverschlüssen bzw. einer reduzierten Porosität des Separators und einem damit zunehmenden ionischen Widerstand begründet [15, 16, 205].

Maximaldruck und relatives ZDW zeigen sowohl nach 200 Zyklen als auch nach 1000 Zyklen nur eine teilweise lineare Korrelation. Diese negative Korrelation wird in Abbildung 5.8c sichtbar. Statt einer linearen Funktion wurde hier eine Potenzfunktion an die Daten angepasst, die sowohl die Abnahme des relativen ZDW als auch das passivierende Verhalten mit zunehmendem Druck besser beschreibt. Das abnehmende Wachstum lässt sich durch die zunehmende Kompression der Zellen unter Druck erklären, die das ZDW teilweise kompensiert. In der Literatur wurde sowohl eine abnehmende reversible als auch irreversible Ausdehnung mit zunehmendem Druck von MÜLLER et al. [17] und CHOI et al. [128] beschrieben. Auf Basis der Daten und der nachfolgenden Post-Mortem-Analyse kann dieses Verhalten jedoch nicht vollständig nachvollzogen werden.

Zuletzt wurde die Korrelation von volumetrischer Energiedichte, als Kombination von SoH und ZDW, und dem Maximaldruck betrachtet (siehe Tabelle 5.7 und Abbildung 5.8d). Während zum BoL noch eine positive lineare Korrelation vorherrscht, wechselt der Korrelationskoeffizient nach Pearson bereits nach 400 Zyklen sein Vorzeichen. Nach Erreichen des EoT-Kriteriums liegt mit einem Pearson-Korrelationskoeffizienten von $-0,93$ eine fast perfekte negative lineare Korrelation vor. Bei der Optimierung eines Moduls hinsichtlich der volumetrischen Energiedichte darf folglich nicht nur der BoL-Zustand betrachtet werden. Bereits nach wenigen hundert Zyklen werden die initialen Energiedichte-Vorteile, die durch die höhere mechanische Kompression der Zellen bedingt sind, durch die schnellere Alterung der Zellen ausgeglichen.

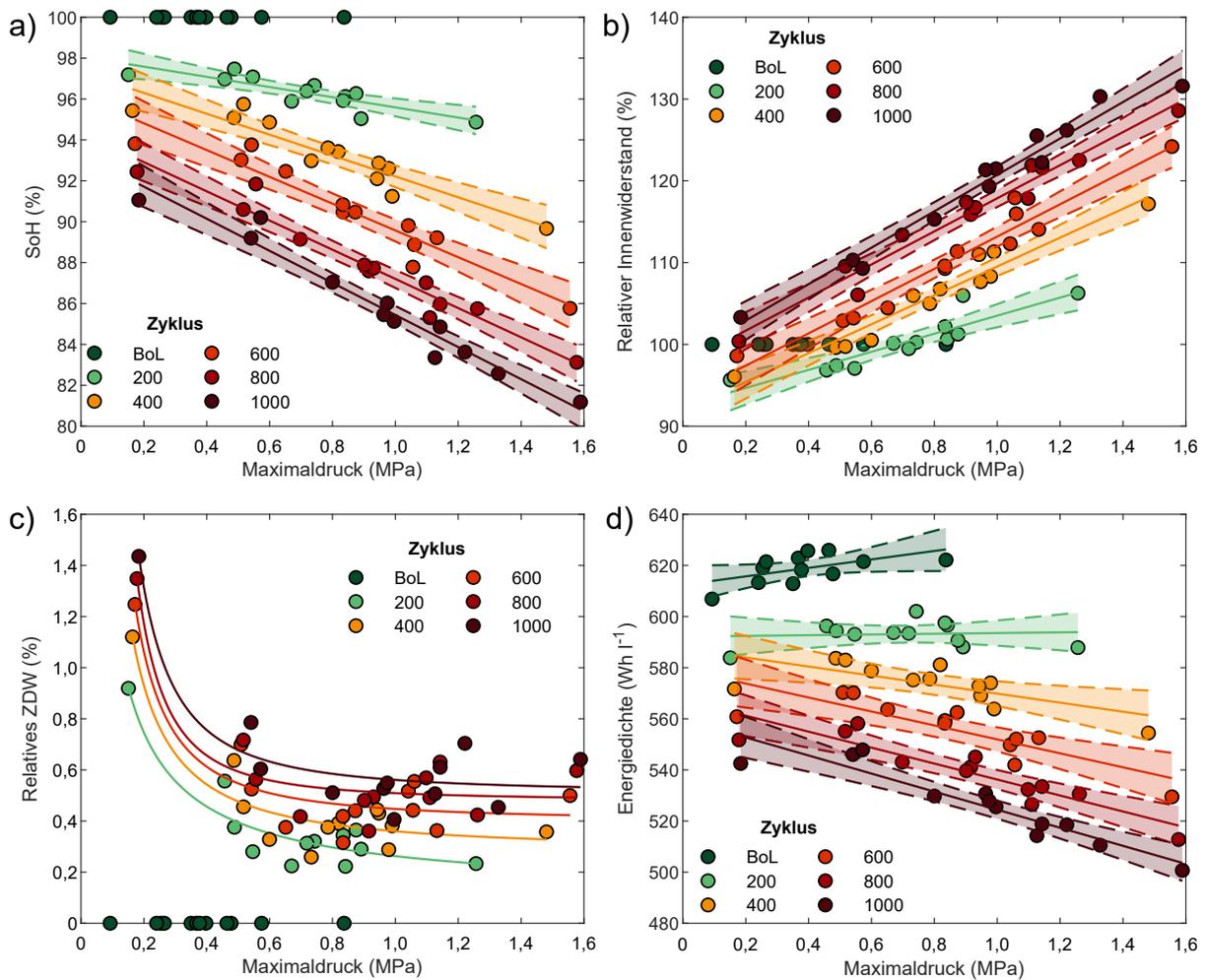


Abb. 5.8: Korrelation von Maximaldruck und a) SoH, b) Innenwiderstand, c) ZDW sowie d) Energiedichte zum BoL und alle 200 Zyklen bis zum EoT für Zelltyp A (Graphit/NMC 622). In a), b) und d) sind die angepasste lineare Funktion und die entsprechenden Konfidenzintervalle eingezeichnet. Zur besseren Lesbarkeit wurden die verwendeten Potenzfunktionen zum ZDW in c) ohne Konfidenzintervalle abgebildet. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].

Die Korrelationsanalyse bestätigt die Vermutung, dass die Kapazitätsabnahme und der Anstieg des Innenwiderstands druckabhängig sind. Rückschlüsse auf die hierfür verantwortlichen Alterungsmechanismen lassen sich anhand der bisherigen Untersuchungsergebnisse jedoch nicht ziehen. Aus diesem Grund wurde eine Post-Mortem-Analyse durchgeführt (vgl. Kapitel 5.3.4).

5.3.4 Post-Mortem-Analyse und elektrochemische Charakterisierung

Im Rahmen der Post-Mortem-Analyse wurden im Anschluss an die Alterungsstudie eine frische Zelle (BoL), Zelle 1 (SoH 89,6%), Zelle 2 (SoH 85,5%) und Zelle 6 (SoH 83,3%) unter Argonatmosphäre geöffnet und weitergehend analysiert (vgl. Kapitel 4.4). Die wichtigsten Kennwerte der Pouch-Zellen, wie z. B. der SoH und der Maximaldruck zum EoT, sowie die Ergebnisse der Post-Mortem-Analyse sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Im Vergleich zur frischen Zelle zeigen die gealterten Zellen mit weniger als 10 ml Zellvolumenänderung keinerlei signifikante Gasbildung (vgl. Tabelle 5.8). Folglich kann eine Gasung als Ursache für das ZDW und die Druckentwicklung ausgeschlossen werden. In diesem Fall wird das entstandene Gas vollständig in die Gastaschen verdrängt. Ein Einfluss auf die Alterungsmechanismen, z. B. durch eine lokale Deaktivierung von Aktivmaterial durch Gasblasen zwischen den Elektrodenlagen und eine Anfälligkeit für Li-Plating um die deaktivierten Bereiche herum, ist somit unwahrscheinlich.

Tab. 5.8: Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Zellen von Zelltyp A (Graphit/NMC 622) und Ergebnisse der Post-Mortem-Analysen [14].

Parameter	BoL-Zelle	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 6
SoH (%)	100	89,6	85,5	83,3
Maximaldruck (MPa)	-	0,54	1,00	1,33
Zellvolumenänderung (ml)	-	9,2	4,1	2,6
Anode				
Flächenkapazität (mAh cm ⁻²)	3,479 ± 0,009	3,512 ± 0,018	3,584 ± 0,051	3,533 ± 0,016
Dicke der Elektrode (µm) ^{a)}	169,5 ± 1,0	174,7 ± 1,6	175,3 ± 0,9	179,4 ± 7,1
Porosität (%)	17,5	16,1	15,6	17,8
Li-Massenanteil (g kg ⁻¹)	5,69 ± 0,10	9,41 ± 0,27	10,71 ± 0,20	10,99 ± 0,20
Kathode				
Flächenkapazität (mAh cm ⁻²)	3,272 ± 0,022	3,079 ± 0,082	3,057 ± 0,037	2,983 ± 0,0271
Dicke der Elektrode (µm) ^{a)}	139,0 ± 1,4	140,5 ± 0,8	139,3 ± 0,8	136,8 ± 0,7
Partikelanzahl ^{b)}	2538	2748	3118	3356
Median der Partikelgröße (µm ²)	0,366	0,341	0,292	0,276
Li-Massenanteil (g kg ⁻¹)	20,18 ± 0,15	-	-	21,55 ± 0,13

^{a)} doppelseitig beschichtet, ^{b)} im Bildausschnitt, ohne abgeschnittene Partikel

Das Zustandsdiagramm der Elektroden kann Aufschluss über die dominanten Alterungseffekte geben, die für den Kapazitätsverlust der Zelle verantwortlich sind. In Abbildung 5.9 sind auf der linken Seite die Zustandsdiagramme der untersuchten Zellen, bestehend aus den gemessenen Verläufen der Vollzellspannungen und den beiden Halbzellpotentialen aus den drei Vollzellmessungen der entnommenen Elektroden dargestellt. Die drei BoL-Messungen weisen eine hohe Reproduzierbarkeit und nur geringe Abweichungen bzgl. Kapazität und Potentialverlauf auf (vgl. Abbildung 5.9a). Anhand der Halbzellpotentiale wird ersichtlich, dass die untere Spannungsgrenze zum BoL hauptsächlich aufgrund des steilen Anstiegs des Anodenpotentials erreicht wird, da die Anode stark delithiiert wird. Die entsprechenden Messungen der gealterten Zellen sind von oben nach unten mit zunehmendem Kapazitätsverlust und steigendem Maximaldruck in Abbildung 5.9c, e und g bzw. für Zelle 1, 2 und 6 dargestellt. Im direkten Vergleich werden mehrere Trends mit abnehmendem SoH und steigendem Druck ersichtlich. Die Entladekapazitäten und die Halbzellpotentiale der drei Einzelmessungen weichen immer stärker voneinander ab. Außerdem wird mit zunehmendem Kapazitätsverlust ersichtlich, dass die Anoden nicht mehr vollständig entladen werden, sondern die untere Entladespannung immer häufiger durch das stark fallende Kathodenpotential limitiert wird. Die Ursache für diese Trends könnte eine Verschiebung des Balancings zwischen Anode und Kathode durch Lithiumverluste bzw. ein Aktivmaterialverlust der Kathode sein, der lokal stärker ausgeprägt ist.

In den differentiellen Spannungskurven aus den BoL-Experimentalzellmessungen (vgl. Abbildung 5.9b) sind die beiden Peaks des Graphits sowohl in der Spannungskurve der Vollzelle als auch der Anode sichtbar, die auf die Phasenumwandlungen des Graphits bei der Lithierung zurückgehen [271, 272]. Die differentielle Potentialkurve von NMC 622 weist keine ausgeprägten Maxima auf, sondern ist lediglich durch zwei Bereiche gekennzeichnet, in denen die Kurve stark ansteigt. Der erste Bereich liegt im Bereich von etwa 40 % bis 64 % SoC und der zweite Anstieg nach dem zweiten Peak des Graphits bei etwa 75 % bis 90 % SoC (vgl. Kapitel 4.3). Anhand dieser Merkmale sind mehrere Trends in den differentiellen Spannungskurven von Zelle 1, 2 und 6 zu erkennen (vgl. Abbildung 5.9d, f und h). Die Reihenfolge der differentiellen Spannungskurven entspricht hierbei den Zustandsdiagrammen auf der linken Seite. Bei allen Zellen sind zu Beginn der Alterung die beiden charakteristischen Peaks des Graphits deutlich zu erkennen. Mit zunehmender Zyklenzahl verschwinden die Maxima, was die Quantifizierung des Anoden-Aktivmaterialverlustes und des Lithiumverlustes verhindert. Ursache hierfür ist eine inhomogene Lithiumverteilung oder inhomogene Alterung der Anode. Darüber hinaus sind deutliche Veränderungen der charakteristischen Merkmale der NMC-Kathode zu erkennen. Bei Zelle 1 verschiebt sich der erste ansteigende Bereich

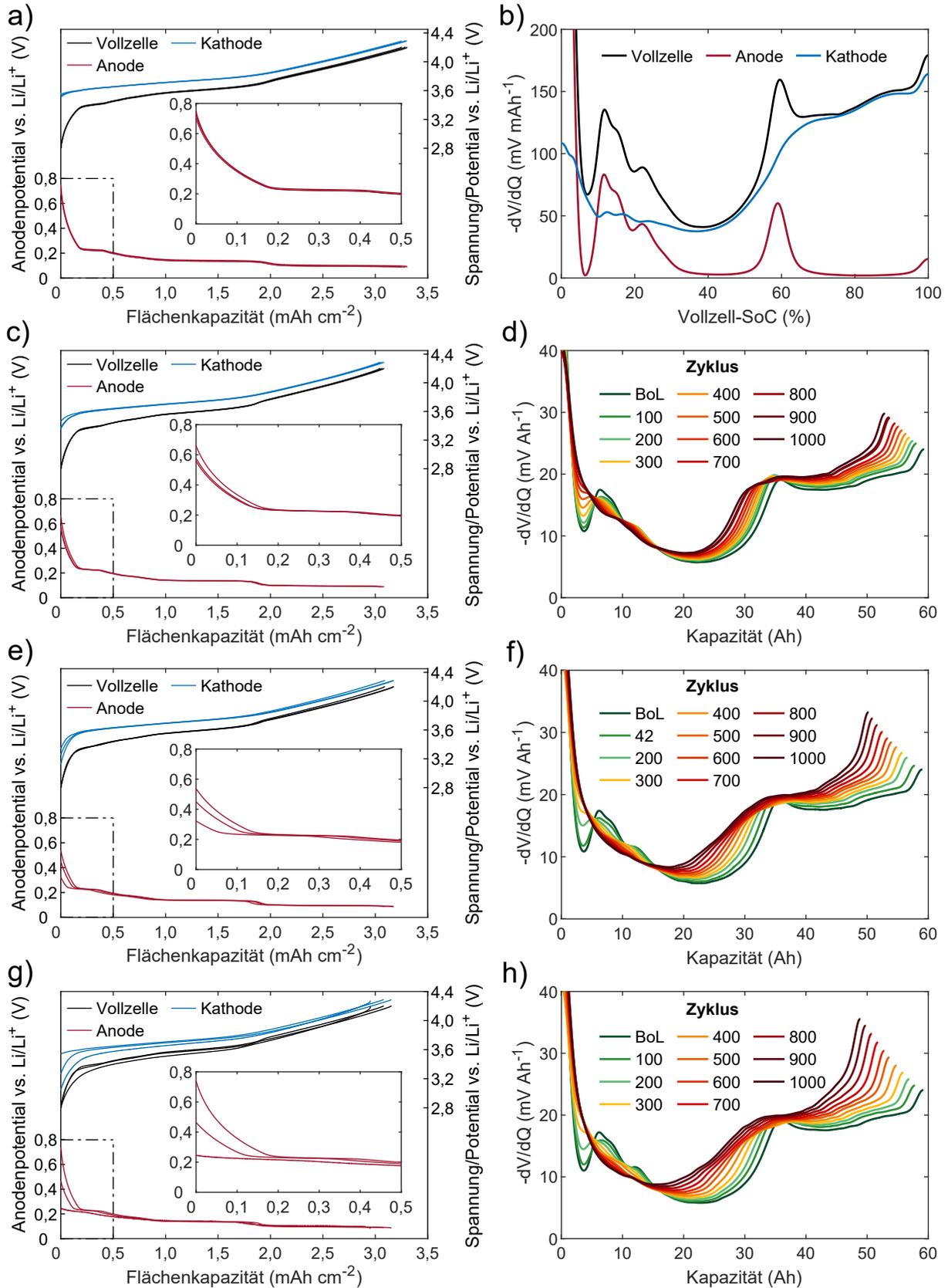


Abb. 5.9: Zellspannungen, Anoden- und Kathodenpotentiale aus Experimentalzellmessungen ($I=C/20$) der Elektroden a) einer frischen Zelle (SoH 100%), c) Zelle 1 (SoH 89,6%), e) Zelle 2 (SoH 85,5%) und g) Zelle 6 (SoH 83,3%). Differentielle Spannungs- und Potentialkurven b) der Elektroden der frischen Zelle und die differentiellen Spannungskurven der Pouch-Zellen über die Alterung von d) Zelle 1, f) Zelle 2 und h) Zelle 6 ($I=C/10$) von Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung angepasst nach [14].

weitestgehend parallel nach links zu geringeren Kapazitäten. Zeitgleich wird der zweite Anstieg über die Alterung steiler (vgl. Abbildung 5.9d). Dies zeigt eine stärkere und schnellere Delithiierung der Kathode, was wiederum auf einen Aktivmaterialverlust der Kathode und eine Veränderung des Balancings von Kathode und Anode hindeutet. Bei höherem Druck verändert sich auch der erste Anstieg der differentiellen Spannungskurven (vgl. Abbildung 5.9f und h). Während sich dieser Bereich bei den Zellen 2 und 6 zu geringeren Kapazitäten verschiebt, flacht die Kurve zusätzlich mit steigendem Druck ab. Auch der zweite Anstieg im höheren SoC-Bereich verläuft über die Alterung und mit steigendem Druck steiler.

Sowohl die Zustandsdiagramme der Experimental-Vollzellen als auch die Verläufe der differentiellen Spannungskurven der Pouch-Zellen über die Alterung weisen auf einen Kathoden-Aktivmaterialverlust hin, der mit steigendem Maximaldruck stärker und inhomogener wird. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden die Halbzellkapazitäten von Anode und Kathode bestimmt (siehe Tabelle 5.8 und Abbildung 5.10a). Während die Kapazitäten der gealterten Anoden um 1 % bis 3 % höher sind als zum BoL, weisen die Kathoden einen Kapazitätsverlust von 5,9 % bis 8,8 % auf. Da die Halbzellen in einem festgelegten Spannungsfenster gegen Lithium zyklisiert wurden, geht die Abnahme der Kapazität auf einen Aktivmaterialverlust zurück. Im Falle der Kathode korreliert der Aktivmaterialverlust mit dem steigenden Maximaldruck, dem die Zellen ausgesetzt waren bzw. auch mit dem Kapazitätsverlust der Pouch-Zellen und bestätigt die Hypothese eines druckabhängigen Kathoden-Aktivmaterialverlustes.

Eine Zunahme der Anodenkapazität wurde für moderne Li-Ionen Zellen auch in anderen Alterungsstudien festgestellt [274]. Eine Begründung hierfür könnte eine schlechte elektrische Kontaktierung einzelner Partikel der frischen Anode sein, die sich aufgrund von strukturellen Veränderungen über die Alterung [274] oder durch die Druckbelastung der Zelle verbessert. In der Literatur werden zahlreiche Alterungsmechanismen, wie z. B. die mechanische Degradation aufgrund von anisotroper Ausdehnung, eine Rissbildung bis hin zu Partikelbrüchen und die chemische Degradation der Oberflächenschicht, bei nickelreichen NMC-Kathoden diskutiert (vgl. Kapitel 3.3). FUCHS et al. [257] stellten außerdem mechanisch induzierte Partikelbrüche von NCA bei Zellen fest, die unter hohem Druck zyklisiert wurden.

Im Vergleich zur BoL-Anode zeigen die gealterten Anoden ein Dickenwachstum von 3,0 % bis 5,9 %, wobei das Wachstum der Anoden von Zelle 1 und 2 homogener ist als bei Zelle 6 (vgl. Abbildung 5.10b und Tabelle 5.8). Die einzelnen Messwerte an den sechs Messstellen sind im Anhang in Tabelle A.5 dargestellt. Das höhere mittlere Wachstum der Anode von Zelle 6 liegt vor allem an zwei benachbarten Messpunkten, die um bis zu 15 % dicker sind als die BoL-Anode. Insgesamt liegen die gemessenen Werte im unteren Bereich der aus der Literatur für gealterte Anoden bekannten Werte von 4,5 % bis 14,3 % [153, 203, 206]. Ein direkter Vergleich ist jedoch nur schwer möglich, da das Wachstum von den Alterungsbedingungen, wie z. B. Temperatur, Stromraten und SoH, und dem Elektrodendesign abhängt. Die Ergebnisse legen den Schluss nah, dass die gealterten Anoden größtenteils das gleiche Wachstum aufweisen. Lokal höhere Schichtdicken, die z. B. auf noch lithiierte Bereiche der Anode oder auf Ablagerungen von metallischem Lithium zurückgehen könnten, sind nur bei hohem Druck feststellbar.

Die Dickenänderung der Kathode verhält sich deutlich differenzierter (vgl. Abbildung 5.10b). Die untersuchte Kathodenlage von Zelle 1 wächst leicht um 1,1 % im Vergleich zur BoL-Kathode. Die Kathode von Zelle 2 zeigt keine signifikante Veränderung der Dicke. Bei der am stärksten gealterten Kathode ist eine Dickenabnahme von 1,6 % zu beobachten. Während bei gealterten NMC/LCO Blend-Kathoden in der Literatur keine Dickenänderungen festgestellt werden konnten [153, 204], wurde für NMC 111 und NMC 622 ein irreversibles Wachstum von 2,2 % bis 9 % über die Alterung beobachtet [206, 223]. Eine Erklärung für die Unterschiede könnte ein leichtes Wachstum der Kathode sein, das bei hohem Druck durch eine irreversible Verformung der Kathode, d. h. der Kathodenpartikel oder des porösen Netzwerks der Elektrode, kompensiert wird. Aus diesem Grund wurden REM-Aufnahmen im Querschnitt angefertigt, aus denen morphologische Veränderungen der Elektroden ersichtlich werden können.

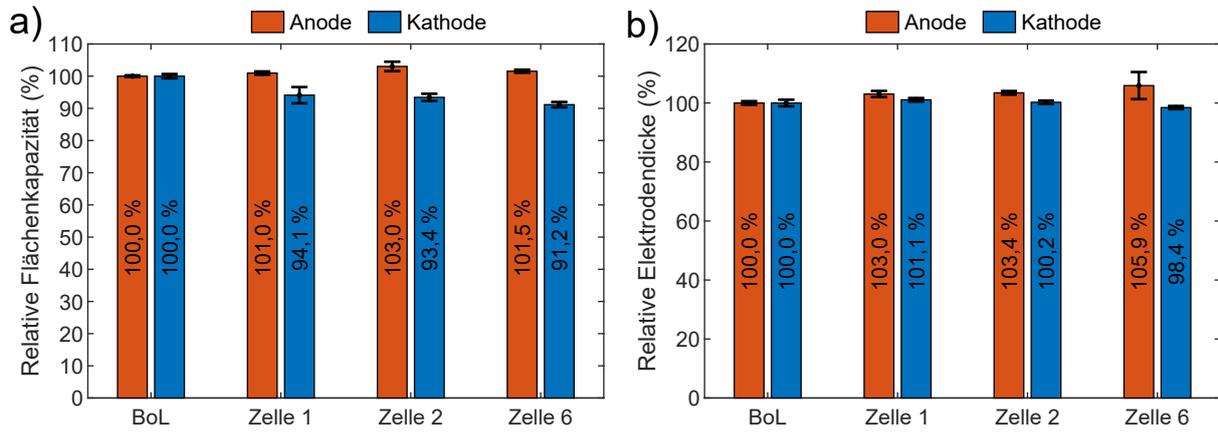


Abb. 5.10: Relative a) Entladekapazitäten von Anode und Kathode, b) Dicke der doppelseitig beschichteten Elektroden einer frischen Zelle (BoL), Zelle 1 (SoH 89,6 %), Zelle 2 (SoH 85,5 %) und Zelle 6 (SoH 83,3 %) von Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].

Die REM-Aufnahmen der Querschnitte von Kathode und Anode sind in Abbildung 5.11 in der linken und mittleren Spalte abgebildet, von oben nach unten sortiert nach absteigendem SoH der Pouch-Zellen bzw. steigendem Druck. Mit steigendem Druck und abnehmendem SoH steigt die Anzahl der segmentierten Aktivmaterialpartikel an (siehe Tabelle 5.8). Zudem nimmt der Median der Partikelgröße signifikant ab. Diese Veränderungen deuten im Zusammenhang mit dem zunehmenden Aktivmaterialverlust auf eine mechanische Degradation der Kathode hin. Insbesondere die großen NMC-Partikel weisen deutliche Rissbildungen auf, die zu Partikelbrüchen und zu einer Pulverisierung des Aktivmaterials mit steigendem Druck geführt haben. Eine mögliche chemische Degradation der Kathode lässt sich anhand der REM-Aufnahmen nicht beurteilen, jedoch ist eine Elektrolytzersetzung und Bildung einer CEI an der frischen Aktivmaterialoberfläche wahrscheinlich. Zur Beurteilung eines möglichen Lithiumverlustes der Kathode wurden jeweils fünf Proben von Zelle 4 und der frischen Zelle vollständig delithiiert und anschließend mithilfe von ICP-OES analysiert. Die gealterten Kathoden weisen einen deutlich höheren Lithiumgehalt ($(21,55 \pm 0,13) \text{ g kg}^{-1}$) im Vergleich zur frischen Kathode ($(20,18 \pm 0,15) \text{ g kg}^{-1}$) auf. Der höhere Massenanteil des Lithiums deutet neben einer möglichen CEI-Bildung auf lithiierte Partikeln hin, die elektrisch dekontaktiert wurden. Das in den dekontaktierten Partikeln eingeschlossene Lithium steht nicht mehr für die Zellreaktion zur Verfügung.

Die gealterten Anoden zeigen kaum morphologische Veränderungen (vgl. Abbildung 5.11, Mitte) im Vergleich zur BoL-Anode. Aufgrund der hohen Abweichungen zwischen den ermittelten Porositäten der oberen und unteren Beschichtung von 2,9 % bei der BoL-Anode, sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Zellen wohl zufällig. Die Ursache könnte eine produktionsbedingte Streuung der Zellparameter oder eine Limitierung des Analyseverfahrens sein. Die Rissbildung, die in Abbildung 5.11k parallel zum Ableiter sichtbar ist, entstand bei der Probenpräparation und hatte keinen Einfluss auf die Berechnung der Porosität. Die REM-Aufnahmen der entsprechenden Anoden von oben (vgl. Abbildung 5.11, rechts) zeigen zunehmend Ablagerungen an der Oberfläche. Hierbei könnte es sich um Reaktionsprodukte der Elektrolytzersetzung oder um abgeschiedenes metallisches Lithium handeln. Im Falle von Zelle 6 sind diese Ablagerungen jedoch nicht homogen verteilt; stellenweise sind deutlich größere oder geringere Mengen festzustellen (vgl. Abbildung A.2a und b). Die Ergebnisse der ICP-OES-Messungen der Anoden (vgl. Tabelle 5.8) zeigen einen höheren Li-Massenanteil der gealterten Anoden im Vergleich zur BoL-Anode. Dies deutet auf das Vorhandensein von lithiumreichen Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und damit auf einen Lithiumverlust durch SEI-Wachstum hin.

Die am stärksten gealterte Zelle 4 (SoH 81,2 %) wurde erneut zyklisiert, vollständig geladen, umgehend in ein Trockeneis-Bad gelegt und nach kurzer Zeit an Luft geöffnet, um die Homogenität der anoden-

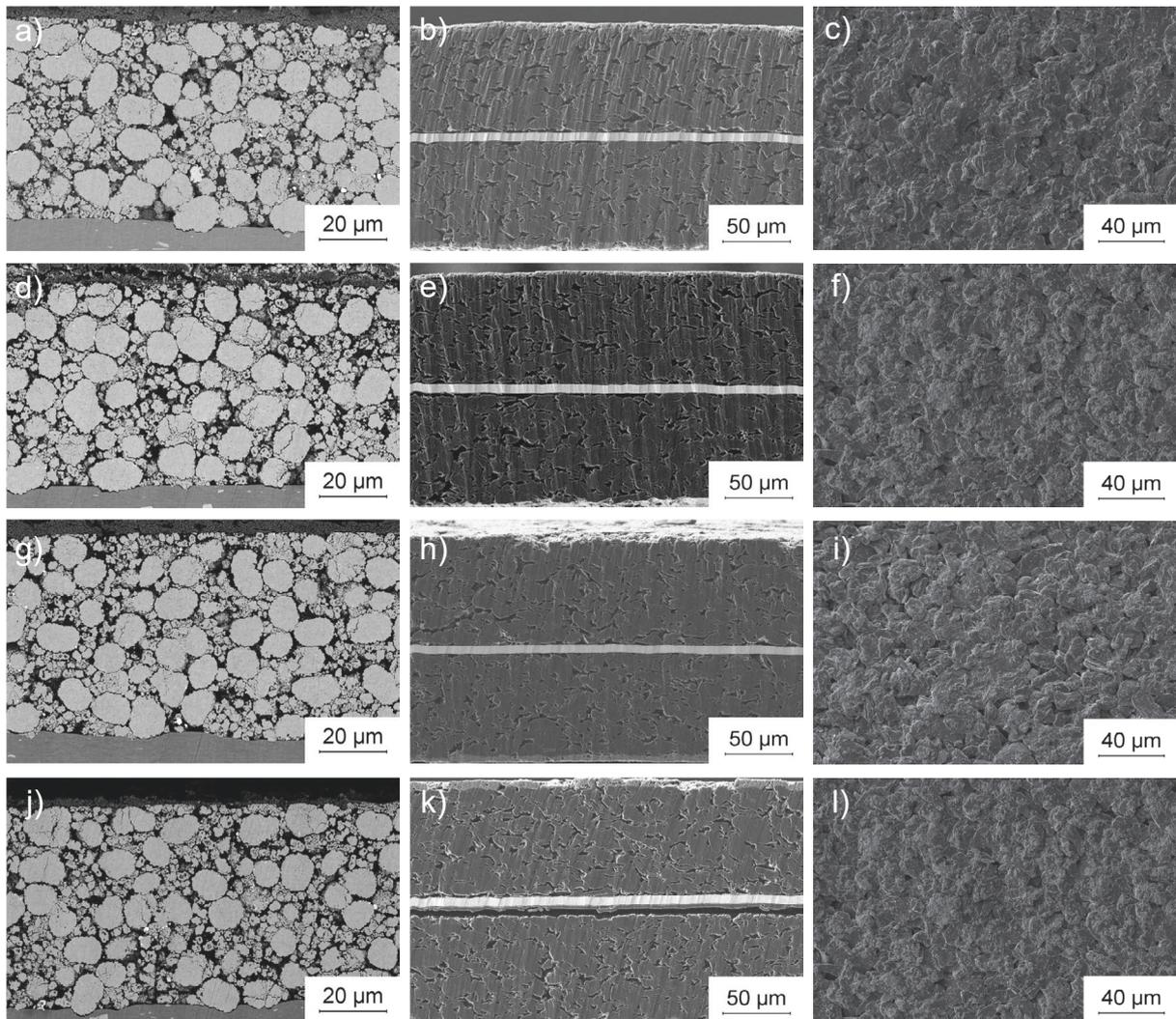


Abb. 5.11: REM-Aufnahmen des Querschnitts von Kathode (links), Anode (Mitte) und der Anode von oben (rechts) einer a-c) frischen Zelle (SoH 100 %) und d-f) Zelle 1 (SoH 89,6%), g-i) Zelle 2 (SoH 85,5 %) bzw. j-l) Zelle 6 (SoH 83,3 %) nach jeweils 1000 Zyklen für Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].

seitigen Lithiumverteilung beurteilen zu können. Abbildung 5.12 zeigt ein Foto der vollgeladenen Anode von Zelle 4. Bei der weißen Schicht auf der Oberfläche handelt es sich um eine dünne Eisschicht, die sich auf der stark gekühlten Anode gebildet hat. Zudem sind bräunliche Oberflächenfilme entlang der oberen und unteren Kante des Elektrodenstacks sichtbar, die sich auf der Oberfläche des vollgeladenen Graphits abgelagert haben. Ein vorsichtiges Entfernen der obersten Schicht offenbarte eine darunterliegende goldene Graphitschicht. Nach kurzer Zeit an Umgebungsluft erwärmten sich die Ablagerungen stark und die dünne Eisschicht begann zu schmelzen. Dies deutet auf eine lithiumreiche Schicht hin, die mit der Umgebungsluft reagiert. Vermutlich handelt es sich hierbei um abgeschiedenes metallisches Lithium. Außerdem sind die Randbereiche der Anode inhomogen lithiiert, was sich in den unterschiedlichen Färbungen des Graphits äußert. Beide Phänomene sind bereits aus der Literatur für druckbelastete Pouch-Zellen bekannt. Als Begründung wurde hierbei eine durch die Kompression des Separators hervorgerufene Beeinträchtigung des Ionentransports angeführt [6, 10, 208]. Die Homogenität der Druckbelastung in den Zellpressen wurde für diesen Zelltyp im Rahmen einer Publikation [13] bei einer konstanten Kraft von 45 kN untersucht (vgl. Abbildung A.3). Hierbei sind vor allem die Druckspitzen an den Klebestreifen des Elektrodenstacks auffällig, die sich in den Ecken und der Mitte des Zellstacks befinden. Ein Einfluss die-

ser Druckinhomogenität auf die inhomogene Lithiierung an den Ecken und das Auftreten des Li-Platings lässt sich nicht ausschließen. Beim direkten Vergleich der differentiellen Spannungskurven unter hohem Druck (siehe z. B. Abbildung 5.9h) und unter niedrigem Druck, z. B. von Zelle 5 (vgl. Abbildung A.4) wird ersichtlich, dass auch die Inhomogenität der Alterung druckabhängig ist. Neben einem inhomogenen Kathoden-Aktivmaterialverlust und dem beobachteten Li-Plating, könnte auch eine druckabhängige inhomogene Lithiierung, z. B. an den Ecken der Elektrode, hierfür verantwortlich sein.



Abb. 5.12: Tiefgefrorene Anode der vollständig geladenen Zelle 4 (SoH 81,2%) von Zelltyp A (Graphit/NMC 622) mit inhomogener Lithiumverteilung und Ablagerungen parallel zur langen Kante des Elektrodenstacks. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der Post-Mortem-Analyse und der elektrochemischen Charakterisierung drei verstärkte Alterungsmechanismen, die abhängig vom Druck bei Zelltyp A auftreten. Der erste und dominante Alterungsmechanismus ist hierbei der Kathoden-Aktivmaterialverlust, der die Kapazität der Zelle stark limitiert. Eine Beurteilung der morphologischen Veränderungen der Kathode zeigt eine zunehmende Anzahl an Partikelbrüchen und eine Pulverisierung des Aktivmaterials mit steigendem Druck. Der höhere Lithiumgehalt der gealterten Kathoden offenbart außerdem einen Lithiumverlust, der durch die Dekontaktierung von lithiierten Partikeln und die Bildung einer CEI ausgelöst wird. Aus der DVA wird außerdem eine zunehmende Inhomogenität ersichtlich, die durch eine inhomogene Alterung oder Lithiumverteilung bedingt sein kann. Die vollständig geladene Zelle zeigt außerdem Bereiche, die wahrscheinlich Ablagerungen metallischen Lithiums darstellen. Zudem wurde bei sehr hohem Druck eine inhomogene Lithiierung der Anode festgestellt. Aufgrund des lokalen Auftretens an den Ecken der Elektrode und der verstärkten inhomogenen Alterung mit steigendem Druck ist dieser Effekt wahrscheinlich druckabhängig.

5.3.5 Alterungsmodellierung

Im Rahmen der Post-Mortem-Analyse wurden Partikelbrüche als dominanter Alterungsmechanismus und Kathoden-Aktivmaterialverlust als der die Kapazität limitierende Alterungseffekt identifiziert. Eine übliche Methode, die Rissbildung bzw. das mechanische Versagen durch eine zyklische mechanische Belastung zu modellieren, ist die Modellierung der Materialermüdung anhand einer Wöhler-Kurve. Die Grundannahme hierbei ist, dass ein Bauteil nur einer gewissen Anzahl an Schwingspielen einer zyklischen mechanischen Belastung standhalten kann, bis es zu einem Bauteilversagen kommt. Diese maximale Zyklenzahl ist u. a. abhängig vom Material sowie der Art und der Amplitude der Belastung. LARESGOITI et al. [152] verwendeten einen Wöhler-Ansatz, um das zyklische SEI-Wachstum zu modellieren, das durch ein wiederholtes Aufbrechen der SEI ausgelöst wird. Der folgende Modellierungsansatz basiert auf LARESGOITI et al. [152] und wurde an die vorliegende Belastung angepasst, um die Rissbildung der NMC-Partikel und den daraus resultierenden Kapazitätsverlust zu modellieren.

Die maximale Schwingspiel- oder Zyklenzahl bis zum Materialversagen (N_{max}) hängt nach der empirischen Basquin-Gleichung (Gleichung 5.13) von der Amplitude der Belastung (hier der Druckbelastung σ_{ampl}), der statischen Streckgrenze R_e und der Steigung der Wöhlerkurve (m) ab. Sowohl die statische Streckgrenz-

ze als auch die Steigung der Wöhlerkurve werden als materialspezifisch angenommen und üblicherweise experimentell bestimmt [152, 284, 285].

$$N_{max} = \left(\frac{R_e}{\sigma_{ampl}} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (5.13)$$

Die Belastungsamplitude berechnet sich aus dem maximalen und minimalen Druck (σ_{max} und σ_{min}) nach Gleichung 5.14.

$$\sigma_{ampl} = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2} \quad (5.14)$$

Nach der Palmgren-Miner Regel [241, 286] lässt sich die Gesamtschädigung (D) aus der linearen Akkumulation von k unabhängigen Lastspielen mit einer Teillastspielzahl n_i berechnen (siehe Gleichung 5.15).

$$D = \sum_{i=1}^k \frac{n_i \sigma_{ampl,i}}{N_{max,i}} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\sigma_{ampl,i}}{R_e} \right)^{\frac{1}{m}} n_i \sigma_{ampl,i} \quad (5.15)$$

LARESGOITI et al. [152] nahmen eine gleichbleibende Belastungsamplitude über die Alterung an und vereinfachten Gleichung 5.15 weiter. Auf Basis der im Rahmen dieser Alterungsstudie beobachteten Druckentwicklung kann diese Vereinfachung nicht getroffen werden. Jedoch kann Gleichung 5.15 vereinfacht werden, da jeder Lastzyklus nur ein einziges Mal auftritt ($n_i = 1$). Die Schädigung abhängig vom Zyklus ergibt sich nach Gleichung 5.16.

$$D(k) = R_e \sum_{i=1}^k \sigma_{ampl,i}^{\frac{1+m}{m}} \quad (5.16)$$

Unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Schädigung und Kapazitätsverlust bzw. SoH wird das folgende Alterungsmodell (mit dem Linearitätsfaktor d) vorgeschlagen und unter Einbezug der Parameter e und f in Gleichung 5.17 weiter vereinfacht.

$$SoH(k) = 100\% - d R_e \sum_{i=1}^k \sigma_{ampl,i}^{\frac{1+m}{m}} = 100\% - e \sum_{i=1}^k \sigma_{ampl,i}^f \quad (5.17)$$

Eine gleichzeitige Anpassung der beiden materialspezifischen Koeffizienten e und f an die Alterungsdaten mithilfe der lsqcurvefit-Funktion in MATLAB ergibt ein Optimum für $e = 0,0276$ und $f = 0,5954$. Die Ergebnisse der Zelltests, das entsprechende angepasste Alterungsmodell sowie die zugehörigen Werte für R^2 und RMSE sind Abbildung 5.13 zu entnehmen. Hierbei zeigt sich eine hohe Modellgüte und ein geringer Modellfehler für alle Zellen mit Ausnahme von Zelle 5. Die Druckentwicklung von Zelle 5 war mit maximal 0,2MPa die Geringste in der Alterungsstudie und damit wahrscheinlich nicht hoch genug, um signifikante Partikelbrüche zu verursachen. Dies wird auch im Verlauf der differentiellen Spannungskurven dieser Zelle klar (vgl. Abbildung A.4). Im Gegensatz zu den bisher untersuchten differentiellen Spannungskurven zeigt Zelle 5 keine Anzeichen eines Kathoden-Aktivmaterialverlustes oder einer inhomogenen Alterung. Als limitierender Alterungseffekt lässt sich ein kontinuierlicher Lithiumverlust erkennen, der vermutlich durch zyklisches SEI-Wachstum ausgelöst wurde. Dies zeigt eine wichtige Limitierung des Alterungsmodells, das mit der druckabhängigen Entstehung von Partikelbrüchen des Kathoden-Aktivmaterials nur einen einzigen Alterungsmechanismus betrachtet. Als Auslöser des Zelldickenwachstums und des Wachstums der Anode wurden in der Literatur neben mechanischen Effekten vor allem das SEI-Wachstum und Li-Plating genannt, die zu einem Lithiumverlust führen (vgl. Kapitel 3.5). Um das vorgestellte Alterungsmodell im Rahmen einer umfassenden Lebensdauermodellierung zu verwenden, muss das mechanische

Alterungsmodell mit einem allgemeinen Alterungsmodell gekoppelt werden, das weitere Faktoren, wie z. B. Temperatur und Stromraten, miteinbezieht. Zudem kann das Modell nur die Alterung aufgrund einer Druckbelastung beschreiben, jedoch nicht vorhersagen. Um dies zu verwirklichen, ist eine Kopplung des Modells mit einem Vorhersagemodell notwendig, das z. B. mithilfe von konstanten Wachstumsraten [10, 127] und mechanischer Ersatzmodelle [7, 127, 129, 281] eine Kraftentwicklung vorhersagen kann.

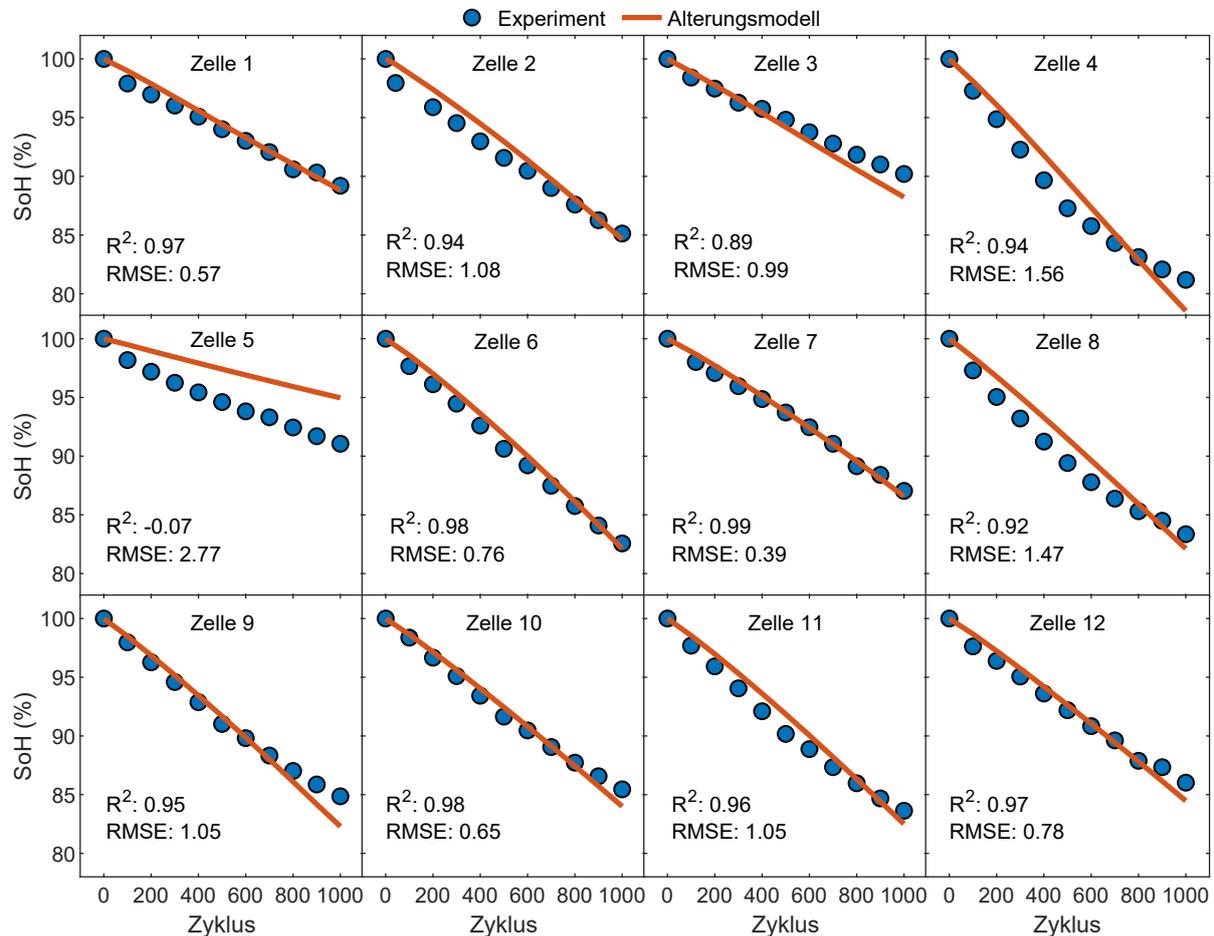


Abb. 5.13: Ergebnisse des Alterungsmodells für die Alterungsstudie von Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].

5.3.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In dieser Alterungsstudie wurden die Effekte und Wechselwirkungen von Modulsteifigkeit und initialer Verspannung als wesentliche Faktoren des Moduldesigns auf die Alterung, Druckentwicklung und das ZDW von gestackten Graphit/NMC 622 Zellen untersucht. Die Versuche wurden in aktiv geregelten Zellpressen durchgeführt, was die Abbildung eines initialen Verspannungsprozesses und die Regelung der Modulsteifigkeit über 1000 Zyklen bei zeitsynchroner Aufzeichnung von Kraft und Zelldicke ermöglichte (vgl. Kapitel 4.2).

Die statistische Auswertung der Ergebnisse des Versuchsplans zeigt statistisch signifikante Haupt- und Wechselwirkungseffekte sowie quadratische Effekte der beiden Faktoren auf Maximaldruck, SoH und Innenwiderstand. Der höchste Maximaldruck, der stärkste Kapazitätsverlust und der höchste Innenwiderstand werden nach 1000 Zyklen bei hoher Modulsteifigkeit und gleichzeitig hohem initialen Verspanndruck erreicht. Die Korrelationsanalyse bestätigt eine starke lineare Korrelation von Maximaldruck und SoH, Innenwiderstand sowie Energiedichte (vgl. Kapitel 5.3.2).

Die elektrochemische Charakterisierung und Post-Mortem-Analyse offenbaren einen mit steigendem Druck zunehmenden Kathoden-Aktivmaterialverlust und eine zunehmend inhomogene Alterung. Die Kathoden-Querschnitte bestätigen zudem morphologische Veränderungen der Aktivmaterialpartikel, die verstärkte Rissbildungen bis hin zu einer Pulverisierung des Aktivmaterials aufweisen. Die gealterte Kathode weist im Vergleich zur BoL-Kathode einen erhöhten Lithiumanteil auf, der entweder auf eine elektrische Dekontaktierung lithierter Partikel oder auf die Bildung einer CEI zurückgeht. Die am stärksten gealterte Zelle offenbart im vollgeladenen Zustand eine inhomogene Lithiumverteilung an den Rändern bzw. Ecken der Anode und Li-Plating parallel zur langen Kante der Elektrode, wahrscheinlich aufgrund einer inhomogenen Druckverteilung durch die Klebestreifen des Elektrodenstacks (vgl. Kapitel 5.3.4).

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein druckabhängiges semi-empirisches Alterungsmodell entwickelt, das auf einer Materialermüdung nach Wöhler und einer linearen Schadensakkumulation nach Palmgren-Miner basiert. Mithilfe dieses Alterungsmodells lässt sich der Einfluss der zyklischen Druckbelastung auf die Rissbildung der Kathoden-Aktivmaterialpartikel und den Kapazitätsverlust mit guter Übereinstimmung beschreiben (vgl. Kapitel 5.3.5). Das Modell bietet somit wichtige Anhaltspunkte für die lebensdaueroptimierte Gestaltung von Modulen und Zellgehäusen bei Hardcase-Zellen. Zur Lebensdauermodellierung muss das mechanische Alterungsmodell jedoch mit einem allgemeinen Alterungsmodell gekoppelt werden, das weitere Faktoren, wie z. B. Temperatur oder DoD, miteinbezieht. Eine Vorhersage der druckabhängigen Alterung ist nur möglich, wenn das Alterungsmodell mit einem Vorhersagemodell für die Kraftentwicklung gekoppelt wird.

Das mechanische Moduldesign ist ein wichtiger Einflussfaktor zur Optimierung der volumetrischen Energiedichte auf Modulebene. Die optimale Energiedichte wird zu Beginn der Lebensdauer bei einer hohen Modulsteifigkeit und hohem initialen Verspanndruck erreicht, da die Ausdehnung durch den hohen Druck begrenzt wird, der sich im Modul einstellt (siehe Abbildung 5.14).

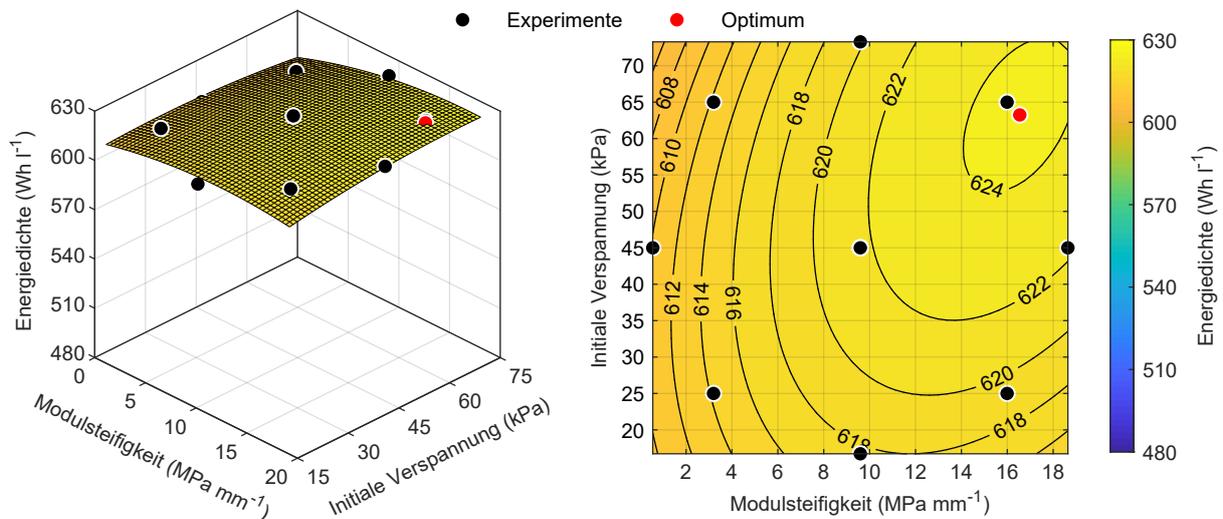


Abb. 5.14: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm der BoL-Energiedichte von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).

Da die Module für eine Lebensdauer von vielen Jahren und für einen Energiedurchsatz von mehreren hunderttausend Kilometern ausgelegt werden müssen, ist es unabdingbar, die volumetrische Energiedichte über die gesamte Lebensdauer zu optimieren. Der hohe Druck im Modul und die starke Kompression der Zellen führen zu einer hohen Energiedichte, da die reversible Ausdehnung der Zellen teilweise unterdrückt, die Kapazität jedoch nicht beeinflusst wird. Dies hat jedoch eine schnellere Alterung zur Folge. Das anfängliche Optimum hat, bedingt durch den höheren Druck und die damit verbundene schnellere Kapazitätsabnahme, nun eine um mehr als 10% geringere Energiedichte als das neue Optimum bei einer

geringen Modulsteifigkeit und hohem initialen Verspanndruck (vgl. Abbildung 5.15). Dies zeigt die Notwendigkeit, die Wechselwirkungen von Mechanik und Alterung bereits bei der Auslegung von Modulen zu berücksichtigen. Die Erkenntnisse dieser Alterungsstudie stellen den Ausgangspunkt für die weitere Optimierung der volumetrischen Energiedichte in Kapitel 7 dar.

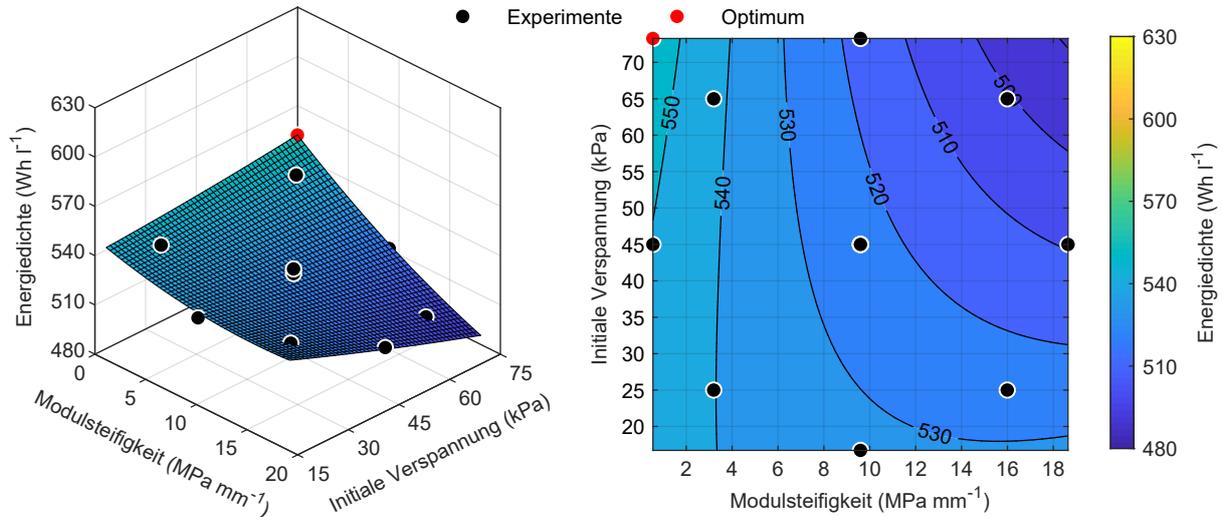


Abb. 5.15: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm der EoT-Energiedichte von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).

5.4 Zyklische Alterung der gewickelten Graphit/NMC 532 Zellen

5.4.1 Alterung, Druckentwicklung und Zelldickenwachstum

In den folgenden Kapiteln werden die Effekte der Modulsteifigkeit und der initialen Verspannung auf die zyklische Alterung, Druckentwicklung und das Zelldickenwachstum von gewickelten Graphit/NMC 532 Zellen untersucht. Hierzu wird derselbe zentral zusammengesetzte Versuchsplan verwendet, der auch bei Zelltyp A, den gestackten Graphit/NMC 622 Zellen, eingesetzt wurde.

Die Ergebnisse des Verlaufs von C/20 Entladekapazität, Innenwiderstand, Druckentwicklung und Zelldickenwachstum beim RPT sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Im ersten RPT verfügten die bereits verspannten Zellen über eine Kapazität von $(57,3 \pm 0,3)$ Ah (C/20 bis 3,45 V) und damit über eine etwas höhere Varianz als die Zellen von Zelltyp A. Im Verlauf der Zyklisierung nimmt die Kapazität aller Zellen, mit Ausnahme von Zelle 5 ($45,0$ kPa, $0,55$ MPa mm⁻¹), rapide ab (vgl. Abbildung 5.16a). Aus diesem Grund wurde anstelle einer festen Zyklenzahl das Unterschreiten von 80 % Restkapazität als EoT-Kriterium definiert und der Abstand zwischen den RPTs nach Erreichen von ungefähr 85 % SoH von 100 auf 50 Zyklen reduziert. Als erste Zelle erreicht Zelle 4 ($65,0$ kPa, $16,0$ MPa mm⁻¹) nach weniger als 250 Zyklen das EoT-Kriterium. Auch die restlichen Zellen unterschreiten nach maximal 450 Zyklen den SoH von 80 %. Einzige Ausnahme bildet Zelle 5, die nach einem anfangs linearen Kapazitätsverlust nach etwa 700 Zyklen verstärkt altert und erst nach 1050 Zyklen einen SoH von 79 % erreicht. Die hohe Streuung der Zellen lässt sich anhand der vier Replikationen am Zentralpunkt belegen. Die Zellen 9–12 erreichten einen Kapazitätsverlust von mehr als 20 % nach 250 bis 450 Zyklen.

Der Verlauf des relativen Innenwiderstands über die Alterung zeigt ein ähnliches Bild (siehe Abbildung 5.16b). Zu Beginn der Lebensdauer beträgt der Innenwiderstand $(1,69 \pm 0,03)$ mΩ. Die geringe Varianz deutet auf einen geringen Einfluss der Modulverspannung hin. Die Entwicklung des Innenwiderstands spiegelt die rapide Alterung aller Zellen, mit Ausnahme von Zelle 5, wider. Der Innenwiderstand von Zelle 4, die nach weniger als 250 Zyklen das EoT-Kriterium erreicht, steigt in dieser Zeit um fast 80 % an. Die restlichen Zellen zeigen einen ähnlich starken Anstieg des Innenwiderstands wie Zelle 4. Der

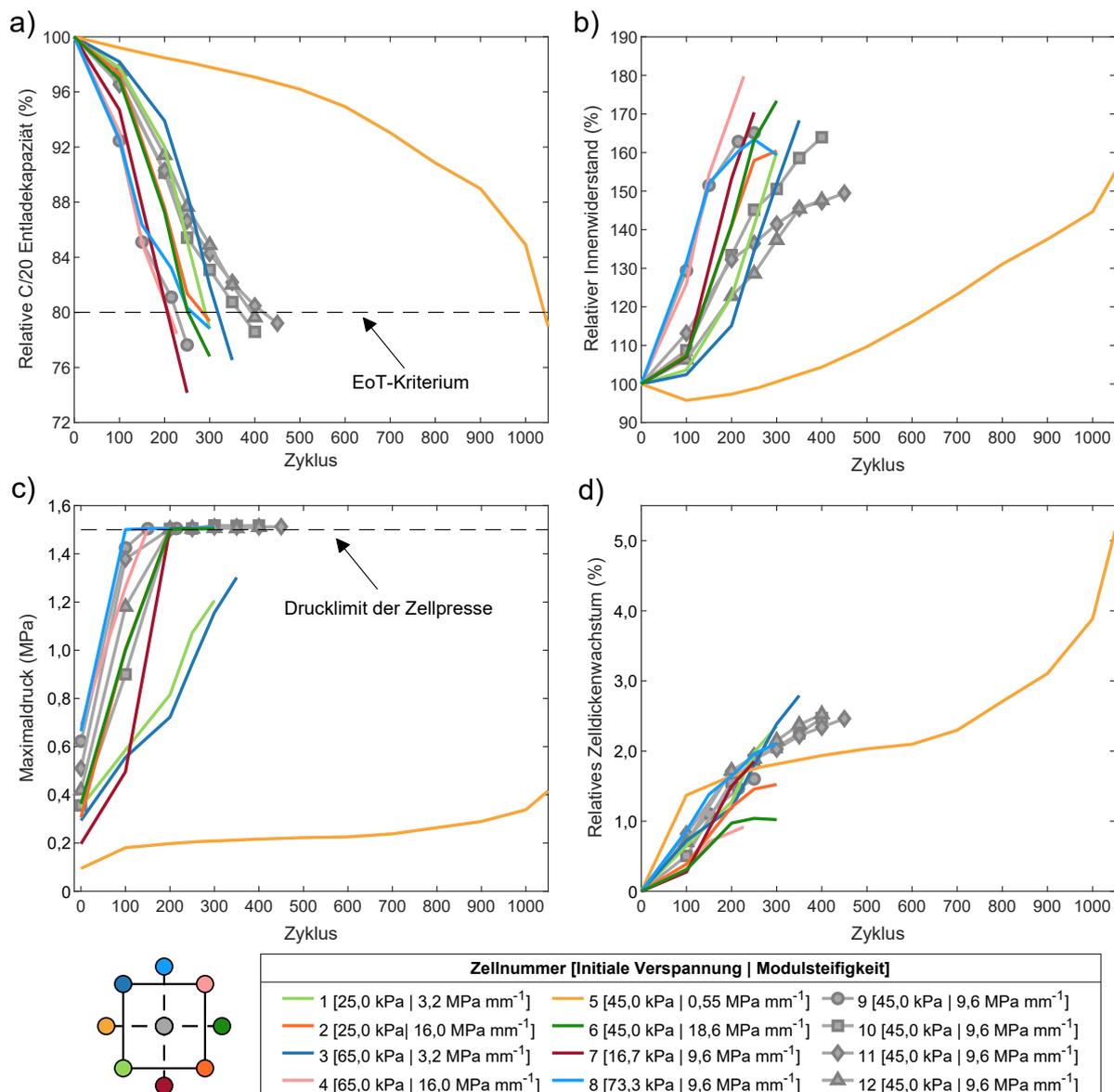


Abb. 5.16: Ergebnisse der zyklischen Alterung von Zelltyp B (Graphit/NMC 532): a) Relative C/20 Entladekapazität, b) relativer Innenwiderstand, c) Maximaldruck und d) relatives ZDW bei 100 % SoC.

Innenwiderstand von Zelle 5 fällt in den ersten 100 Zyklen ab und wächst anschließend bis Zyklus 1000 linear an. In den letzten 50 Zyklen steigt der Innenwiderstand jedoch überproportional an und erreicht schließlich eine Zunahme von etwa 55 %. Die hohe Streuung der Zellen ist auch anhand des Innenwiderstands der vier Zellen am Zentralpunkt ersichtlich, der in einem Bereich von 47,7 % bis 65,1 % liegt, wobei die Zelle mit dem schnellsten Kapazitätsverlust auch den höchsten relativen Innenwiderstand aufweist.

Unabhängig vom initialen Maximaldruck erreichen fast alle Zellen innerhalb von wenigen Zyklen das Drucklimit der Zellpressen von 1,5 MPa (vgl. Abbildung 5.16c). Der Druck wird bei Erreichen des Limits konstant gehalten, bis die Zelldicke bei der Entladung wieder unter den entsprechenden Wert fällt. Lediglich die Zellen 1, 3 und 5 verbleiben aufgrund der geringeren Modulsteifigkeiten von 3,2 MPa mm⁻¹ bzw. 0,55 MPa mm⁻¹ unterhalb des Drucklimits. Bei Zelle 1 und 3 wird ein Maximaldruck von 1,2 MPa bzw. 1,3 MPa erreicht. Die Druckentwicklung von Zelle 5 zeigt zu Beginn den bekannten Verlauf mit einem starken initialen Wachstum und einem anschließenden linearen Anstieg bis etwa Zyklus 800 (vgl. Kapitel 5.3.1). In den letzten Zyklen findet erneut ein stärkeres Wachstum statt, das mit dem schnell-

leren Kapazitätsverlust einhergeht. Trotz gleicher Modulsteifigkeit und initialer Verspannung zeigen die vier Zellen des Zentralpunkts bereits im ersten Zyklus eine hohe Streuung von 0,36 MPa bis 0,62 MPa im Maximaldruck und erreichen nach spätestens 200 Zyklen das Drucklimit.

Analog dazu verhält sich das irreversible ZDW (vgl. Abbildung 5.16d). Das geringste Wachstum von 0,9 % zeigt interessanterweise Zelle 4, die zudem den schnellsten Kapazitätsverlust aufweist. Die Entwicklung des Wachstums von Zelle 5 zeigt hingegen einen S-förmigen Verlauf mit einem starken initialen Wachstum, das im weiteren Verlauf abflacht und schließlich in ein verstärktes Wachstum übergeht. Nach 1050 Zyklen wird hierbei ein ZDW von mehr als 5,1 % erreicht. Auch die restlichen Zellen zeigen ein vergleichsweise hohes irreversibles ZDW und liegen in einem Bereich von 1,0 % bis 2,8 %. Die vier Zellen des Zentralpunkts wachsen irreversibel um 1,6 % bis 2,5 % und zeigen somit auch bezüglich des ZDW eine hohe Varianz.

5.4.2 Statistische Auswertung des zentral zusammengesetzten Versuchsplans

Die Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der entsprechenden ANOVA für den Maximaldruck sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst. Als Vergleichspunkte wurden hierbei der BoL-Maximaldruck und der Maximaldruck im dritten RPT gewählt, d. h. nach 150 bis 200 Zyklen. Danach erreichen die meisten Zellen das Drucklimit der Zellpresse, weshalb eine Analyse und Modellierung nicht sinnvoll sind.

Tab. 5.9: Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für den Maximaldruck (BoL und im dritten RPT) des Zelltyps B (Graphit/NMC 532).

Modellterm	Maximaldruck (BoL)			Maximaldruck (im 3. RPT)		
	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz
b ₀ Konstante	$1,82 \times 10^{-1}$	< 0,001	***	$1,80 \times 10^{-1}$	< 0,001	***
b ₁ MS	$2,46 \times 10^{-2}$	0,051		$2,15 \times 10^{-1}$	< 0,001	***
b ₂ IV	$-1,32 \times 10^{-3}$	0,017	*	$-1,64 \times 10^{-4}$	0,609	
b ₃ MS*IV	$8,55 \times 10^{-4}$	0,084		$1,83 \times 10^{-4}$	0,467	
b ₄ MS ²	$-2,55 \times 10^{-3}$	0,047	*	$-8,24 \times 10^{-3}$	< 0,001	***
b ₅ IV ²	$-8,04 \times 10^{-6}$	0,941		$-2,41 \times 10^{-5}$	0,700	
R²	0,82			0,99		
adj. R²	0,67			0,98		
RMSE	0,11 MPa			0,06 MPa		

Zu Beginn sind neben dem konstanten Term nur der lineare Effekt der initialen Verspannung und der quadratische Effekt der Modulsteifigkeit statistisch signifikant. Die Modellgüte ist mit einem R² von 0,82 und einem RMSE von 0,11 MPa im Vergleich zum Modell von Zelltyp A (R² = 0,91, RMSE = 0,08 MPa) deutlich geringer. Der niedrigere Wert des adj. R² deutet zudem auf eine Überanpassung des Modells hin. Im dritten RPT werden zwei Effekte als statistisch extrem signifikant bewertet. Hierbei handelt es sich um den linearen und quadratischen Effekt der Modulsteifigkeit. Die Effekte der initialen Verspannung und der Wechselwirkungseffekt sind jedoch nicht statistisch signifikant. Die Modellgüte ist mit einem R² von 0,99 und einem RMSE von 0,06 MPa sehr hoch. Aus diesem Grund fällt die Überanpassung des kompletten Modells mit einem adj. R² von 0,98 kaum ins Gewicht.

Die Effekte der Modulsteifigkeit sind zum Zeitpunkt des dritten RPTs im 3D-Wirkungsflächen- und 2D-Konturdiagramm deutlich zu erkennen (vgl. Abbildung 5.17). Mit steigender Modulsteifigkeit wird generell ein höherer Maximaldruck erreicht. Durch Erreichen des Drucklimits tritt eine Sättigung ein, die durch ein quadratisches Modell nur unzureichend beschrieben werden kann [267]. Tatsächlich wird die Sättigung nicht korrekt durch das Modell beschrieben, sondern ein globales Maximum im Bereich von 12 MPa mm⁻¹ bis 14 MPa mm⁻¹ vorausgesagt. Das Optimum, d. h. der geringste Maximaldruck, wird laut Modell bei der minimalen Modulsteifigkeit erreicht. Eine Verschiebung des Optimums hin zu einem höheren initialen Verspanndruck, ist durch den Einbezug der nicht signifikanten Terme im quadratischen Modell bedingt.

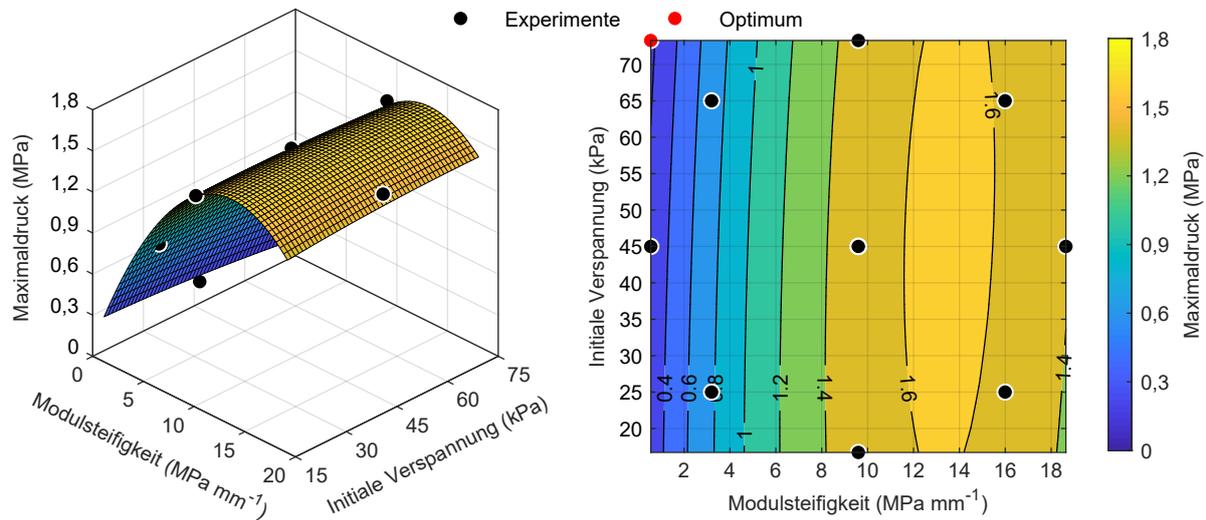


Abb. 5.17: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des Maximaldrucks im 3. RPT von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).

Zum BoL liegt ein statistisch signifikanter Effekt der initialen Verspannung vor. Bereits im dritten RPT ist jedoch kein entsprechender Effekt mehr zu beobachten, während das bei Zelltyp A auch noch nach 1000 Zyklen der Fall war (vgl. Kapitel 5.3.2). Die Effekte der initialen Verspannung auf die Druckentwicklung wurden in der Literatur sowohl für Zellen mit Elektrodenstack [210] als auch für Zellen mit Jelly Roll nachgewiesen [6]. Eine mögliche Erklärung für den geringen Einfluss der initialen Verspannung könnte eine hohe Varianz der Zellsteifigkeit sein, z. B. durch eine inhomogene Druckbelastung der Jelly Roll oder eine hohe Varianz der mechanischen Eigenschaften des Separators oder der Elektroden (vgl. Kapitel 5.4.5).

Die Entladekapazität ist zum BoL unabhängig von den Faktoren der Modulverspannung und damit sind auch die Effekte dieser Faktoren nicht statistisch signifikant (vgl. Tabelle 5.10). Im dritten RPT sind der lineare Effekt der Modulsteifigkeit und der quadratische Effekt der initialen Verspannung mindestens statistisch signifikant. Das Modell verfügt jedoch über einen vergleichsweise geringen Wert für das Bestimmtheitsmaß R^2 , einen hohen RMSE von 2,50 % und weist Anzeichen einer Überanpassung auf.

Tab. 5.10: Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für die absolute Kapazität (BoL) und den SoH (im dritten RPT) des Zelltyps B (Graphit/NMC 532).

		Kapazität (BoL)			SoH (im 3. RPT)		
Modellterm		Koeffizient	p-Wert	Signifikanz	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz
b_0	Konstante	$5,77 \times 10^{+1}$	< 0,001	***	$8,13 \times 10^{+1}$	< 0,001	***
b_1	MS	$4,90 \times 10^{-2}$	0,971		$-1,19 \times 10^0$	0,006	**
b_2	IV	$-2,45 \times 10^{-2}$	0,907		$6,84 \times 10^{-1}$	0,353	
b_3	MS*IV	$7,53 \times 10^{-4}$	0,656		$-8,70 \times 10^{-3}$	0,407	
b_4	MS ²	$-4,27 \times 10^{-3}$	0,324		$5,29 \times 10^{-2}$	0,071	
b_5	IV ²	$1,82 \times 10^{-4}$	0,670		$6,18 \times 10^{-3}$	0,047	*
R²		0,24			0,84		
adj. R²		-0,40			0,72		
RMSE		0,41 Ah			2,50 %		

Im Wirkungsflächendiagramm (vgl. Abbildung 5.18) sind teilweise starke Abweichungen zwischen Modell und realen Messwerten zu beobachten. Im Gegensatz zu Zelltyp A wird aus den vorliegenden Modellen keine offensichtliche Korrelation von SoH und Maximaldruck ersichtlich. Vielmehr scheint es sich hierbei um einen Alterungsmechanismus zu handeln, der ab einem bestimmten Druck auftritt, selbstverstärkend wirkt und innerhalb von wenigen Zyklen zu einem extremen Kapazitätsverlust führt.

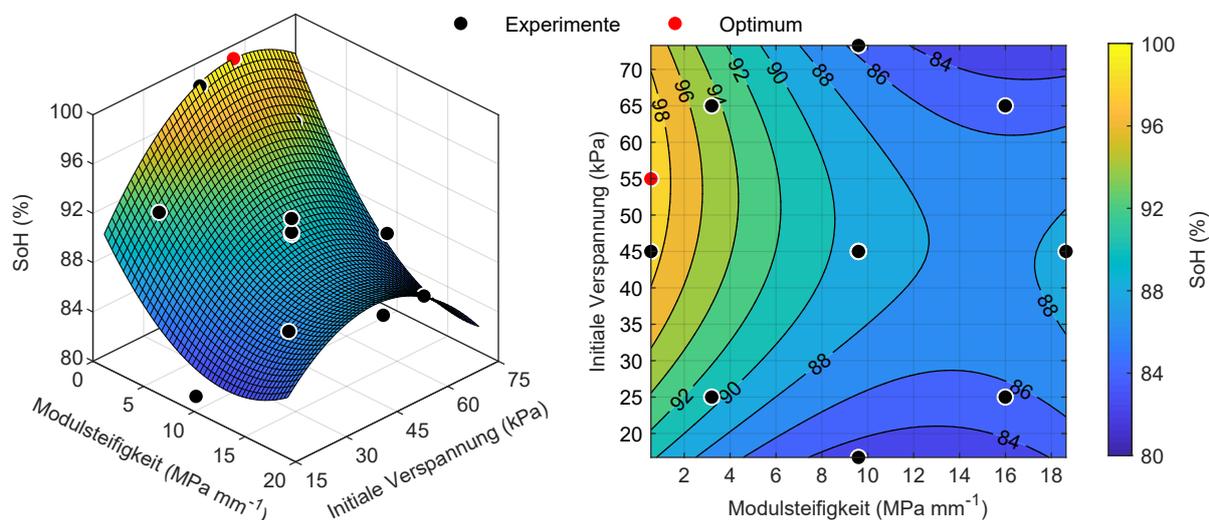


Abb. 5.18: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des SoH im 3. RPT von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).

Der absolute Innenwiderstand im ersten RPT ist, wie bereits bei Zelltyp A, unabhängig vom äußeren Druck bzw. der Modulverspannung (vgl. Kapitel 5.3.1). Im dritten RPT sind neben dem konstanten Term sowohl der lineare als auch der quadratische Effekt der Modulsteifigkeit mindestens statistisch signifikant (vgl. Tabelle 5.11). Das vollständige quadratische Modell weist im Vergleich zum Modell für den SoH zwar einen leicht höheren Wert für $R^2 = 0,87$, jedoch auch Anzeichen für eine Überanpassung des Modells auf. Mit einem sehr hohen RMSE von 8,71 % ist das Modell nur bedingt geeignet, um die Unterschiede zwischen den Messungen zu erklären.

Tab. 5.11: Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für den absoluten und relativen Innenwiderstand (BoL und im dritten RPT) des Zelltyps B (Graphit/NMC 532).

Modellterm	Absoluter Innenwiderstand (BoL)			Relativer Innenwiderstand (im 3. RPT)		
	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz
b_0 Konstante	$1,60 \times 10^0$	< 0,001	***	$1,51 \times 10^{+2}$	< 0,001	***
b_1 MS	$-1,89 \times 10^{-3}$	0,478		$4,49 \times 10^0$	0,003	**
b_2 IV	$5,08 \times 10^{-3}$	0,413		$-2,20 \times 10^0$	0,875	
b_3 MS*IV	$6,00 \times 10^{-5}$	0,675		$4,08 \times 10^{-2}$	0,276	
b_4 MS ²	$-1,18 \times 10^{-4}$	0,738		$-2,08 \times 10^{-1}$	0,048	*
b_5 IV ²	$-5,68 \times 10^{-5}$	0,150		$2,04 \times 10^{-2}$	0,056	
R²		0,41			0,87	
adj. R²		-0,07			0,76	
RMSE		0,03 mΩ			8,71 %	

Das vollständige quadratische Modell des relativen Innenwiderstands weist Ähnlichkeiten zum entsprechenden Modell für den SoH auf (vgl. Abbildung 5.19 und Abbildung 5.18). Der druckabhängige Kapazitätsverlust korreliert offensichtlich mit dem Anstieg des Innenwiderstands. Dies deutet auf einen dominanten Alterungsmechanismus hin, der für beide Effekte verantwortlich ist. Im Wirkungsflächendiagramm sind hohe Abweichungen zwischen Modell und Messwerten zu beobachten. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass der Effekt zwar druckabhängig ist, sich jedoch nur bedingt mithilfe der beiden Faktoren beschreiben lässt. Dies könnte auf eine hohe Varianz der mechanischen Eigenschaften der untersuchten Zellen hindeuten, die in Kapitel 5.4.5 näher untersucht werden.

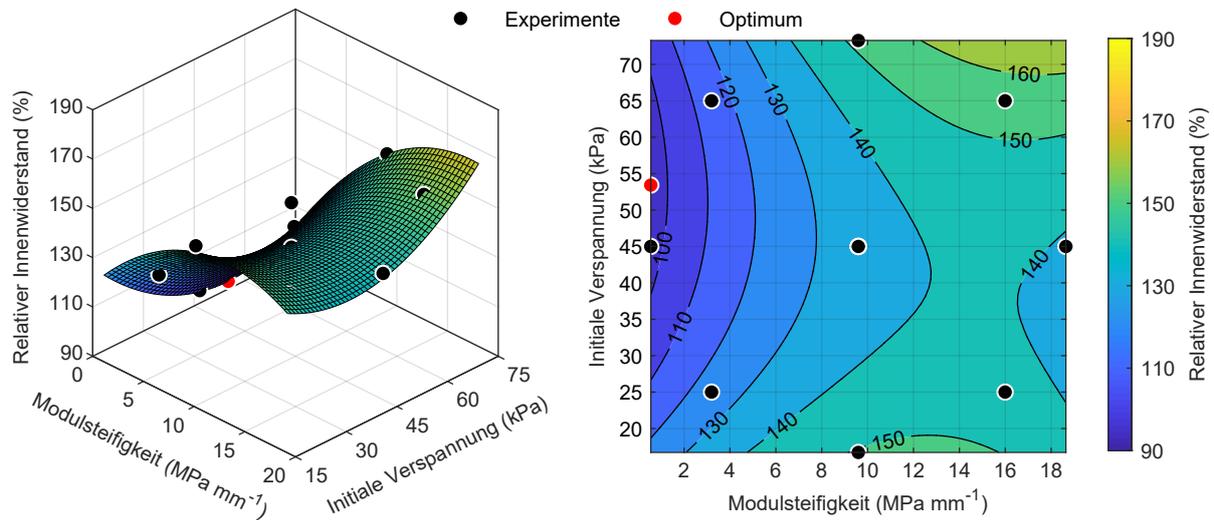


Abb. 5.19: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des relativen Innenwiderstands im 3. RPT von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).

5.4.3 Korrelationsanalyse von Druck und SoH, Innenwiderstand sowie Energiedichte

Aus den bisherigen Ergebnissen wird ersichtlich, dass bei der zyklischen Alterung der Zellen von Zelltyp B zwar druckabhängige Effekte zu beobachten sind, diese jedoch nicht mit ausreichender Genauigkeit durch die Modulverspannung beschrieben werden können. Die Pearson-Korrelationskoeffizienten zeigen bereits nach 100 Zyklen eine leichte negative lineare Korrelation von Maximaldruck und SoH, die sich mit zunehmender Zyklenzahl verstärkt (vgl. Tabelle 5.12). Beim relativen Innenwiderstand ist schon nach 100 Zyklen eine ausgeprägte positive lineare Korrelation zu beobachten. Im Gegensatz dazu ist bezüglich des ZDW auch nach 150-200 Zyklen keine Korrelation ersichtlich. Die Korrelationsanalyse von Energiedichte und Maximaldruck zeigt zu Beginn keine signifikante lineare Korrelation. Mit zunehmender Zyklenzahl ergibt sich eine negative lineare Korrelation, die auf die starke druckabhängige Kapazitätsabnahme zurückgeht. Die Annahme einer Korrelation von Druck und Kapazitätsverlust sowie von Druck und Innenwiderstand scheint somit gerechtfertigt, auch wenn diese nicht so deutlich ausgeprägt ist wie bei Zelltyp A (vgl. Kapitel 5.3.3). Aufgrund des extrem schnellen Kapazitätsverlustes und des Erreichens des Drucklimits ist eine mechanisch-motivierte Alterungsmodellierung nicht sinnvoll. Aus diesem Grund wird im Folgenden der Fokus auf die Analyse der dominanten Alterungsmechanismen und deren Ursachen gelegt.

Tab. 5.12: Pearson-Korrelationskoeffizienten von Maximaldruck und SoH, Innenwiderstand, ZDW sowie volumetrischer Energiedichte in den ersten drei RPTs von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).

	Maximaldruck		
	BoL	100 Zyklen	150-200 Zyklen
SoH	–	–0,68	–0,80
Innenwiderstand	–	+0,85	+0,84
ZDW	–	–0,21	–0,17
Energiedichte	+0,35	–0,47	–0,73

5.4.4 Post-Mortem-Analyse und elektrochemische Charakterisierung

Zur Identifizierung der dominanten Alterungsmechanismen und der limitierenden Alterungseffekte wurden die zwei stark gealterten Zellen 5 und 7 nach 250 bzw. 1050 Zyklen im Rahmen einer Post-Mortem-Analyse untersucht (vgl. Tabelle 5.13). Hierbei wurden jeweils zwei Halb- und Vollzellmessungen in Experimentalzellen durchgeführt. Das Volumen der gealterten Zellen von Typ B nahm um 32,7 ml bis zu ca. 500 ml zu,

was auf eine teilweise sehr starke Gasung zurückzuführen ist. Die untersuchten Zellen 5 und 7 zeigen nur eine leichte bis mittlere Gasbildung (vgl. Tabelle 5.13). Ein Einfluss der Gasung auf die Alterung und das ZDW der Zellen kann vor allem bei starker Gasbildung nicht ausgeschlossen werden.

Tab. 5.13: Eigenschaften der untersuchten Zellen Zelltyp B (Graphit/NMC 532) und Ergebnisse der Post-Mortem-Analyse.

Parameter	BoL-Zelle	Zelle 5	Zelle 7
SoH (%)	100	79,0	74,2
Maximaldruck (MPa)	-	0,42	1,51
Zellvolumenänderung (ml)	-	32,7	105,25
Anode			
Flächenkapazität (mAh cm ⁻²)	3,114 / 3,041	3,314 / 3,297	2,466 / 2,555
Dicke der Elektrode (µm) ^{a)}	129,3 ± 1,9	164,6 ± 3,0	149,7 ± 13,1
Porosität (%)	15,2	16,9	-
Kathode			
Flächenkapazität (mAh cm ⁻²)	2,760 / 2,672	2,810 / 2,818	2,848 / 2,857
Dicke der Elektrode (µm) ^{a)}	112,3 ± 1,5	114,9 ± 4,0	114,0 ± 6,3
Median der Partikelgröße (µm ²)	1,808	1,756	1,653

^{a)} doppelseitig beschichtet

Abbildung 5.20 zeigt in der linken Spalte von oben nach unten die Zustandsdiagramme einer frischen Zelle und der Zellen 5 und 7, bestehend aus den Vollzellspannungen und Halbzellpotentialen der Elektroden über der jeweiligen Flächenkapazität. Zur Beurteilung der Homogenität der gealterten Elektroden wurden jeweils zwei Vollzellmessungen durchgeführt, zum BoL nur eine Vergleichsmessung. Hierbei zeigen sich, wie bereits bei Zelltyp A, höhere Abweichungen der Halbzellpotentiale und Flächenkapazitäten mit zunehmendem Druck (vgl. Kapitel 5.3.4). Die Anode von Zelle 5 wird bei Erreichen der unteren Entladespannung stärker delithiiert als zum BoL. Gleichzeitig wird die Kathode weniger stark lithiiert. Dies könnte auf eine Verschiebung des Balancings zwischen Anode und Kathode durch einen Lithiumverlust an der Anode hindeuten, z. B. durch SEI-Wachstum oder Li-Plating. Aktivmaterialverluste der Elektroden von Zelle 5 können aufgrund der im Vergleich zum BoL gestiegenen Flächenkapazitäten ausgeschlossen werden. Bei Zelle 7 wird die Anode weniger stark delithiiert und das untere Spannungslimit hauptsächlich durch das stark fallende Kathodenpotential erreicht. Aufgrund der Halbzellkapazitäten kann ein Kathoden-Aktivmaterialverlust als Ursache ausgeschlossen werden. Stattdessen gehen die beobachteten Effekte auf eine Verschiebung des Balancings und einen inhomogenen Anoden-Aktivmaterialverlust zurück.

Die differentiellen Potentialkurven von Anode und Kathode sowie die differentielle Spannungskurve der frischen Zelle zeigen ebenfalls die beiden Peaks des Graphits bzw. die beiden ansteigenden Bereiche des NMC 532 (vgl. Abbildung 5.20b), die in ähnlicher Form auch bei NMC 622 sichtbar sind (vgl. Kapitel 5.3.4). Im Verlauf der differentiellen Spannungskurven über die Alterung sind bei Zelle 5 eine insbesondere gegen Ende zunehmende inhomogene Alterung sowie Aktivmaterialverluste der Anode und Lithiumverluste zu erkennen. In den letzten Zyklen ist zudem ein Aktivmaterialverlust der Kathode anhand des steigenden Verlaufs bei hohem SoC ersichtlich (vgl. Abbildung 5.20d). Die Flächenkapazitäten von Anode und Kathode (vgl. Tabelle 5.13) liegen über den Werten der frischen Zelle, weshalb eine Degradation des Materials ausgeschlossen werden kann. Die beobachteten Aktivmaterialverluste sind folglich auf eine lokale Deaktivierung des Aktivmaterials zurückzuführen, auf die im Folgenden noch näher eingegangen wird. Zelle 7 zeigt ähnliche Trends, jedoch bei einer deutlich geringeren Zyklenzahl. Bereits nach 100 Zyklen sind starke Aktivmaterialverluste von Anode und Kathode, sowie eine zunehmend inhomogene Lithiumverteilung und deutliche Lithiumverluste zu erkennen. Während der beobachtete Aktivmaterialverlust der Anode zumindest teilweise auf eine Degradation des Aktivmaterials zurückgeht, liegt die Flächenkapazität der Kathode auch bei Zelle 7 über dem BoL-Vergleichswert (vgl. Tabelle 5.13). Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte ebenfalls eine lokale Deaktivierung von Aktivmaterial sein, die zu einer höheren Stromdichteverteilung im restlichen Aktivmaterial führt und somit Li-Plating verursachen könnte.

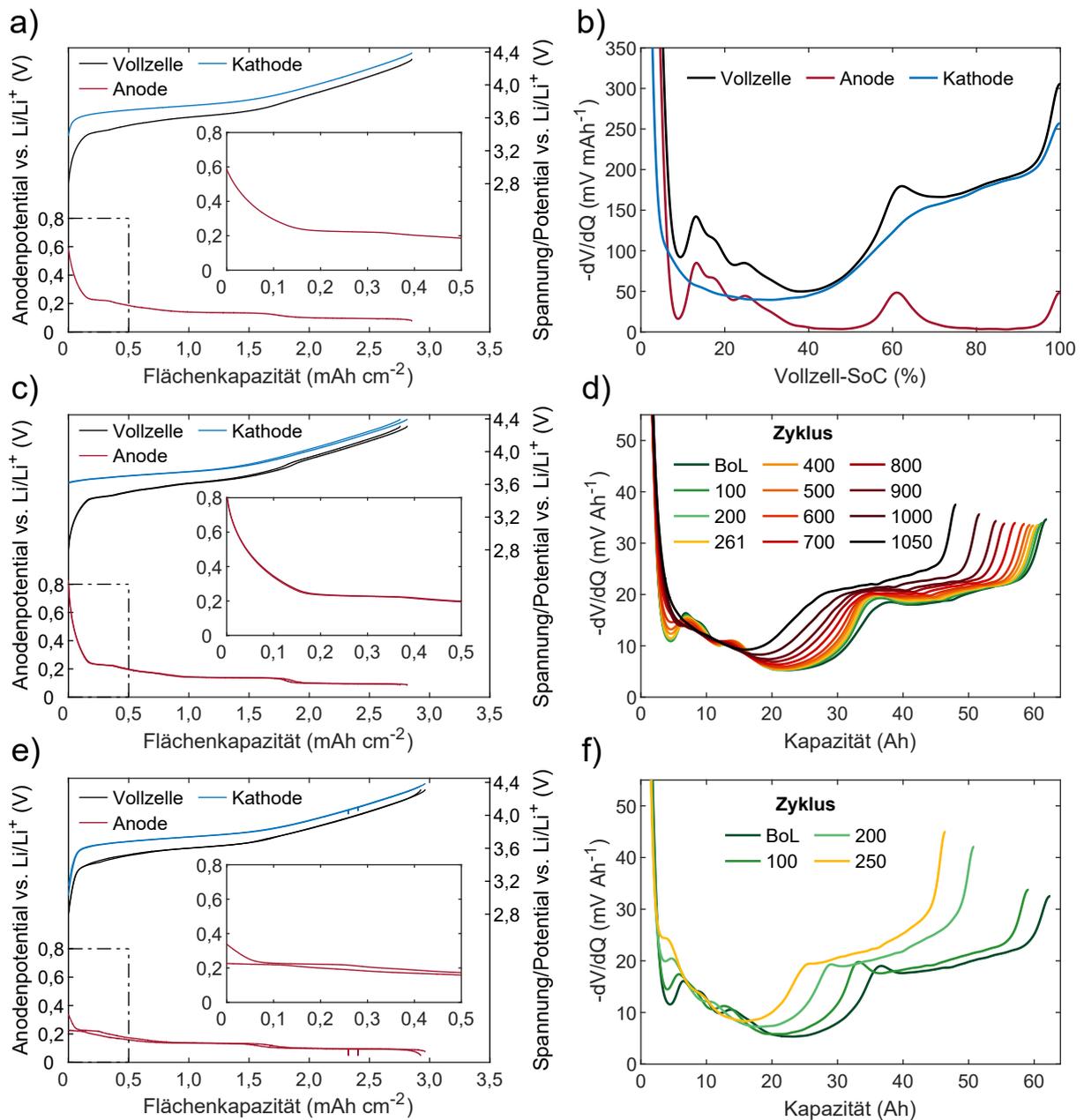


Abb. 5.20: Zellspannungen, Anoden- und Kathodenpotentiale aus Experimentalzellmessungen ($I=C/20$) der Elektroden von a) einer frischen Zelle (SoH 100 %), c) der Zelle 5 (SoH 79,0 %) und e) der Zelle 7 (SoH 74,2 %). Differentielle Spannungs- und Potentialkurven b) der Elektroden der frischen Zelle und Verlauf der differentiellen Spannungskurven ($I=C/20$) von d) Zelle 5 und f) Zelle 7 über die Alterung von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).

Die Anoden von Zelle 5 zeigen an den zwölf Messstellen ein starkes, gleichmäßiges Dickenwachstum von durchschnittlich 27,3% (vgl. Abbildung 5.21 und Tabelle A.6). Im Mittel sind die Anoden von Zelle 7 nur um 15,7% gewachsen, die Standardabweichung ist jedoch um ein vielfaches höher als bei Zelle 5 (11,2% vs. 3,5%). Mögliche Erklärungen für die stellenweise höhere Dicke der Anoden könnten lokal auftretendes Li-Plating oder noch teilweise lithiierte Bereiche sein. Das gemessene Wachstum liegt deutlich über den Literaturwerten von 4,5% bis 14,3% [153, 203, 206] für zyklisch und kalendarisch gealterte Anoden. Die Kathoden beider Zellen zeigen ein mittleres Wachstum von 2,4% und 1,6%. Dies stimmt weitestgehend mit den Literaturwerten von 2,2% bis 9% überein [206, 223]. Das Wachstum könnte durch eine mechanische Entspannung der porösen Kathoden-Struktur bedingt sein. Auffällig ist, dass die Elektroden bereits bei

den frischen Zellen eine inhomogene Schichtdickenverteilung aufweisen. Sowohl die Kathodenlagen als auch die Anodenlagen haben im mittleren Bereich, bezogen auf die lange Seite der Elektrode, eine höhere Schichtdicke als an den Rändern.

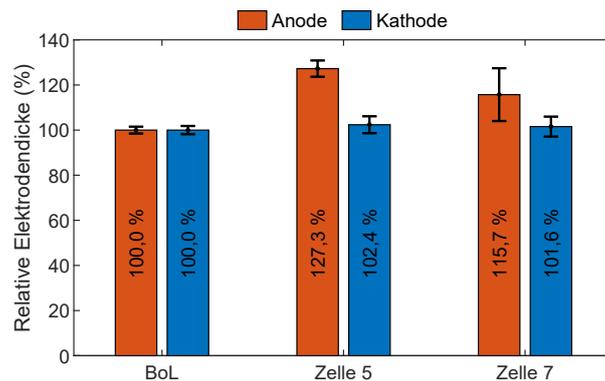


Abb. 5.21: Dicke der doppelseitig beschichteten Elektroden einer frischen Zelle, der Zellen 5 (SoH 79,0 %) und 7 (SoH 74,2 %) von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).

Im direkten Vergleich weisen die Anoden der Zellen 5 und 7 (siehe Abbildung 5.22) sowohl deutliche Veränderungen zur frischen Anode als auch starke Unterschiede zwischen den gealterten Anoden auf. Die Anoden von Zelle 5 zeigen im mittleren Bereich großflächige Oberflächenfilme (vgl. Abbildung 5.22b), deren Färbung von einem Gelbton in der Mitte zum Rand hin in eine bläuliche Färbung übergeht. Diese bläulichen und gelblichen Färbungen sind jedoch bei gealterten Anoden nicht auf eine Lithiierung des Graphits zurückzuführen [206]. Vermutlich handelt es sich um Ablagerungen mit einem hohem Mangengehalt, die je nach Dicke des Oberflächenfilms zu einer bläulichen bzw. gelben Färbung führen können [287]. Die äußeren Bereiche der Anode zeigen dicke bräunliche Ablagerungen, die wahrscheinlich durch starkes Li-Plating entstanden sind. Die Anoden von Zelle 7 (siehe Abbildung 5.22c) zeigen ähnliche Ablagerungen an den Rändern der Anode. In der Mitte sind die Anoden noch sichtbar mit Elektrolyt getränkt und wirken im Vergleich zur BoL-Anode unverändert. An den Ecken der Anoden sind trotz vollständig entladener Zelle lithiierte Bereiche mit goldener Färbung festzustellen. Dies deutet auf eine lokale Deaktivierung der Elektroden hin, vermutlich ausgelöst durch eine zunehmende Bildung von Gas bei der Passivierung des abgeschiedenen Lithiums, das bei vollständig gefüllten Gastaschen nicht mehr verdrängt werden konnte.

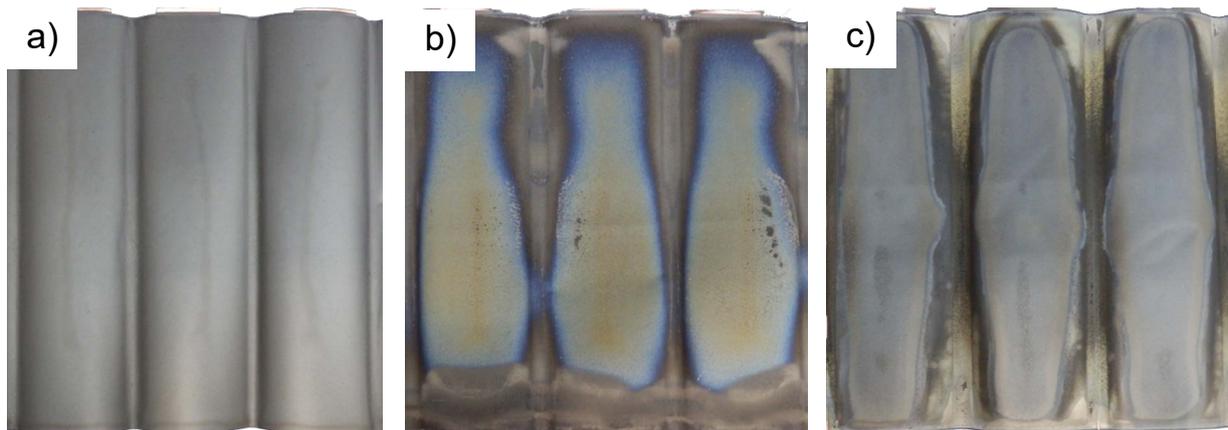


Abb. 5.22: Fotografien von drei Anodenlagen a) der frischen Zelle (SoH 100 %), b) der Zelle 5 (SoH 79,0 %) und c) der Zelle 7 (SoH 74,2 %) von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).

In Abbildung 5.23 sind von links nach rechts die REM-Aufnahmen der Querschnitte von Kathode und Anode, sowie die Aufnahmen der Anode von oben dargestellt. Die Proben wurden hierbei aus dem mittleren Bereich der Jelly Roll entnommen. Die gealterten Kathoden zeigen keine auffälligen Veränderungen

im Vergleich zur BoL-Kathode. Der Median der Partikelgröße ist bei den gealterten Kathoden deutlich niedriger (vgl. Tabelle 5.13). Ausgewertet wurden hierzu drei REM-Aufnahmen in kleinerer Vergrößerung (vgl. Abbildung A.7-9). Da die Flächenkapazitäten der gealterten Kathoden über dem BoL-Wert liegen, könnte die abnehmende Partikelgröße auf Partikelbrüche hinweisen, die jedoch nicht zu einer Dekontaktierung der Partikel geführt haben. Die Anode von Zelle 5 (vgl. Abbildung 5.23e) verfügt über eine leicht erhöhte Porosität im Vergleich zur BoL-Anode (vgl. Abbildung 5.23b), ist jedoch ansonsten unauffällig. Die höhere Porosität könnte auch zu einer verbesserten Benetzbarkeit führen, die der Grund für die höhere Flächenkapazität der gealterten Anode sein könnte. Die Beschichtung der Anode von Zelle 7 hat sich großflächig vom stark gewellten Ableiter abgelöst. Zudem kam es verstärkt zu Rissbildungen und der Ablösung einzelner Partikel (siehe Abbildung 5.23h). Im Vergleich sind in der Ansicht von oben keine Unterschiede zwischen der Anode der frischen Zelle (vgl. Abbildung 5.23c) und der Zelle 5 (vgl. Abbildung 5.23f) festzustellen. Bei Zelle 5 sind hingegen großflächige Oberflächenablagerungen sichtbar (siehe Abbildung 5.23i).

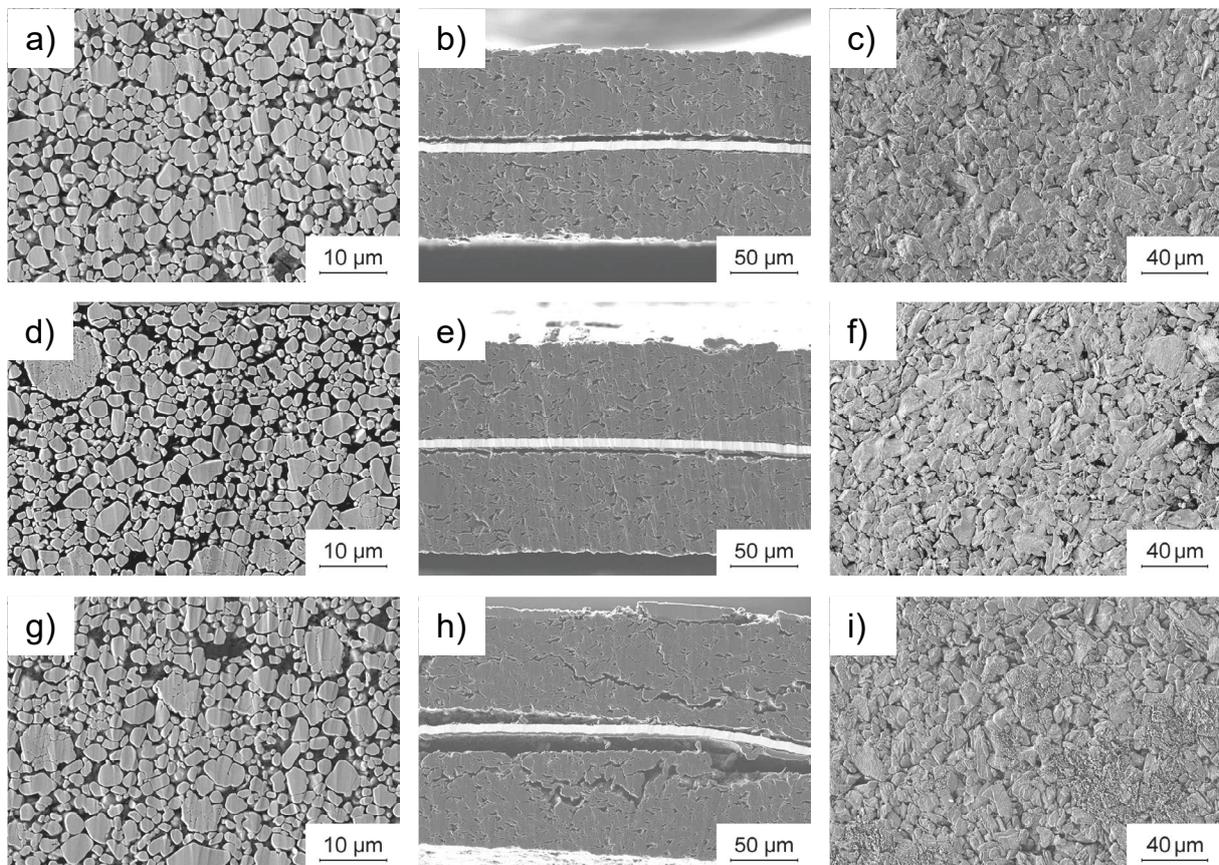


Abb. 5.23: REM-Aufnahmen des Querschnitts von Kathode (links), Anode (Mitte) und der Anode von oben (rechts) einer a)-c) frischen Zelle (SoH 100%), d)-f) der Zelle 5 (SoH 79,0%) und g)-i) der Zelle 7 (SoH 74,2%) von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).

Die Detail-Aufnahme der Anode von Zelle 5 zeigt eine dünne Deckschicht, die die Oberfläche der Aktivmaterialpartikel vollständig bedeckt (vgl. Abbildung 5.24). Diese Schicht geht vermutlich auf die Zersetzung des Elektrolyten an der Aktivmaterialoberfläche zurück. Die Anoden-Partikel von Zelle 7 zeigen stellenweise dendritenartige Ablagerung von metallischem Lithium. Da die Proben aus der Mitte der Anode entnommen wurden, weist Zelle 7 nicht nur an den Außenbereichen starkes Li-Plating auf, sondern auch lokal in der Mitte der Anode. Dies lässt sich durch die erhöhte Stromdichte erklären, die durch die Deaktivierung der Randbereiche der Elektroden im noch elektrochemisch aktiven Teil der Anode vorherrscht.

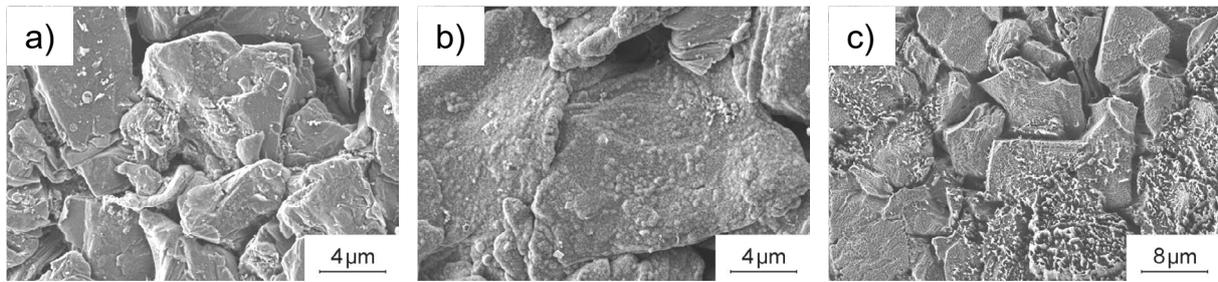


Abb. 5.24: Detail-Aufnahmen der Anode a) einer frischen Zelle (SoH 100%), b) von Zelle 5 (SoH 79,0%) und c) von Zelle 7 (SoH 74,2%) von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).

Als dominanter Alterungsmechanismus bei hohem Druck lässt sich folglich starkes Li-Plating identifizieren, das bevorzugt an den Rändern der Anode auftritt. Dadurch kommt es mitunter zu starker Gasbildung, bei der das Gas durch den äußeren Druck in die Gastaschen verdrängt wird, bis diese vollständig gefüllt sind. Ist dies der Fall, wird das Gas zwar nach außen gedrängt, verbleibt dort jedoch zwischen den Elektrodenschichten und führt zu einer Deaktivierung des Aktivmaterials. Da das Aktivmaterial noch teilweise lithiiert ist, führt dies zu einem weiteren Lithiumverlust. Als Folge reduziert sich die aktive Fläche der Elektroden. Damit erhöht sich die Stromdichte im noch aktiven Teil der Elektroden, was wiederum zu weiterem Li-Plating und einer Degradation des Anoden-Aktivmaterials führen kann. Die Druckabhängigkeit von Li-Plating wird vor allem auf eine Kompression des Separators und eine damit verbundene inhomogene Stromdichteverteilung zurückgeführt [251, 256, 257]. Insbesondere eine inhomogene Druckverteilung aufgrund des Zell- oder Elektrodendesigns kann die Entstehung von Li-Plating begünstigen [6, 210, 258].

Zur Aufklärung der Ursache des Li-Platings bei hohem Druck wird im folgenden Kapitel die Mechanik der Zellen und die Homogenität des Drucks analysiert. Bei niedrigem Druck ändert sich der dominante Alterungsmechanismus über die Alterung. Im ersten Teil der Alterung, dem linearen Kapazitätsverlust, kommt es hauptsächlich zu graduellen Lithiumverlusten, wahrscheinlich aufgrund von SEI-Wachstum [230, 288]. Ein verstärktes SEI-Wachstum bzw. eine Elektrolytzersetzung könnte auch die sichtbare Oberflächenfilmbildung im mittleren Bereich der Anode erklären. Im zweiten Teil, dem darauf folgenden stark abknickenden Kapazitätsverlauf, ist sowohl ein starker Lithiumverlust als auch eine teilweise Deaktivierung der Elektroden zu beobachten. Eine Erklärung hierfür könnte das Einsetzen von Li-Plating an den Rändern der Elektrode sein [228, 230, 288]. Die Ursachen für das plötzliche Einsetzen von Li-Plating könnten ein druckabhängiger Effekt oder ein Zusetzen der Poren an der Anodenoberfläche durch starkes SEI-Wachstum [230, 288] oder andere Zersetzungsprodukte des Elektrolyten sein. Hierfür spricht die starke Oberflächenfilmbildung in der Mitte der Anode und das Zusetzen des Separators an dieser Stelle (siehe Abbildung A.10). Im Zuge des Li-Platings und der damit verbundenen Passivierung kann es auch hier zu einer Gasbildung kommen, die wiederum zu einer Deaktivierung der Randbereiche der Elektroden führt.

5.4.5 Zell-Mechanik

Neben den beiden untersuchten Faktoren Modulsteifigkeit und initiale Verspannung, hat auch die Zellsteifigkeit einen Einfluss auf das Kräftegleichgewicht im Modul. Im Rahmen dieser statistischen Versuchsplanung wird die Zellsteifigkeit jedoch als Störgröße betrachtet, die konstant gehalten werden sollte. Ein Grund für den fehlenden Einfluss der initialen Verspannung könnte eine hohe Varianz der Zellsteifigkeit sein. Zur Bestimmung der Steifigkeit wurde bei Zelltyp B sowohl zum BoL als auch zum EoT eine Zellsteifigkeitsmessung bis zum jeweiligen Maximaldruck bei 100 % SoC durchgeführt (siehe Abbildung 5.25). Aus diesem Grund wurden die BoL-Messungen nur bis zu einem geringeren Maximaldruck durchgeführt. Dies geht auch mit einer verringerten Dehnung einher. Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist bereits zum BoL eine große Streuung zu beobachten, die zum EoT weiter zunimmt (vgl. Abbildung 5.25a). Die hohe Varianz der Zellsteifigkeit ist somit die Ursache für die große Streuung des initialen Maximaldrucks und

die vernachlässigbaren Effekte der initialen Verspannung. Die Kompressionsmoduln bei 0,25 MPa zeigen keinen Trend über die Alterung (vgl. Abbildung 5.25b). Aufgrund des geringen initialen Drucks ist für Zelle 5 nur der EoT-Kompressionsmodul eingezeichnet. Einige Zellen werden mit zunehmender Alterung steifer, andere verlieren wiederum an Steifigkeit. Die Gründe hierfür könnten z. B. unterschiedliche Elektrolytmengen, eine Gasbildung innerhalb des Zellstacks oder ein inhomogenes Wachstum der Zellen z. B. durch lokales Li-Plating sein, was zu einer inhomogenen Druckverteilung führt.

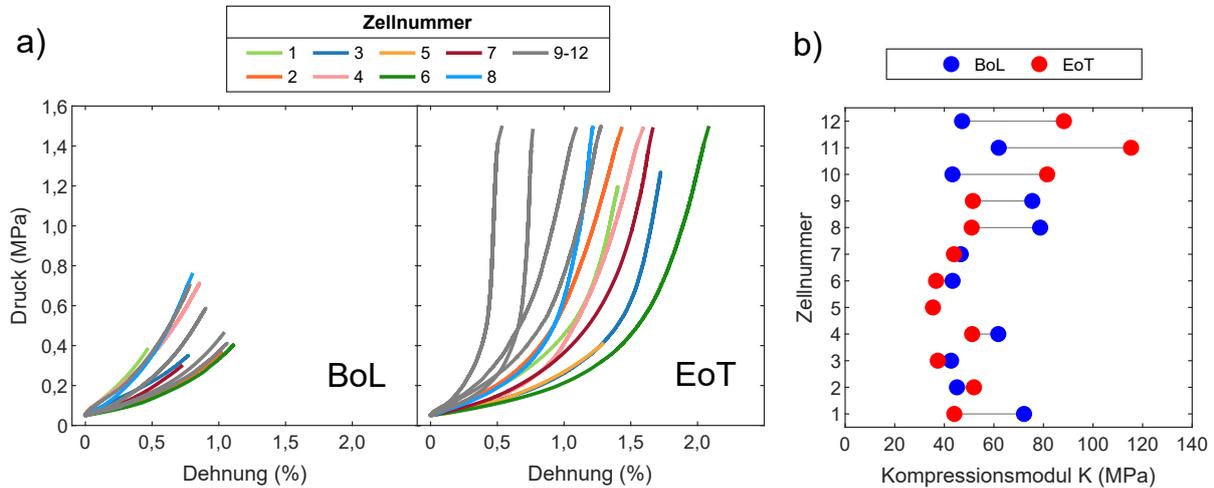


Abb. 5.25: a) BoL- und EoT-Zellsteifigkeit des Zelltyps B (Graphit/NMC 532) (gemessen bis zum jeweiligen Maximaldruck im vorherigen RPT) und b) Kompressionsmodul bei 0,25 MPa.

Zur Beurteilung der Druckhomogenität wurde eine vollständig geladene, frische Zelle zusammen mit einer Sensorfolie in der Zellpresse stufenweise mit Druck belastet. Bei 0,5 MPa ist die Druckverteilung weitestgehend homogen (vgl. Abbildung 5.26a). Die Druckverteilung derselben Zelle unter einem Druck von 1,4 MPa (vgl. Abbildung 5.26b) zeigt eine stark inhomogene Druckverteilung mit lokalen Druckspitzen von mehr als 3,6 MPa. Hierbei ist der mittlere Bereich der Jelly Roll weniger stark belastet als die umliegenden Bereiche. Die Gründe hierfür könnten eine inhomogene Beschichtung der Elektroden, eine ungleichförmige Ausdehnung [250] oder eine bauchige Form der Jelly Roll sein. In einer starren Modulverspannung führt dies beim Laden der Zellen zu einer lokal stärkeren Kompression der Zellkomponenten und als Folge zu einer höheren Stromdichte und zu Li-Plating um diese Bereiche herum. Die homogenere Druckverteilung bei Zelle 5 führt zu einer homogenen Alterung, die erst mit fortgeschrittener Zyklenzahl vermutlich aufgrund von zunehmenden Porenverschlüssen und einsetzendem Li-Plating inhomogen wird.

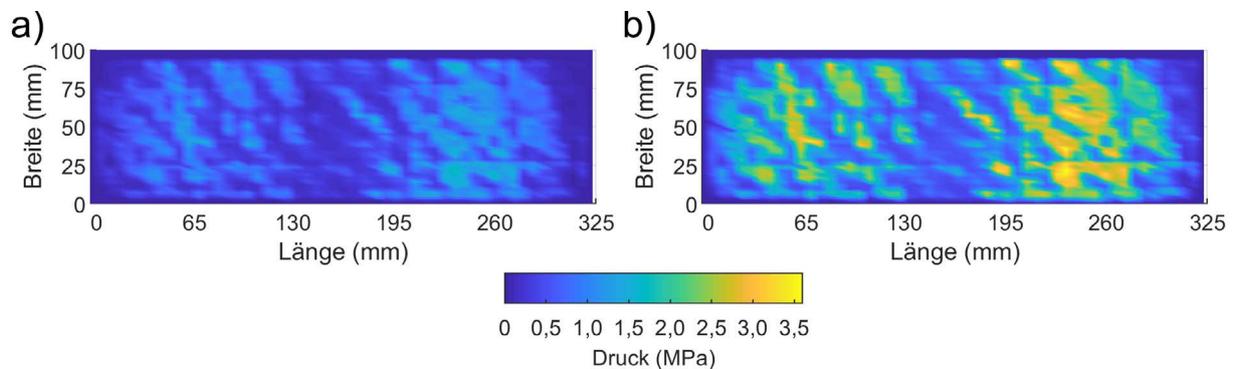


Abb. 5.26: 2D-Druckverteilung auf eine Zelle des Zelltyps B (Graphit/NMC 532) bei a) 0,5 MPa und b) 1,4 MPa bei 100 % SoC.

5.4.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Im Rahmen der zweiten Alterungsreihe wurde der Einfluss von Modulsteifigkeit und initialer Verspannung auf gewickelte Graphit/NMC 532 Zellen untersucht, die sich hauptsächlich aufgrund ihres Zelldesigns von Zelltyp A unterscheiden. Die untersuchten Zellen zeigen einen extremen Kapazitätsverlust innerhalb von wenigen Zyklen, der von einem starken Druckanstieg begleitet wird. Die einzige Ausnahme stellt die Zelle mit der geringsten Modulsteifigkeit dar, die nur eine geringe Druckentwicklung aufweist und erst nach über 1000 Zyklen einen SoH von 80 % erreicht. Die statistische Auswertung belegt, dass der Maximaldruck bei Zelltyp B hauptsächlich durch die Modulsteifigkeit beeinflusst wird und weniger durch die initiale Verspannung der Zellen. Der Grund hierfür ist die hohe Streuung der Zellsteifigkeit. Dies ist auf eine inhomogene Druckverteilung aufgrund des gewickelten Zelldesigns, der inhomogenen Beschichtungsdicken oder einer inhomogenen Ausdehnung zurückzuführen. Die Korrelationsanalyse bestätigt zwar eine lineare Korrelation von Druck und Kapazitätsverlust sowie von Druck und relativem Innenwiderstand, jedoch ist diese weniger stark ausgeprägt als bei Zelltyp A.

Die elektrochemische Charakterisierung und die Post-Mortem-Analyse von drei Zellen zeigt eine starke Druckabhängigkeit der auftretenden Alterungsmechanismen. Bei hohem Druck findet eine inhomogene Alterung der Zellen statt, die auf starkes Li-Plating an den Elektrodenrändern aufgrund einer inhomogenen Druckverteilung zurückgeht. Dies hat außerdem eine starke Gasbildung zur Folge, was einerseits zu einer lokalen Deaktivierung des Aktivmaterials und andererseits zu einer Degradation des noch aktiven Anoden-Aktivmaterials führt. Ein niedriger Druck führt hingegen zu einer homogenen Alterung, bei der ein gradueller Lithiumverlust den dominanten Alterungseffekt darstellt. In der Mitte der Anode bildet sich durch SEI-Wachstum und die Ablagerung von Zersetzungsprodukten des Elektrolyten ein Oberflächenfilm, der die Poren der Anode mit zunehmender Zyklenzahl zusetzt und damit zu Li-Plating an den Rändern der Anode führt. Als Folge kommt es auch bei niedrigem Druck im späteren Verlauf zu einer verstärkten Gasbildung und einer lokalen Deaktivierung von Aktivmaterial.

Die Versuchsreihe bestätigt die starke Abhängigkeit der auftretenden Alterungsmechanismen vom Zelldesign. Insbesondere bei gewickelten Pouch-Zellen ist eine optimierte mechanische Auslegung des Moduls unabdingbar, um im Fahrzeug die geforderte Lebensdauer gewährleisten zu können. Das Erreichen eines kritischen Drucks, der zu einem nichtlinearen Kapazitätsverlust der Zellen innerhalb von wenigen Zyklen führt, muss zwingend verhindert werden. Eine Möglichkeit ist hierbei der Einsatz von kleinen, flexiblen Modulen, die ein niedrigeres Druckniveau sicherstellen können. Bei der Verwendung von starren Modulen mit einer höheren Zellanzahl und einer hohen Modulsteifigkeit müssen optimal ausgelegte Pufferelemente eingesetzt werden, die den Druck über die Lebensdauer minimieren können. In der Auslegung muss jedoch das starke Zelldickenwachstum beachtet werden, das bei geringerem Druck auftritt.

5.5 Zyklische Alterung der gestackten SiO_x-Graphit/NMC 811 Zellen

5.5.1 Alterung, Druckentwicklung und Zelldickenwachstum

Als dritter Zelltyp wurden vier SiO_x-Graphit/NMC 811 Zellen mithilfe eines reduzierten Versuchsplans untersucht, um einen Ausblick zu geben, wie sich zukünftige, energiegesteigerte Zelltechnologien hinsichtlich Alterung, Druckentwicklung und ZDW in realistischen Modulverspannungen verhalten. Aufgrund der geringeren Versuchsanzahl ist lediglich eine qualitative Betrachtung der Effekte möglich.

Zu Beginn der Untersuchung weisen die Kapazitäten der Zellen mit einer Standardabweichung von 0,44 Ah eine hohe Streuung auf, die jedoch nicht vom äußeren Druck abhängt. In den folgenden 600 Zyklen verlieren alle Zellen stark an Kapazität und verfügen zum EoT über einen SoH von 79,2 % bis 82,6 % (vgl. Abbildung 5.27a). Die beiden Zellen mit einem niedrigen initialen Verspanndruck zeigen zu Beginn einen flacheren Kapazitätsverlauf, der nach ca. 400 Zyklen in eine schnellere Kapazitätsabnahme übergeht. Im Gegensatz dazu verlieren die Zellen mit einem höheren initialen Verspanndruck in den ersten Zyklen

schneller an Kapazität, bei niedriger Modulsteifigkeit flacht der Verlauf jedoch ab. Den stärksten Kapazitätsverlust nach 600 Zyklen weist Zelle 4 (65,0 kPa, 16,0 MPa mm⁻¹) auf (vgl. Abbildung 5.27b). Zu Beginn der Untersuchung verfügen die Zellen über einen hohen Innenwiderstand von (2,27 ± 0,03) mΩ, der unabhängig vom äußeren Druck ist. Der Innenwiderstand der Zellen mit einem hohen initialen Verspanndruck steigt in den ersten 100 Zyklen an, während bei niedrigem initialen Verspanndruck ein Absinken zu beobachten ist. Nach 600 Zyklen sind die Unterschiede jedoch nur noch gering. Den höchsten Anstieg des Innenwiderstands verzeichnet trotz initialem Absinken Zelle 2 (25,0 kPa, 3,2 MPa mm⁻¹) mit 47,8 %. Abbildung 5.27c zeigt die Entwicklung von Maximal- und Minimaldruck der vier Zellen über die Alterung. Den höchsten initialen Druck weist Zelle 4 auf, den geringsten Druck Zelle 2. Bei niedrigem initialen Verspanndruck stellt sich zwar im ersten Zyklus ein geringerer Maximaldruck ein, nach 600 Zyklen haben diese Zellen jedoch im Vergleich zu Zellen mit einem hohen initialen Verspanndruck einen ähnlich hohen bzw. höheren Druck aufgebaut. Diese Entwicklung ist auch aus dem irreversiblen ZDW (vgl. Abbildung 5.27d) ersichtlich. Nach anfänglich gleicher Wachstumsrate, ist ab Zyklus 300 bei den initial mit niedrigem Druck verspannten Zellen ein deutlich höheres irreversibles ZDW zu beobachten. Die steifere Modulverspannung führt aufgrund des höheren Drucks zu einem geringeren ZDW über die Alterung.

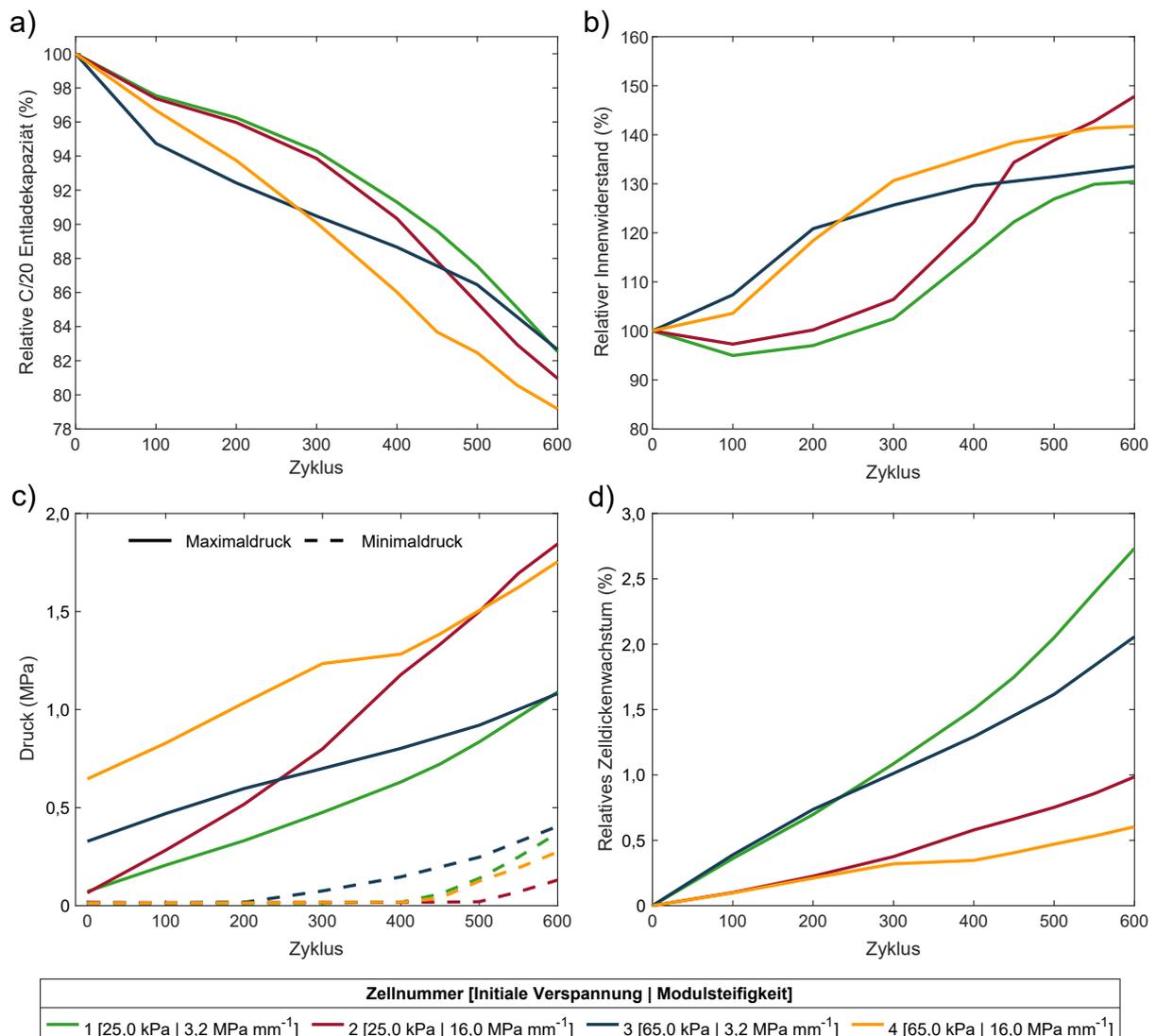


Abb. 5.27: Ergebnisse der zyklischen Alterung für Zelltyp C (SiO_x-Graphit/NMC 811): a) Relative C/20 Entladekapazität, b) relativer Innenwiderstand, c) Maximal- und Minimaldruck und d) relatives ZDW bei 100 % SoC.

5.5.2 Modellbildung und Effektanalyse

Die geringe Versuchsanzahl des vollfaktoriellen 2^2 -Versuchsplans erlaubt keine statistische Auswertung mithilfe einer ANOVA. Zur qualitativen Bewertung der Effekte wurde ein lineares Modell mit den beiden Haupteffekten und dem Wechselwirkungseffekt erstellt und an die Daten angepasst (vgl. Abbildung 5.28).

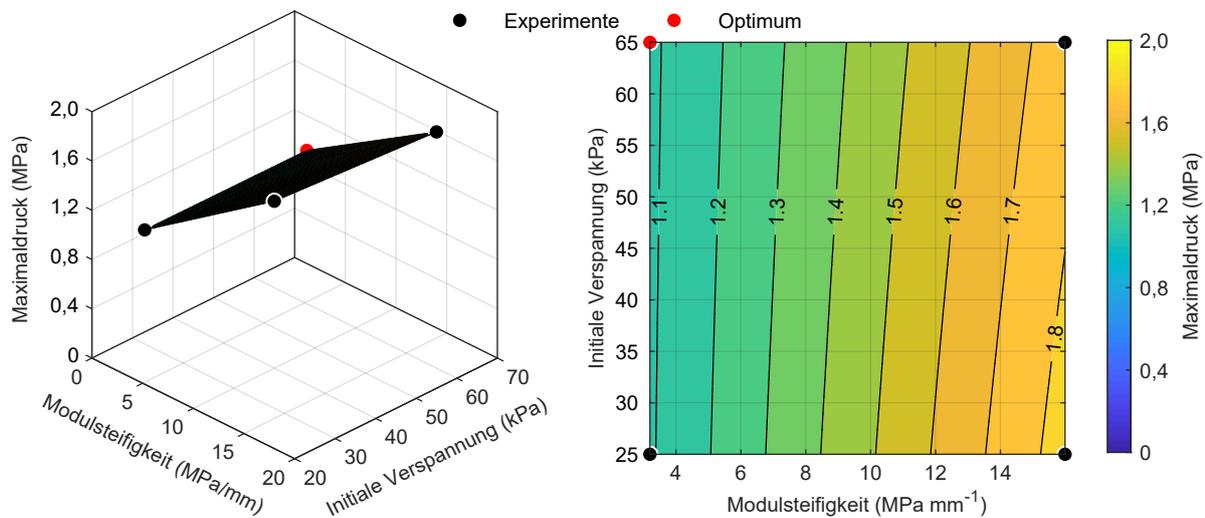


Abb. 5.28: 3D-Modell und 2D-Konturdiagramm des EoT-Maximaldrucks von Zelltyp C (SiO_x -Graphit/NMC 811).

Eine höhere Modulteiligkeit führt zu einem höheren Maximaldruck zum EoT. Der Effekt der initialen Verspannung ist abhängig von der Modulteiligkeit. Während bei einer niedrigen Modulteiligkeit nur ein geringer Effekt der initialen Verspannung zu beobachten ist, wird der Effekt mit zunehmender Modulteiligkeit größer. Bei hohen Modulteiligkeiten hat die initiale Verspannung einen negativen Effekt auf den Maximaldruck, d. h. der Druck sinkt mit steigendem initialen Verspanndruck. Der höchste Druck wird bei hoher Modulteiligkeit und niedrigem initialen Verspanndruck erreicht, das Optimum bei niedriger Modulteiligkeit und hohem initialen Verspanndruck. Eine Ursache für diesen widersprüchlichen Wechselwirkungseffekt könnte eine hohe Varianz der Zellteiligkeit aufgrund der prototypischen Fertigung sein.

Das Modell des SoH zeigt sowohl den Haupteffekt der Modulteiligkeit als auch den Wechselwirkungseffekt der beiden Faktoren (vgl. Abbildung 5.29).

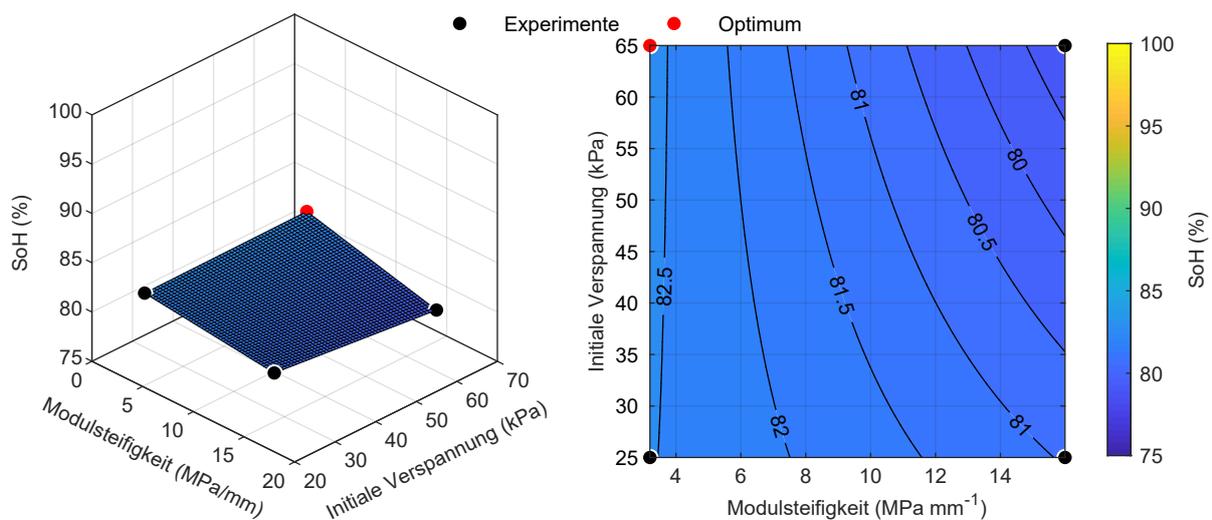


Abb. 5.29: 3D-Modell und 2D-Konturdiagramm des EoT-SoH von Zelltyp C (SiO_x -Graphit/NMC 811).

Ein Erhöhung der Modulsteifigkeit führt zu einem höheren Kapazitätsverlust, während der Effekt der initialen Verspannung nur bei hohen Modulsteifigkeit sichtbar ist. Der höchste Kapazitätsverlust wird bei einer hohen Modulsteifigkeit und einem hohen initialen Verspanndruck erreicht. Dies korreliert jedoch nicht mit dem höchsten Druck (vgl. Abbildung 5.28). Das Optimum wird bei einer niedrigen Modulsteifigkeit und einem hohen initialen Verspanndruck erreicht.

Abbildung 5.30 zeigt das lineare Modell des relativen Innenwiderstands nach 600 Zyklen. Zwar steigt der Innenwiderstand mit zunehmender Modulsteifigkeit, jedoch hängt die Antwortgröße zusätzlich von der initialen Verspannung ab. Bei niedriger Modulsteifigkeit, hat die initiale Verspannung einen positiven Effekt, d. h. der Innenwiderstands steigt mit zunehmendem initialen Verspanndruck. Bei hoher Modulsteifigkeit ist dieser Effekt negativ. Folglich wird der größte Anstieg des Innenwiderstand bei einer hohen Modulsteifigkeit und einem niedrigen initialen Verspanndruck erreicht; das Optimum hingegen bei einer niedrigen Modulsteifigkeit und einem geringen initialen Verspanndruck.

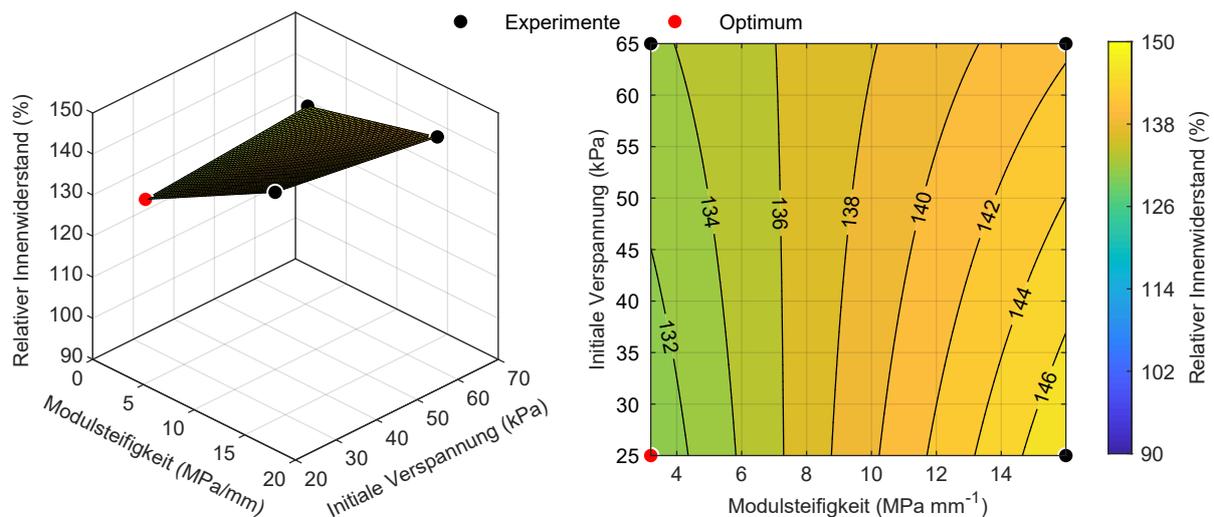


Abb. 5.30: 3D-Modell und 2D-Konturdiagramm des relativen EoT-Innenwiderstands von Zelltyp C (SiO_x -Graphit/NMC 811).

Anders als bei den vorherigen Zelltypen ist bei Zelltyp C keine eindeutige Korrelation von Druck und Alterung festzustellen. Zudem ist der entstehende Maximaldruck bei diesem Zelltyp nicht nur durch die beiden Faktoren zu erklären. Vielmehr bestimmt die initiale Verspannung und damit der initiale Maximaldruck den Verlauf der Alterung und des Zelldickenwachstums. Der Grund hierfür könnten unterschiedliche Mechanismen des ZDW sein, die zu unterschiedlich starkem Wachstum und Kapazitätsverlust führen. Zur Überprüfung dieser Hypothese werden im folgenden Kapitel zwei gealterte Zellen einer Post-Mortem-Analyse unterzogen und die differentiellen Spannungsverläufe der Zellen über die Alterung analysiert.

5.5.3 Post-Mortem-Analyse und elektrochemische Charakterisierung

Die Entwicklung der differentiellen Spannungskurven der vier Pouch-Zellen ist in Abbildung 5.31) über 600 Zyklen dargestellt. Die SiO_x -Graphit/NMC 811 Zellen verfügen über zwei Peaks im niedrigen SoC-Bereich, die charakteristisch für siliziumhaltige Anodenmaterialien sind [289]. Alle Zellen zeigen ein Abflachen der Graphit- und Silizium-Peaks, was auf eine zunehmend inhomogene Alterung hindeutet. Der abnehmende Abstand zwischen dem zweiten Graphit-Peak und dem Lade-Endpunkt deutet auf eine Verschiebung des Balancings und damit einen limitierenden Lithiumverlust hin. Außerdem zeigen alle Zellen einen Anoden-Aktivmaterialverlust, da die Abstände zwischen den Anoden-Peaks abnehmen. Im direkten Vergleich von Zelle 1 und Zelle 4 (siehe Abbildung 5.31a und d) zeigt Zelle 4 eine stärkere inhomogene Alterung und einen höheren Lithiumverlust als Zelle 1, die nur einem geringeren Druck ausgesetzt war.

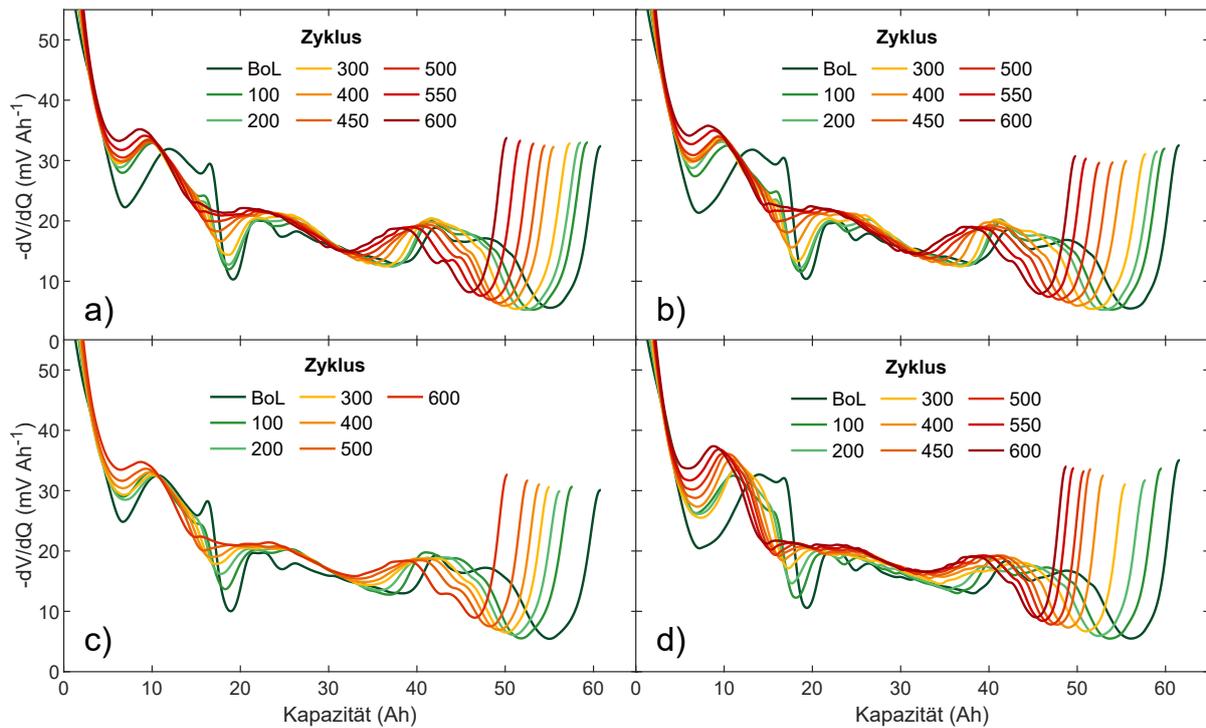


Abb. 5.31: Differentielle Spannungskurven der a)-d) Zellen 1-4 von Zelltyp C (SiO_x -Graphit/NMC 811).

Im Vergleich zur frischen Anode (vgl. Abbildung 5.32a) zeigen die gealterten Anoden von Zelle 1 und Zelle 4 (siehe Abbildung 5.32b und c) Bereiche mit deutlich sichtbaren Ablagerungen. Bei Zelle 1 sind diese Ablagerungen an den Rändern der Anode stark ausgeprägt. Dieses Muster ist charakteristisch für Li-Plating aufgrund einer inhomogenen Stromdichteverteilung am Anodenüberhang [63]. Ausgehend von den Randbereichen setzt sich das Li-Plating mit abnehmender Intensität ins Innere der Zelle fort. Zudem sind in der Mitte der Anode inselartige Ablagerungen festzustellen, die u. a. bei einer Gasbildung auftreten können, wenn das Gas nicht verdrängt wird [16, 160] oder Teile der Elektrode austrocknen [160, 207]. Beide Mechanismen können zu einer inhomogenen Stromdichteverteilung und damit zu Li-Plating führen.

Aufgrund der geringen Gasbildung und des ausreichend hohen Drucks bei Zelle 1, scheint die Austrocknung des Elektrolyten eine plausible Erklärung zu sein. Bei Zelle 4, die einem signifikant höheren Druck ausgesetzt war, liegen großflächige Ablagerungen an den Rändern der Anode vor, die auf Li-Plating zurückzuführen sind. Der Grund hierfür könnte eine leicht inhomogene Druckverteilung sein, die durch eine Kompression des Separators einen höheren Ionenwiderstand in der Mitte der Zelle verursacht. Als Folge könnte es an den Rändern verstärkt zu Li-Plating kommen, das sich ausgehend vom marginalen Li-Plating an den Rändern des Anodenüberhangs nach innen fortsetzt. In der Mitte der Anode sind, wie bei Zelle 1, inselartige Ablagerungen zu erkennen. Aufgrund des hohen Drucks, der bereits zum BoL bei über 0,5 MPa lag, können Gasblasen hier als Ursache ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist auch hier eine lokale Austrocknung der Elektroden durch eine Verdrängung bzw. Zersetzung des Elektrolyten.

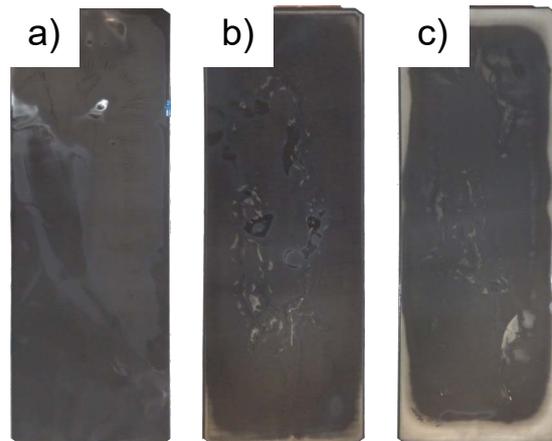


Abb. 5.32: Anoden der a) frischen Zelle, b) Zelle 1 (SoH 82,5 %) und c) Zelle 4 (SoH 79,2 %) von Zelltyp C (SiO_x -Graphit/NMC 811).

Die Ergebnisse der Post-Mortem-Analyse und der Zellvolumenmessung sind in Tabelle 5.14 zusammengefasst. Die untersuchten Zellen zeigen keine äußerlichen Anzeichen für Gasbildung. Das Zellvolumen wurde nur bei Zelle 1 und der frischen Zelle vermessen, jedoch ist ein ähnlicher Wert für Zelle 4 zu erwarten. Im Rahmen der Post-Mortem-Analyse wurden lediglich die Dicken der Elektroden und ihre morphologischen Eigenschaften anhand von REM-Aufnahmen bewertet.

Tab. 5.14: Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Pouch-Zellen sowie die Ergebnisse der Post-Mortem-Analysen von Zelltyp C (SiO_x -Graphit/NMC 811).

Parameter	BoL-Zelle	Zelle 1	Zelle 4
SoH (%)	100	82,5	79,2
Maximaldruck (MPa)	-	1,09	1,75
Zellvolumenänderung (ml)	-	2,0	-
Anode			
Relative Dicke (%) ^{a)}	100,0 ± 0,6	113,0 ± 1,3	109,1 ± 0,6
Porosität (%)	18,4	10,9 ^{b)}	12,1
Kathode			
Relative Dicke (%) ^{a)}	100,0 ± 0,8	101,5 ± 0,8	101,5 ± 0,8
Median der Partikelgröße (μm^2)	1,188	1,550	1,446

^{a)} doppelseitig beschichtet

^{b)} Aufgrund der starken Ablösung der Beschichtung wurde nur eine $220 \times 50 \mu\text{m}$ große Fläche analysiert

Eine Darstellung der REM-Aufnahmen der Querschnitte analog zu Zelltyp A und B ist nicht möglich, da Details zum Material der Geheimhaltung unterliegen. Die Kathoden der gealterten Zellen zeigen im Vergleich zur BoL-Kathode keine signifikanten morphologischen Veränderungen. Zwar sind bei den Aktivmaterialpartikeln der gealterten Kathoden häufiger intrapartikuläre Risse zu beobachten, jedoch führen diese Risse nicht vermehrt zu Partikelbrüchen oder einer Pulverisierung des Aktivmaterials, wie das bei Zelltyp A zu beobachten war (vgl. Kapitel 5.3.4). Der Wert des Medians der Partikelgröße liegt bei den gealterten Kathoden höher als zum BoL (vgl. Tabelle 5.14). Die gealterten Kathoden sind außerdem um etwa 1,5% gewachsen (siehe Tabelle 5.14). Das Kathodenwachstum ist damit etwas geringer als bei Zelltyp B (1,6% bis 2,4%) und als die Werte aus der Literatur, die in einem Bereich von 2,2% bis 9% für NMC 111 und NMC 622 liegen [206, 223]. Angesichts der geringen morphologischen Veränderungen erscheint eine Degradation des Kathoden-Aktivmaterials bei Zelltyp C unwahrscheinlich.

Die Anoden der gealterten Zellen sind im Vergleich zur BoL-Anode deutlich dichter gepackt. Dies spiegelt sich auch in der Porosität wider. Während zum BoL eine Porosität von 18,4% vorliegt, weisen die gealterten Anoden von Zelle 1 und 4 nur noch eine Porosität von 10,9% bzw. 12,1% auf. Gleichzeitig verzeichnen die Anoden ein Wachstum von 13,0% bzw. 9,1% bei Zelle 1 und 4. Ein deutlich höheres Anodenwachstum von 29,1% wurde von MÜLLER et al. [17] bei einer starr verspannten Si-Graphit/NMC 811 Zelle mit 8% Silizium gemessen. Dies korrelierte mit einer Abnahme der Porosität um 4,6%, was mit einer beschleunigten Elektrolytzersetzung und damit verbundenen Porenverschlüssen begründet wurde. Der Grund für die Unterschiede könnte im geringeren Siliziumgehalt der hier untersuchten Zelle liegen. Außerdem enthält Zelltyp C SiO_x anstelle eines Nano-Si-Materials. Das höhere Wachstum der Anode von Zelle 1 bei gleichzeitig geringerer Porosität im Vergleich zu Zelle 4 deutet auf eine stärkere Elektrolytzersetzung bzw. ein verstärktes SEI-Wachstum hin. Eine mögliche Erklärung könnte eine kontinuierliche Veränderung der Schüttung der Partikel in der Elektrodenstruktur bei geringem Druck sein, was zur Entstehung neuer aktiver Oberflächen führen kann, an denen Elektrolytzersetzungsreaktionen stattfinden können. Eine weitere Ursache könnte eine geringere plastische Verformung der Elektrode durch den niedrigeren Druck sein. Zudem zeigen die REM-Aufnahmen der Proben aus dem mittleren Bereich der beiden gealterten Anoden die Bildung von Deckschichten, bei denen es sich wahrscheinlich um Ablagerungen metallischen Lithiums handelt.

Die unterschiedlichen Alterungsverläufe lassen sich folglich hauptsächlich durch SEI-Wachstum bzw. einer Elektrolytzersetzung und Li-Plating an den Rändern der Elektrode erklären. Bei niedrigem Druck kommt es vor allem zu starkem SEI-Wachstum bzw. verstärkter Elektrolytzersetzung, was zuerst zu einem graduellen Kapazitätsverlust führt. Das zunehmende Zusetzen der Poren führt im weiteren Verlauf zum Einsetzen von Li-Plating, bevorzugt an den Stellen, an denen bereits durch den Anodenüberhang eine inhomogene Stromdichteverteilung vorherrscht. Bei hohem Druck kommt es vermutlich aufgrund einer inhomogenen Druckbelastung oder einer Austrocknung an den Rändern der Anoden zu großflächigem Li-Plating. Unabhängig vom Druck trocknen die Elektroden in der Mitte aus und es kommt zu inselförmigem Li-Plating rund um die elektrochemisch deaktivierten Bereiche.

5.5.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Im Rahmen der dritten zyklischen Alterungsstudie wurde der Einfluss der Modulverspannung auf die Verläufe von Kapazität und Innenwiderstand sowie die Druckentwicklung und das Zelldickenwachstum bei gestackten Hochenergie-Zellen des Zelltyps C mit SiO_x -Graphit-Kompositanode und NMC 811 Kathode untersucht. Zur Effektanalyse wurde ein reduzierter Versuchsplan auf Basis des zentral zusammengesetzten Versuchsplans durchgeführt. Nach 600 Zyklen wird der Maximaldruck hauptsächlich durch die Modulsteifigkeit bestimmt und nur bei hohen Modulsteifigkeiten wird ein leichter Einfluss der initialen Verspannung ersichtlich.

Der Verlauf des Kapazitätsverlusts ist stark abhängig von der initialen Verspannung. Bei niedrigem initialen Verspanndruck erfolgt zuerst ein langsamer linearer Kapazitätsverlust, der wahrscheinlich auf SEI-Wachstum zurückgeht. Mit zunehmender Alterung setzen sich die Poren zu und es kommt zu einer schnelleren Kapazitätsabnahme durch das einsetzende Li-Plating. Bei einem hohen initialen Verspanndruck ist die Kapazitätsabnahme zwar zu Beginn etwas schneller, bleibt jedoch anschließend weitestgehend linear. Eine Post-Mortem-Analyse zeigt, dass bei diesem Verlauf stärkeres Li-Plating an den Rändern der Anode auftritt, vermutlich ausgelöst durch eine leicht inhomogene Druckverteilung bedingt durch den höheren äußeren Druck oder ein Austrocknen der Elektroden.

Die Untersuchungen bestätigen, dass das mechanische Moduldesign insbesondere bei energiereichen Zellen der nächsten Generation einen großen Einfluss auf die Druckentwicklung und die Alterung der Zellen hat. Je nach Art der Verspannung ist eine sehr hohe Druckentwicklung zu beobachten, die durch das hohe reversible und irreversible Wachstum bedingt ist. Zudem ist bei diesen Zellen eine optimale Druckbelastung notwendig, um ein verstärktes SEI-Wachstum und damit ein Zusetzen der Poren zu verhindern, die zu einer beschleunigten Kapazitätsabnahme führen können. Zukünftig wird der Siliziumanteil der Anode zur Erhöhung der Energiedichte gesteigert werden müssen. Dies birgt aufgrund der höheren Ausdehnung und der damit verbundenen Druckentwicklung jedoch Risiken, die durch eine Optimierung des Moduldesigns bzw. des Designs des Zellgehäuses bei prismatischen Hardcase-Zellen abgefangen werden müssen.

5.6 Zusammenfassender Vergleich der Zelltypen

Ziel dieser Grundlagenuntersuchung war es, die Effekte der Modulverspannung, d. h. der Modulsteifigkeit und der initialen Verspannung, auf die Druckentwicklung im Modul und die Wechselwirkungen mit der Zellalterung bei unterschiedlichen Zelldesigns und -chemien zu beurteilen. Einige Effekte sind bei allen drei Zelltypen zu beobachten, insbesondere die auftretenden Alterungsmechanismen sind jedoch stark abhängig vom untersuchten Zelltyp. Die Modulsteifigkeit hatte bei allen drei Zelltypen den größten Effekt auf die Druckentwicklung. Eine Erhöhung der Modulsteifigkeit führt generell zu einem höheren Maximaldruck. Der Effekt der initialen Verspannung hingegen hängt sehr stark von den mechanischen Eigenschaften der Zellen ab. Bei den gestackten Graphit/NMC 622 Zellen (Zelltyp A), sind sowohl statistisch signifikante Haupt- als auch Wechselwirkungseffekte zu beobachten (vgl. Kapitel 5.3.2). Die gewickelten Graphit/NMC 532 Zellen (Zelltyp B) verfügen aufgrund ihres Zelldesigns und der daraus resultieren-

den inhomogenen Druckverteilung über eine hohe Streuung der mechanischen Eigenschaften, weshalb die initiale Verspannung nur einen nachrangigen Einfluss hat (vgl. Kapitel 5.4.2). Bei den gestackten SiO_x-Graphit/NMC 811 Zellen (Zelltyp C), bestimmt die initiale Verspannung maßgeblich den Verlauf der Druckentwicklung und das Zelldickenwachstum über die Alterung (vgl. Kapitel 5.5.1).

Alle drei Zelltypen zeigen eine starke Druckabhängigkeit der Alterung bzw. des Kapazitätsverlustes und des Anstiegs des Innenwiderstands. Die dominanten Alterungsmechanismen und die limitierenden Alterungseffekte sind stark abhängig von Zellchemie und Zelldesign. Bei den gestackten Graphit/NMC 622 Zellen (Zelltyp A) ist eine klare Korrelation von Druck und Kapazitätsverlust ersichtlich (vgl. Kapitel 5.3.3). Sowohl die elektrochemische Charakterisierung als auch die Post-Mortem-Analyse zeigen einen starken Aktivmaterialverlust der Kathode, bedingt durch Partikelbrüche. Mit steigendem Druck ist eine zunehmende Inhomogenität der Alterung festzustellen, die durch eine inhomogene Lithiierung der Anode, lokales Li-Plating und einen inhomogenen Kathoden-Aktivmaterialverlust verursacht wird (vgl. Kapitel 5.3.4). Bei den gewickelten Graphit/NMC 532 Zellen (Zelltyp B) wird die Alterung mit steigendem Druck ebenfalls inhomogen. Der Grund hierfür ist eine inhomogene Druckverteilung auf die Jelly Roll, die zu einer inhomogenen Stromdichteverteilung und damit zu Li-Plating an den Rändern der Anode führt. Als Folge kommt es zu einer verstärkten Gasbildung, bei der das Gas nicht mehr aus den Elektroden-schichten verdrängt werden kann und Teile der Elektroden elektrochemisch deaktiviert werden. Dieser selbstverstärkende Effekt führt zu einem extremen Kapazitätsverlust innerhalb von wenigen Zyklen (vgl. Kapitel 5.4.4 und Kapitel 5.4.5). Der Druck bestimmt bei den gestackten SiO_x-Graphit/NMC 811 Zellen (Zelltyp C) maßgeblich den Verlauf der Alterung. Bei geringem Druck führt ein verstärktes SEI-Wachstum mit zunehmender Zyklenzahl zu einem Zusetzen der Poren und dem anschließenden Einsetzen von Li-Plating. Bei höherem Druck tritt, wahrscheinlich aufgrund einer leicht inhomogenen Druckbelastung, ähnlich wie bei Zelltyp B verstärkt Li-Plating an den Rändern der Anode auf. Gleichzeitig verringert der hohe Druck ein starkes Anodenwachstum und das Zusetzen der Poren (vgl. Kapitel 5.5.3).

Die zyklischen Alterungsstudien verdeutlichen den großen Einfluss der Wechselwirkungen von Moduldesign, Zelldickenwachstum, Zelldesign und Zellchemie auf die vorherrschenden Alterungsmechanismen. Die Ergebnisse zeigen, wie wichtig ein optimales mechanisches Moduldesign zur Erhöhung der Lebensdauer und volumetrischen Energiedichte von Zellen und Modulen ist. Aufgrund der gerafften Tests und der niedrigen Temperaturen ist es jedoch nicht möglich, anhand dieser Alterungsstudien Rückschlüsse auf die realen Alterungsmechanismen zu ziehen, da beim Einsatz von Li-Ionen Zellen in Elektrofahrzeugen zwangsweise auch kalendarische Alterung auftritt. Deshalb wurde zusätzlich eine kalendarische Alterungsstudie zur Beurteilung der dominanten Alterungseffekte und mögliche Wechselwirkungen mit der Modulverspannung durchgeführt (vgl. Kapitel 6)

6 Einfluss der Modulverspannung auf die kalendarische Alterung

6.1 Zielsetzung

Das Ziel dieser Untersuchung ist es, die Effekte einer realistischen Modulverspannung auf die Zellalterung und die Wechselwirkungen zwischen Alterungseffekten und mechanischen Randbedingungen bei kalendarischer Alterung zu quantifizieren. Hierzu sollen die Effekte von Modulsteifigkeit und initialer Verspannung auf den Kapazitätsverlust, den Anstieg des Innenwiderstands und die Druckentwicklung im Modul im Rahmen einer kalendarischen Alterungsstudie untersucht werden. Die dominanten Alterungsmechanismen der kalendarischen Alterung sollen mithilfe von elektrochemischer Charakterisierung identifiziert und hinsichtlich ihrer Druckabhängigkeit analysiert werden. Anhand von drei unterschiedlichen Zelltypen, die sich bezüglich ihres Zelldesigns und der Zellchemie unterscheiden, werden zudem Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Verlauf der Alterung und der Druckentwicklung bewertet.

6.2 Experimentelle Details

Im Rahmen dieser Alterungsstudie wurden vier gestackte Graphit/NMC 622 Zellen (Zelltyp A), vier gewickelte Graphit/NMC 532 Zellen (Zelltyp B), und vier SiO_x -Graphit/NMC 811 Zellen (Zelltyp C2) mit einer Nennkapazität im Bereich von 58 Ah bis 60 Ah und einem SiO_x -Anteil von 4 % bis 6 % untersucht.

Da im ersten Schritt überprüft werden soll, ob die beiden Faktoren Modulsteifigkeit und initiale Verspannung überhaupt einen Einfluss auf die kalendarische Alterung haben, wurde für jeden der drei Zelltypen ein vollfaktorieller 2^2 -Versuchsplan angewandt, der sich nachträglich zu einem zentral zusammengesetzten Versuchsplan erweitern lässt. Die vier Versuchspunkte entsprechen den Einzelversuchen 1-4 des zentral zusammengesetzten Versuchsplans der zyklischen Alterung (siehe Tabelle 6.1).

Tab. 6.1: Liste der Versuche, Zellnummern und Faktorstufenkombinationen der kalendarischen Alterung.

Zelle	Modulsteifigkeit (MPa mm ⁻¹)	Initiale Verspannung (kPa)
1	3,2	25
2	16,0	25
3	3,2	65
4	16,0	65

Vor Beginn der Alterungsmessung wurden die Zellen bei einem SoC von 30 % in die auf 50 °C temperierten mechanischen Versuchsaufbauten eingelegt und durch ein gleichmäßiges Anziehen der Muttern initial verspannt. Nach einer Pause von 30 min wurden die Muttern nochmals angezogen, um die Relaxation bzw. Retardation von Zelldicke und Kraft auszugleichen. Eine Übersicht der zur Einstellung der Modulsteifigkeit verwendeten Konfigurationen des Versuchsaufbaus ist in Tabelle A.4 zusammengestellt. Die kalendarische Alterung wurde bei einer Umgebungstemperatur von 50 °C und einem SoC von 80 % durchgeführt. Zur Bestimmung von Kapazität und Innenwiderstand wurde nach der initialen Verspannung und anschließend nach jeweils 14 Tagen ein RPT bei 50 °C durchgeführt, der grundsätzlich dem RPT der zyklischen Alterung entspricht. Die Ladeströme der Stufenladeprofile wurden jedoch an die erhöhten Temperaturen angepasst (siehe Kapitel A.2). Die Durchführung des RPTs bei 50 °C verhindert lange Zeiten zum Temperieren der massiven Versuchsaufbauten. Die Einstellung des SoC erfolgte im Anschluss an den jeweiligen RPT ohne Nachladen während der Lagerung.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Alterung und Druckentwicklung

Zu Beginn der kalendarischen Alterung zeigen alle Zellen einen verstärkten Kapazitätsverlust, der im weiteren Verlauf in eine schwächere lineare Alterung übergeht (vgl. Abbildung 6.1). Bei Zelltyp B (vgl. Abbildung 6.1d) ist der initiale Kapazitätsverlust weniger stark ausgeprägt. Alle drei Zelltypen zeigen zum EoT nach einem Jahr Lagerungsdauer nur leichte Kapazitätsunterschiede, die zudem unabhängig von der Modulverspannung sind. Am höchsten fällt die Streuung der Restkapazität bei Zelltyp B mit einem Unterschied von ca. 2% zwischen den Zellen 2 und 3 aus.

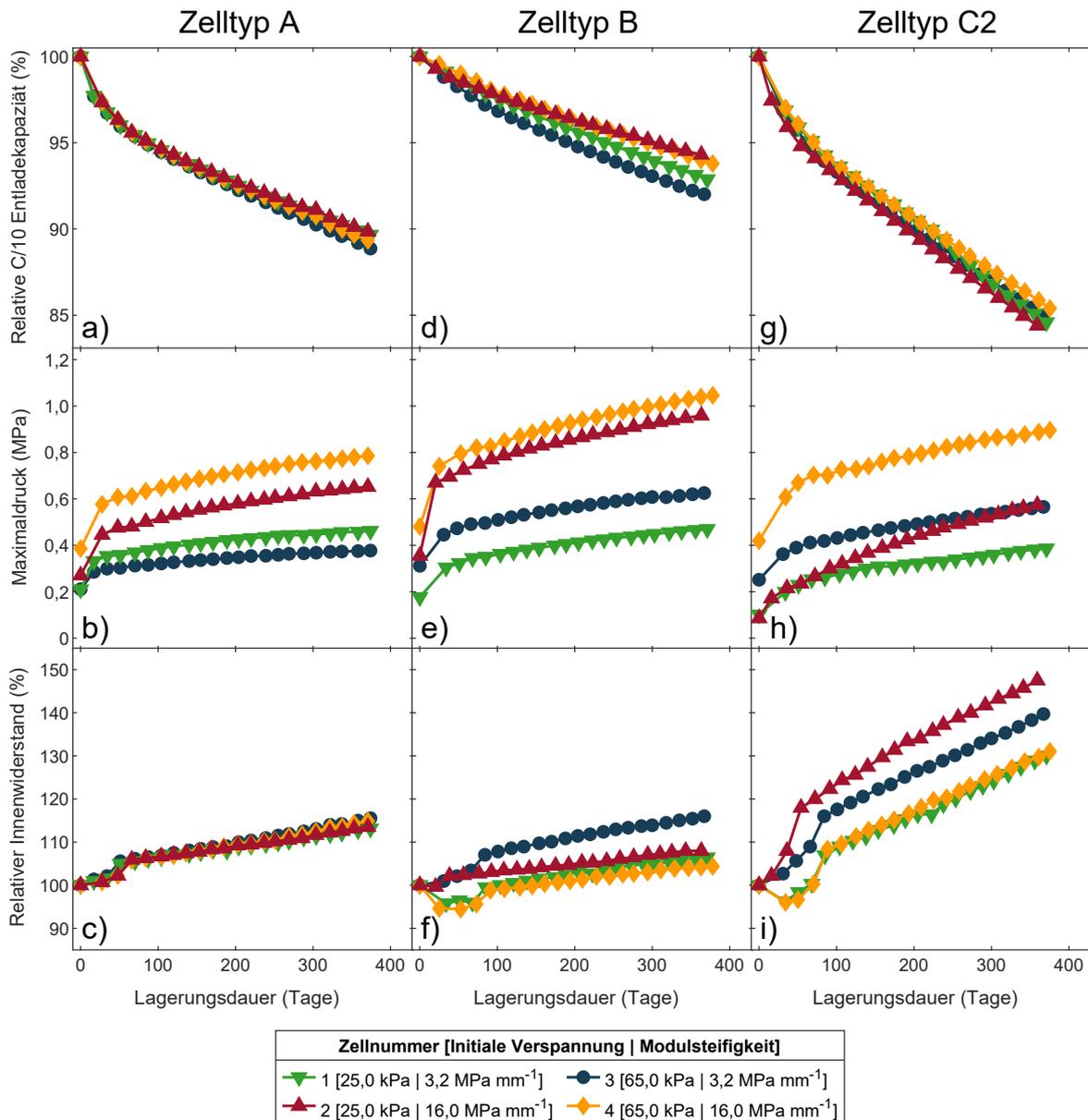


Abb. 6.1: Ergebnisse der kalendarischen Alterung: Relative C/10 Entladekapazität, Maximaldruck und relativer Innenwiderstand von a)-c) Zelltyp A (Graphit/NMC 622), d)-f) Zelltyp B (Graphit/NMC 532) und g)-i) Zelltyp C2 (SiO_x-Graphit/NMC 811).

Generell führt eine höhere Modulsteifigkeit bei allen drei Zelltypen zu einer höheren Druckentwicklung. Im Gegensatz dazu beeinflusst die initiale Verspannung bei Zelltyp A lediglich bei einer hohen Modulsteifigkeit den initialen Maximaldruck. Bei einer niedrigen Modulsteifigkeit hat die initiale Verspannung

zwar keinen Einfluss auf den initialen Maximaldruck, jedoch hängt die weitere Druckentwicklung von diesem Faktor ab. Den höchsten Maximaldruck bei Zelltyp A weist Zelle 4 (65,0 kPa, 16,0 MPa mm⁻¹) mit 0,79 MPa nach einem Jahr Lagerungsdauer auf. Ähnliche Effekte sind bei Zelltyp B zu beobachten, jedoch zeigt sich bei diesem Zelltyp bei einer niedrigen Modulsteifigkeit ein Einfluss der initialen Verspannung (vgl. Abbildung 6.1e). Der höchste Druck wird auch hier von Zelle 4 erreicht und liegt bei 1,05 MPa. Die Druckentwicklung der Zellen von Zelltyp C2 zeigt ähnliche Effekte, wie sie bereits von der zyklischen Alterung des Zelltyps C bekannt sind (siehe Kapitel 5.5.1). Bei einem geringen initialen Verspanndruck ist kein Effekt der Modulsteifigkeit auf den BoL-Maximaldruck zu erkennen. Bei einem größeren initialen Verspanndruck bewirkt eine hohe Modulsteifigkeit jedoch einen höheren initialen Druck (vgl. Abbildung 6.1h). Das Maximum wird bei Zelltyp C2, wie auch bei den anderen beiden Zelltypen, von Zelle 4 erreicht und liegt bei 0,90 MPa.

Der Verlauf des relativen Innenwiderstands der vier Zellen von Zelltyp A zeigt nur einen leichten Anstieg über die Alterung und geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Zellen (vgl. Abbildung 6.1c). Bei Zelltyp B sind zwar Unterschiede von mehr als 15 % über die Alterung zu beobachten, jedoch korrelieren diese nicht mit dem auf die Zellen wirkenden Maximaldruck (vgl. Abbildung 6.1f). Auch die hohe Varianz der vier Zellen von Zelltyp C2 lässt sich nicht durch Unterschiede im Maximaldruck erklären (siehe Abbildung 6.1i). Bei allen untersuchten Zellen ist ein Knick im Verlauf des Innenwiderstands zu beobachten (z.B. nach ca. 35 bis 65 Tagen bei Zelltyp A). Dieser Anstieg geht auf eine verbesserte Wärmeabfuhr und damit geringere Zelltemperatur beim RPT durch eine Optimierung des Temperiersystems zurück (vgl. Abbildung A.14).

6.3.2 Effektanalyse

Modulsteifigkeit und initiale Verspannung haben in erster Linie einen Einfluss auf den Druck und dessen Entwicklung über die Alterung. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Haupteffekte der beiden Faktoren und ihr Wechselwirkungseffekt analysiert und in Form eines Effektdiagramms zum BoL und EoT in Abbildung 6.2 zusammengefasst.

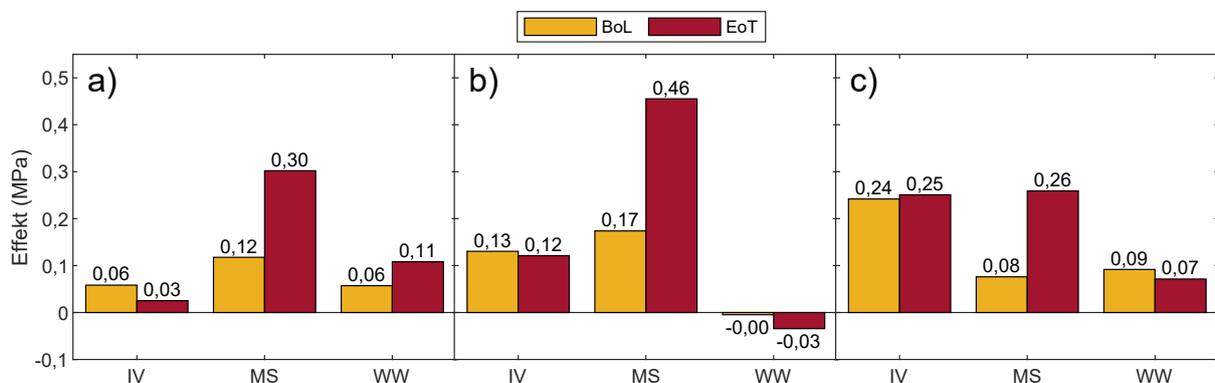


Abb. 6.2: Effektdiagramm der Faktoren initiale Verspannung (IV), Modulsteifigkeit (MS) und des Wechselwirkungseffekts (WW) auf den BoL- und EoT-Maximaldruck von a) Zelltyp A (Graphit/NMC 622), b) Zelltyp B (Graphit/NMC 532) und c) Zelltyp C2 (SiO_x-Graphit/NMC 811).

Bei der Druckentwicklung von Zelltyp A sind zum BoL und nach einem Jahr Lagerungsdauer positive Haupt- und Wechselwirkungseffekte der beiden Faktoren ersichtlich (vgl. Abbildung 6.2a). Mit zunehmender Lagerungsdauer nimmt der Effekt der initialen Verspannung ab, gleichzeitig nehmen der Effekt der Modulsteifigkeit und die Wechselwirkung von Modulsteifigkeit und initialer Verspannung weiter zu. Dies zeigt den zunehmenden Einfluss des irreversiblen Zelldickenwachstums auf die Druckentwicklung über die Alterung. Im Falle von Zelltyp B sind sowohl zum BoL als auch zum EoT deutliche positive Haupteffekte festzustellen. Wie bereits bei Zelltyp A nimmt der Effekt der Modulsteifigkeit mit fortschrei-

tender Lagerungsdauer weiter zu, der Effekt der initialen Verspannung bleibt jedoch auf einem ähnlichen Niveau. Im direkten Vergleich ist der leicht negative Wechselwirkungseffekt vernachlässigbar. Die initiale Verspannung hat bei Zelltyp C2 einen deutlich größeren Effekt als bei den anderen beiden Zelltypen. Die Modulsteifigkeit hat zum BoL nur einen geringen Effekt. Mit zunehmender Lagerungsdauer verstärken sich beide Haupteffekte. Die Wechselwirkung der beiden Faktoren wird hingegen schwächer.

Die Ergebnisse der Effektanalyse zeigen, dass der Maximaldruck zwar bei allen drei Zelltypen von den Faktoren initiale Verspannung und Modulsteifigkeit abhängt, die Effekte jedoch je nach Zelltyp unterschiedlich ausgeprägt sind. Allgemein nimmt der Effekt der Modulsteifigkeit bei den untersuchten Zelltypen über die Alterung zu. Dies könnte daran liegen, dass alle Zellen eines Zelltyps ein ähnliches irreversibles ZDW aufweisen und die Druckentwicklung damit hauptsächlich von der Modulsteifigkeit bestimmt wird. Aufgrund der geringen Unterschiede im Kapazitätsverlust und Anstieg des Innenwiderstands wird im Folgenden auf eine grafische Darstellung der Effekte auf diese Antwortgrößen verzichtet. Im Falle von Zelltyp A und C2 sind die Unterschiede im Kapazitätsverlauf derart gering, dass ein Einfluss des Drucks ausgeschlossen werden kann. Die Unterschiede bei Zelltyp B korrelieren zudem nicht mit dem Maximaldruck bzw. der Druckentwicklung. Auch der relative Innenwiderstand wird nicht maßgeblich vom äußeren Druck beeinflusst. Bei Zelltyp A ist nur eine geringe Varianz über die Alterung zu beobachten. Die größeren Unterschiede bei Zelltyp B und C2 korrelieren wiederum nicht mit der Druckentwicklung. Folglich kann geschlussfolgert werden, dass die dominanten Alterungsmechanismen bzw. die limitierenden Alterungseffekte bei der kalendarischen Alterung der drei Zelltypen nicht druckabhängig sind. Zur Aufklärung, welche Alterungsmechanismen bzw. Alterungseffekte auftreten, wird im Folgenden eine elektrochemische Charakterisierung der Zellen durchgeführt.

6.3.3 Elektrochemische Charakterisierung der Pouch-Zellen

Zur elektrochemischen Charakterisierung der Zellen wurden im Rahmen des RPT C/10 Entladungen durchgeführt. Die Verläufe der differentiellen Spannungskurven der vier Zellen eines Zelltyps zeigen keine deutlichen Abweichungen, weshalb in Abbildung 6.3 nur ein Verlauf pro Zelltyp dargestellt ist. Dies bestätigt die Annahme, dass die dominanten Alterungsmechanismen, die für den Kapazitätsverlust verantwortlich sind, im untersuchten Druckbereich nicht druckabhängig sind. Im Gegensatz zur zyklischen Alterung ist die kalendarische Alterung bei allen Zellen sehr homogen, die charakteristischen Peaks der Anoden-Aktivmaterialien sind auch zum EoT noch deutlich zu erkennen. Bei allen drei Zelltypen nimmt der Abstand zwischen dem zweiten Graphit-Peak und dem Ende der Ladung mit der Lagerungsdauer ab. Dies zeigt eine Verschiebung des Balancings von Anode und Kathode, die auf einen anodenseitigen Lithiumverlust zurückgeht [271, 272, 290]. Als Hauptursache für die beobachteten Lithiumverluste bei kalendarischer Alterung gilt vor allem das SEI-Wachstum und die Zersetzung des Elektrolyten [137, 239, 272]. Ein Anoden-Aktivmaterialverlust kann bei Zelltyp A und B aufgrund des konstanten Abstands zwischen den Graphit-Peaks ausgeschlossen werden. Die leichten Unterschiede bei Zelltyp A sind auf die Entstehung eines zweiten Peaks bzw. die Aufteilung des ersten Graphit-Peaks zurückzuführen. Bei Zelltyp C2 ist eine Auswertung des Anoden-Aktivmaterialverlustes nicht möglich, da sich der zweite Peak des Graphits und der Peak der nickelreichen Kathode [272] mit zunehmender Alterung vereinen, jedoch ist ein Aktivmaterialverlust der Anode unwahrscheinlich. Trotzdem ist auch hier eine Verkleinerung des Abstands zwischen dem neuentstandenen Peak und dem Ende der Ladung ersichtlich. Zelltyp A und B zeigen außerdem einen leichten Anstieg des zweiten charakteristischen Bereichs der NMC-Kathode (vgl. Kapitel 4.3). Dieser Anstieg ist wahrscheinlich auf eine Verschiebung des Balancings zurückzuführen und nicht auf einen Kathoden-Aktivmaterialverlust. Als dominanter Alterungsmechanismus lässt sich folglich bei allen drei Zelltypen ein gradueller Lithiumverlust feststellen, der mit großer Wahrscheinlichkeit auf ein Wachstum der SEI und die Elektrolytzersetzung zurückgeht. Da SEI-Wachstum als eine der Hauptursachen für das irreversible ZDW gilt (siehe Kapitel 3.5), erklärt dieser Alterungsmechanismus auch die beobachtete Druckentwicklung. Die geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Zellen zeigen, dass das kalendarische SEI-Wachstum nicht vom äußeren Druck bzw. der Modulverspannung abhängt.

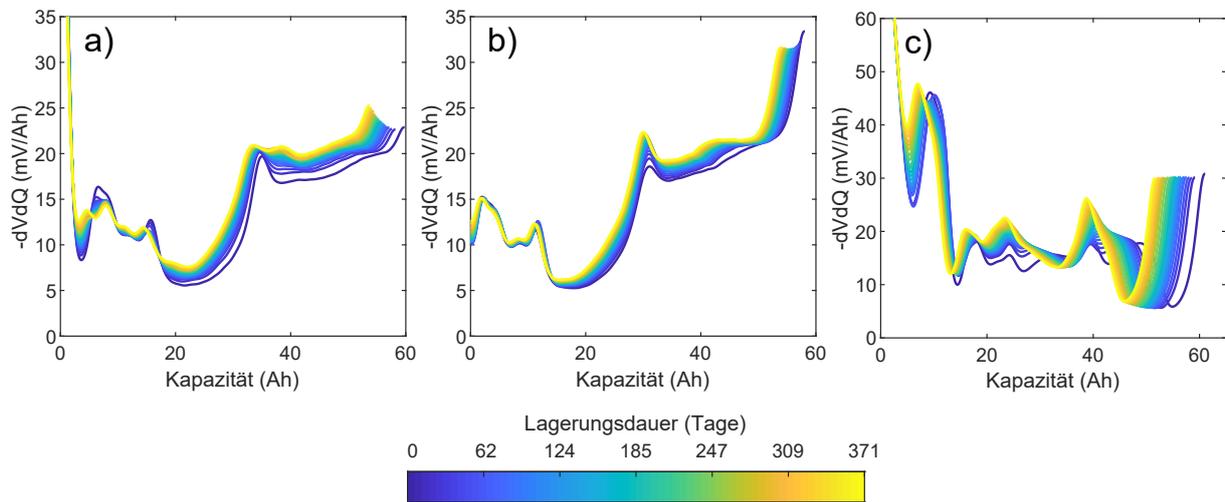


Abb. 6.3: Verlauf der differentiellen Spannungskurven jeweils einer Pouch-Zelle von a) Zelltyp A (Graphit/NMC 622), b) Zelltyp B (Graphit/NMC 532) und c) Zelltyp C2 (SiO_x-Graphit/NMC 811) über die Alterung.

6.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Im Rahmen dieser Alterungsstudie wurde der Einfluss der Modulverspannung auf die kalendarische Alterung von drei Zelltypen untersucht. Die beiden Faktoren Modulsteifigkeit und initiale Verspannung haben deutliche Effekte auf die Druckentwicklung sowohl zum BoL als auch nach einem Jahr Lagerung bei hoher Temperatur und hohem SoC. Unterschiede im Verlauf des Kapazitätsverlusts und des Innenwiderstands korrelieren jedoch nicht mit dem Maximaldruck, weshalb ein Einfluss auf die Alterung ausgeschlossen werden kann. Auch die elektrochemische Charakterisierung zeigte nur geringe Unterschiede zwischen den Zellen des jeweiligen Zelltyps. Als dominanter Alterungseffekt wurde bei allen Zellen Lithiumverlust und eine dadurch verursachte Verschiebung der Halbzellpotentiale zueinander ausgemacht. Der beobachtete Lithiumverlust kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Zersetzung des Elektrolyten und das SEI-Wachstum zurückgeführt werden, das auch das irreversible ZDW bei kalendarischer Alterung erklären könnte. Dieser Alterungsmechanismus ist im beobachteten Druckbereich von ≤ 1 MPa nicht druckabhängig. Der Einfluss der kalendarischen Alterung auf das irreversible Wachstum darf jedoch bei der mechanischen Auslegung des Moduls nicht vernachlässigt werden, da die Alterungsmechanismen zu einer signifikanten Druckentwicklung führen können. In der realen Anwendung werden somit die mechanischen Alterungseffekte der zyklischen Alterung noch verstärkt.

7 Optimierung der Energiedichte über die Lebensdauer

7.1 Zielsetzung

Im Rahmen der Alterungsstudien zur zyklischen und kalendarischen Alterung wurde der Einfluss des mechanischen Moduldesigns auf die Druckentwicklung, die Alterung und das Zelldickenwachstum erstmals unter realistischen Bedingungen quantitativ bewertet. Das mechanische Moduldesign bestimmt sowohl durch die Limitierung der Volumenausdehnung als auch durch die Druckentwicklung und den druckabhängigen Kapazitätsverlust die volumetrische Energiedichte des Moduls über die Lebensdauer. Aus diesem Grund ist zur Optimierung der volumetrischen Energiedichte auch eine Optimierung des mechanischen Moduldesigns unabdingbar, um eine optimale Energiedichte über die gesamte Lebensdauer zu erreichen.

Eine Möglichkeit, den in Kapitel 5 beschriebenen Einfluss des Drucks auf die Alterung der Zellen zu reduzieren, ist der Einsatz von Spannmatten zwischen den Zellen, die als Pufferelemente dienen. Diese Spannmatten beeinflussen aufgrund ihrer Spannungs-Dehnungs-Charakteristik und Dicke sowohl die Druckentwicklung und damit Alterung der Zellen als auch den Bauraum des Moduls und folglich die volumetrische Energiedichte. Im Folgenden soll der Einfluss des Spannmattendesigns auf die volumetrische Energiedichte eines simulierten Moduls über die Alterung untersucht werden, um ein optimales mechanisches Moduldesign ableiten zu können.

7.2 Experimentelle Details

In einem realen Modul mit Spannmatten wird eine auf die Zellen wirkende Kraft sowohl von der Spannmattensteifigkeit als auch von der Modulsteifigkeit bestimmt. Bei einer Ausdehnung der Zellen werden die Spannmatten komprimiert, der Modulrahmen bzw. die Endplatten verformen sich. In den aktiv-geregelten Zellpressen ist es möglich dieses Verhalten mithilfe einer kombinierten Steifigkeit für die Spannmatte und das Modul zu simulieren. Die kombinierte Steifigkeit wird rechnerisch bestimmt und im Lookup-Table der Regelung anstelle der zuvor verwendeten Modulsteifigkeiten (vgl. Kapitel 5) eingesetzt. Dies hat den Vorteil, dass jede beliebige Spannungs-Dehnungs-Charakteristik von Spannmatten simuliert werden kann, ohne dass diese physisch vorliegen müssen. Zur Berechnung der kombinierten Steifigkeit von Spannmatte und Modul wurden die Verformungen von Modul und Spannmatte bei gleicher Kraft bzw. gleichem Druck addiert. Dies geschieht unter der Annahme eines Kräftegleichgewichts bei dem auf alle Zellen, die Spannmatten und den Modulrahmen dieselbe Kraft wirkt.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden insgesamt neun gestackte Graphit/NMC 622 Zellen des Zelltyps A bei 25 °C zyklisch gealtert. Die Zellen stammten aus einer anderen Produktionscharge als die Zellen der Grundlagenuntersuchung. Die Lade- und Entladeverfahren sowie die RPTs wurden analog zu Kapitel 5.3 durchgeführt. Die Versuche wurden in den aktiv-geregelten Zellpressen durchgeführt und der Versuchsablauf entspricht den Grundlagenversuchen (vgl. Abbildung 5.2). Aufgrund eines Stromausfalls und dem damit verbundenen Ausfall der Regelungshardware der Zellpressen wurden jedoch nur 800 statt 1000 Zyklen durchgeführt. Mithilfe der aktiv geregelten Zellpressen wurden Module mit einer linearen Modulsteifigkeit von $9,6 \text{ MPa mm}^{-1}$ und zeitgleich Spannmatten mit unterschiedlichen Kennlinien simuliert. Üblicherweise verfügen Spannmatten über einen Bereich annähernd konstanter Steifigkeit, in dem der Druck nahezu konstant bleibt. Dieser Bereich wird auch als Arbeitsbereich der Spannmatte bezeichnet. Anhand eines vollfaktoriellen 3^2 -Versuchsplans (vgl. Abbildung 7.1) wurden die Effekte der beiden Faktoren relative Dicke und Höhe des mittleren Druckbereichs der Spannmatte analysiert. Jede Faktorstufenkombination des statistischen Versuchsplans wurde jeweils einfach durchgeführt. Gegenüber

der Grundlagenuntersuchungen von Zelltyp A und B (vgl. Kapitel 5.3 und Kapitel 5.4) ergibt sich eine reduzierte Versuchsanzahl von neun Einzelversuchen (vgl. Tabelle A.7).

Der Arbeitsbereich der im Rahmen dieser Untersuchung variierten Spannmatten beträgt etwa 70 % der absoluten Spannmattendicke. Bedingt wird dies durch eine Vorspannung von 10 % und einen inkompressiblen Anteil von ca. 20 % bei hohem Druck. Die relative Spannmattendicke bezeichnet im Folgenden den nutzbaren Arbeitsbereich der Spannmatte in Relation zur mittleren Zelldicke bei 100 % SoC. Eine Spannmatte mit einer relativen Dicke von 2 % bezogen auf eine mittlere Zelldicke von 11,60 mm hat einen Arbeitsbereich von 0,23 mm und eine absolute Dicke von 0,33 mm. Auf Basis der bisherigen Ergebnisse bezüglich der reversiblen Ausdehnung und des irreversiblen Zelldickenwachstums von Zelltyp A wurden die Spannmatten auf eine relative Dicke von 2 % bis 6 % ausgelegt. Der mittlere Druckbereich bezeichnet das Druckniveau im konstanten Abschnitt des Spannungs-Dehnungs-Diagramms der Spannmatte. Die zugehörigen Werte geben den notwendigen Druck an, um die jeweilige Spannmatte auf 50 % des Arbeitsbereiches zu komprimieren. Im Versuchsplan wurde der mittlere Druckbereich zwischen 60 kPa und 180 kPa variiert. Mithilfe der optimierten Spannmatten ist es möglich, den Druck auf die Zellen über einen langen Zeitraum im zuvor für Zelltyp A ermittelten optimalen Druckbereich von ca. 0,2 MPa zu betreiben (vgl. Kapitel 5.3.2).

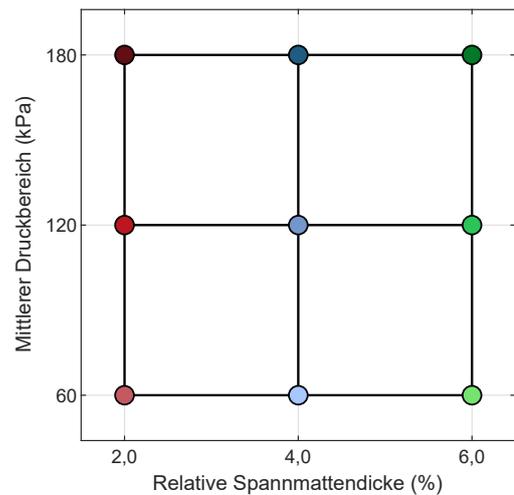


Abb. 7.1: Vollfaktorieller 3^2 -Versuchsplan der Optimierungsversuchsreihe.

Als Basis für die neun variierten Spannmatten diente die Spannungs-Dehnungs-Kurve einer realen Spannmatte (PORON EVExtend 4701-43-10, Rogers Corporation, USA), die nach einer initialen Vorspannung von etwa 10 % eine sehr flache Kennlinie aufweist. Erst ab einer Kompression von etwa 70 % steigt der Druck stark an. Die Arbeitsbereiche der neun verwendeten Spannmattenkennlinien wurden durch eine Streckung oder Stauchung an den Sollwert der relativen Spannmattendicke angepasst. Die Einstellung des mittleren Druckbereichs erfolgte durch eine Verschiebung der Kennlinie nach oben oder unten (vgl. Abbildung 7.2). Da der Arbeitsbereich der Spannmatten erst bei einer Vorspannung von ca. 10 % beginnt, wurde die initiale Vorspannung der Zellen in den Zellpressen bei dem hierzu entsprechend notwendigen Druck durchgeführt.

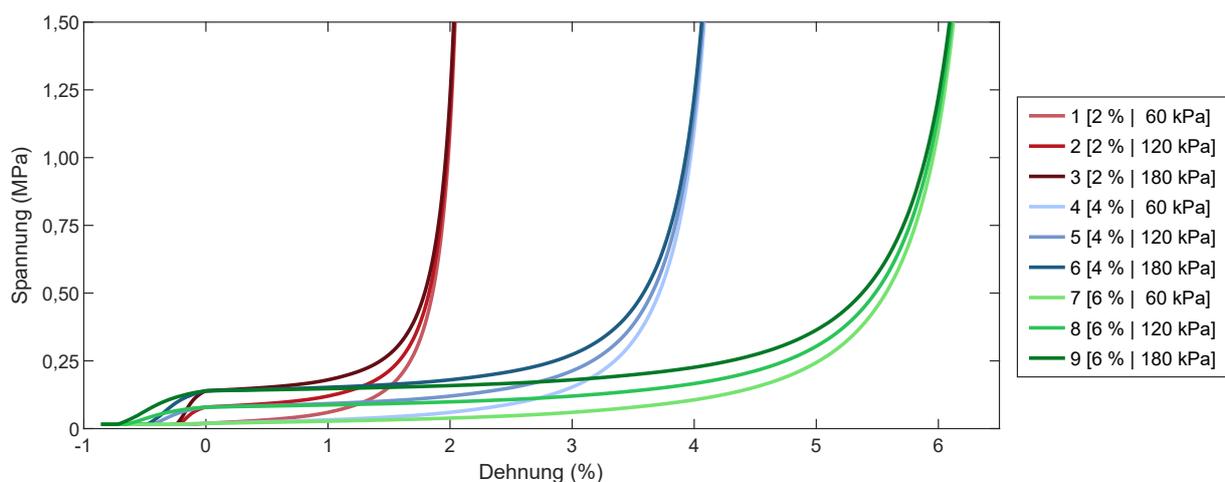


Abb. 7.2: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Spannmatten mit einem mittleren Druckbereich von 60 kPa, 120 kPa und 180 kPa sowie einer relativen Dicke von 2 %, 4 % und 6 %.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1 Alterung, Druckentwicklung und Zelldickenwachstum

Bereits nach 100 Zyklen zeigen die Zellen mit den dünnsten Spannmatten einen geringeren Kapazitätsverlust als die restlichen Zellen. Den stärksten Kapazitätsverlust weisen die Zellen mit der dicksten Spannmatten sowie einem mittleren Druckbereich von 120 kPa und 180 kPa auf (siehe Abbildung 7.3a). Diese Trends verstärken sich mit zunehmender Zyklenzahl. Nach 800 Zyklen weisen die Zellen mit den dünnsten Spannmatten (2% relative Dicke) noch eine Restkapazität von 89,7% bis 91,1% auf. Zum gleichen Zeitpunkt verfügen die Zellen mit den dicksten Spannmatten (6% relative Dicke) über einen SoH von 88,2% bis 89,0%. Die Kapazitäten der Zellen mit der mittleren Spannmattendicke (4% relative Dicke) liegen dazwischen oder zeigen leichte Überschneidungen zu den Zellen der dicksten Spannmatten.

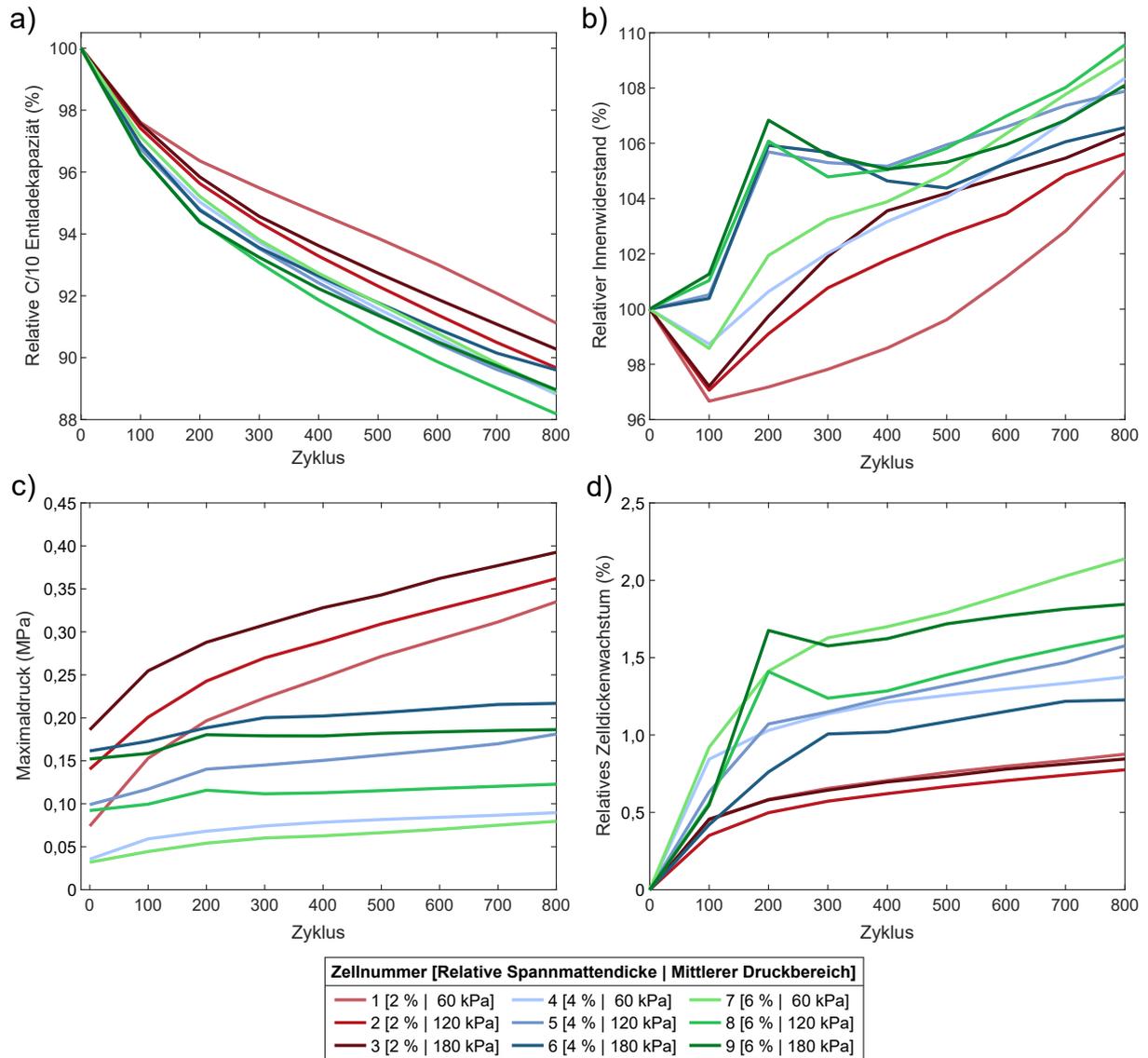


Abb. 7.3: Ergebnisse der experimentellen Optimierung des mechanischen Moduldesigns bei Zelltyp A (Graphit/NMC 622): a) Relative C/10 Entladekapazität, b) relativer Innenwiderstand, c) Maximaldruck und d) relatives ZDW bei 100% SoC.

Ähnliche Trends sind beim Verlauf des relativen Innenwiderstand ersichtlich (vgl. Abbildung 7.3b). Nach einem initialen Absinken steigt der Innenwiderstand der Zellen mit den dünnsten Spannmatten bis zum EoT um 5,0% bis 6,4% an. Die Zellen mit den dicksten Spannmatten zeigen mit 8,1% bis 9,6% einen deut-

lich höheren Anstieg des Innenwiderstands. Erneut liegen die Zellen mit der mittleren Spannmattendicke mittig, wenn auch mit leichten Überschneidungen zu den Zellen mit den dicksten Spannmatten.

Die Druckentwicklung ist in Abbildung 7.3c dargestellt. Bei einer relativen Spannmattendicke von 2 % steigt der Druck bereits nach wenigen Zyklen stärker an, da die Spannmatten bedingt durch die reversible und irreversible Ausdehnung der Zellen schon über den mittleren Druckbereich hinaus komprimiert wurden. Der maximale Druck von 0,39 MPa wird von Zelle 3 (2 %, 180 kPa) nach 800 Zyklen erreicht. Die parallele Druckentwicklung der drei Zellen zeigt, dass die Spannmatten selbst bei einer relativen Dicke von 2 % zum EoT noch nicht vollständig komprimiert wurden. Die Druckentwicklung der Zellen mit einer relativen Spannmattendicke von 4 % und 6 % wird maßgeblich vom mittleren Druckbereich beeinflusst. Die Spannmattendicke hat jedoch in diesem Bereich aufgrund der leicht unterschiedlichen Steigung der Kennlinie nur einen geringen Einfluss auf den Maximaldruck.

Aufgrund des höheren Drucks ist bei einer relativen Spannmattendicke von 2 % zum EoT nur ein geringes ZDW von 0,8 % bis 0,9 % zu beobachten (vgl. Abbildung 7.3d). Da die Zellen bei 30 % SoC verspannt wurden, wird bei diesen Zellen bereits ein Großteil des Arbeitsbereichs der Spannmatte durch die reversible Ausdehnung der Zellen komprimiert. Die Zellen mit den mittleren und dicksten Spannmatten weisen mit 1,2 % bis 1,6 % und 1,6 % bis 2,1 % ein deutlich höheres ZDW zum EoT auf.

7.3.2 Effektanalyse

Aufgrund des vollfaktoriellen Versuchsplans sind die Ergebnisse einfacher zu deuten, als bei einem zentral zusammengesetzten Versuchsplan. Zur Bestätigung der beobachteten Effekte wird im Folgenden eine statistische Effektanalyse durchgeführt und die Effekte mithilfe von linearer Regression modelliert, um darauf aufbauend eine Optimierung des Moduldesigns durchführen zu können. Auf eine ausführliche statistische Auswertung wird an dieser Stelle verzichtet und stattdessen auf die Ergebnisse der Modellbildung und der ANOVA in Kapitel A.3 verwiesen.

Das Modell des BoL-Maximaldrucks zeigt die beiden linearen Effekte und den quadratischen Effekt des Faktors Spannmattendicke (siehe Abbildung 7.4), die laut Varianzanalyse statistisch signifikant sind. Der Wechselwirkungseffekt ist jedoch statistisch nicht signifikant (vgl. Tabelle A.8).

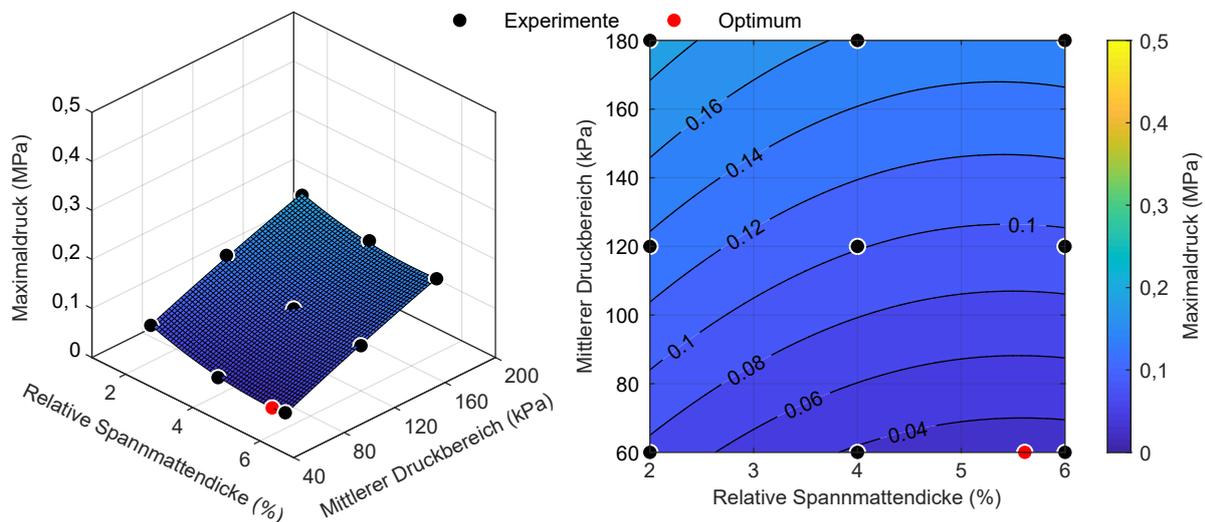


Abb. 7.4: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des BoL-Maximaldrucks bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).

Der mittlere Druckbereich hat einen positiven Effekt, d. h. der Maximaldruck steigt mit zunehmendem mittlerem Druckniveau. Der Effekt der Spannmattendicke ist nur schwach ausgeprägt, jedoch sinkt der

Maximaldruck leicht mit steigender Spannmattendicke. Bei dünnen Spannmatten liegt der Maximaldruck über dem Wert des mittleren Druckbereichs, bei dicken Spannmatten knapp darunter. Dies zeigt die unterschiedliche Ausnutzung des Arbeitsbereichs der Spannmatten bei der reversiblen Ausdehnung der Zellen.

Die ANOVA bestätigt die statistische Signifikanz der linearen Effekte beider Faktoren und des quadratischen Effekts der Spannmattendicke auf den Maximaldruck zum EoT (vgl. Tabelle A.8). Den größten Effekt auf den Maximaldruck hat zu diesem Zeitpunkt die Spannmattendicke. Aufgrund des irreversiblen ZDW wurden die Spannmatten mit niedriger und mittlerer Dicke zu diesem Zeitpunkt bereits um mehr als 50 % komprimiert. Besonders hoch fällt der Druckanstieg bei einer geringen Spannmattendicke aus. Eine Erhöhung des mittleren Druckbereichs führt auch über die Alterung zu einem höheren Maximaldruck, jedoch ist der Effekt bei niedriger Spannmattendicke stärker ausgeprägt.

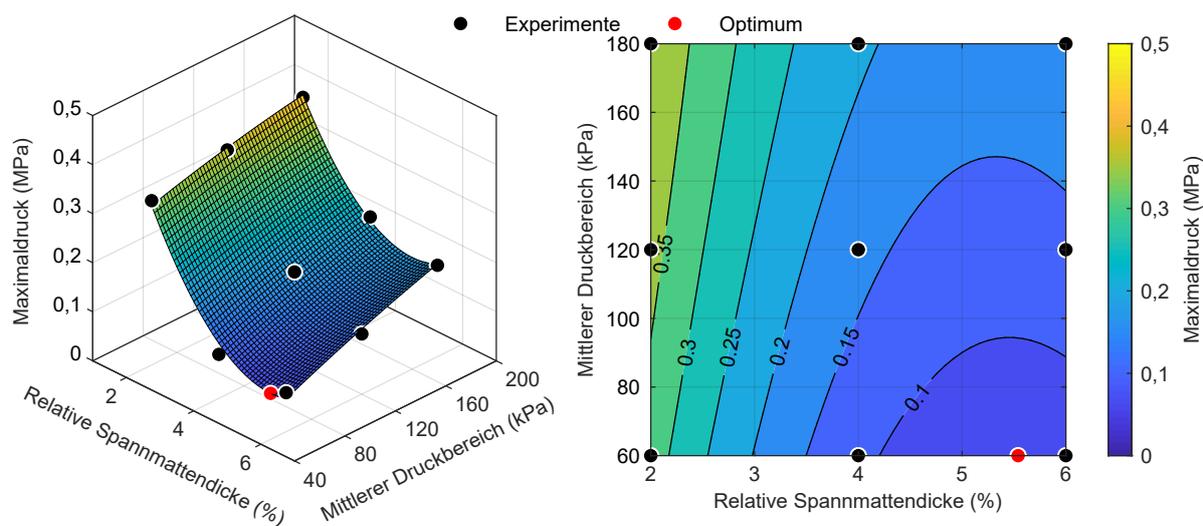


Abb. 7.5: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des EoT-Maximaldrucks bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).

Die Diagramme des vollständigen quadratischen Modells zeigen nur leichte Einflüsse der Spannmattendicke und des mittleren Druckbereichs auf den SoH (siehe Abbildung 7.6). Laut der ANOVA ist der Haupteffekt der Spannmattendicke der einzige statistisch signifikante Effekt auf den Kapazitätsverlust (vgl. Tabelle A.9). Da dieser Effekt maßgeblich die Druckentwicklung über die Alterung bestimmt, liegt auch hier eine druckabhängige Alterung vor. Im beobachteten Druckbereich hat ein höherer Druck einen positiven Einfluss auf den Kapazitätsverlust. Gründe hierfür könnten eine bessere elektrische Kontaktierung der Partikel [255], das Verhindern von Delamination [6] oder die Verdrängung von Gas aus den Elektrodenlagen sein [16, 219]. Das Optimum bezogen auf den Kapazitätsverlust liegt bei einem mittleren Druckbereich von 60 kPa und einer relativen Spannmattendicke von 2%. Im Vergleich zu Kapitel 5.3 fallen die hier beobachteten Kapazitätsverluste deutlich höher aus. Der in der Grundlagenuntersuchung ermittelte optimale Druck zu Erhöhung der Lebensdauer liegt im Bereich von 0,2 MPa und entspricht damit in etwa dem Maximaldruck des Zentralpunkts des Optimierungsversuchs. Trotzdem sind die Kapazitätsverluste hier um ca. 3,5 % höher (siehe Abbildung A.15). Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Zellen unterschiedlichen Produktionschargen entstammen. Tatsächlich zeigen die Verläufe der differentiellen Spannungskurven (vgl. Abbildung A.16 und Abbildung A.4) deutliche Unterschiede. Während bei der unter ähnlicher Druckbelastung gealterten Zelle aus der Grundlagenuntersuchung Lithiumverlust als limitierender Alterungseffekt identifiziert werden konnte, zeigt die Zelle aus dieser Versuchsreihe Anzeichen von inhomogener Alterung und Kathoden-Aktivmaterialverlusten.

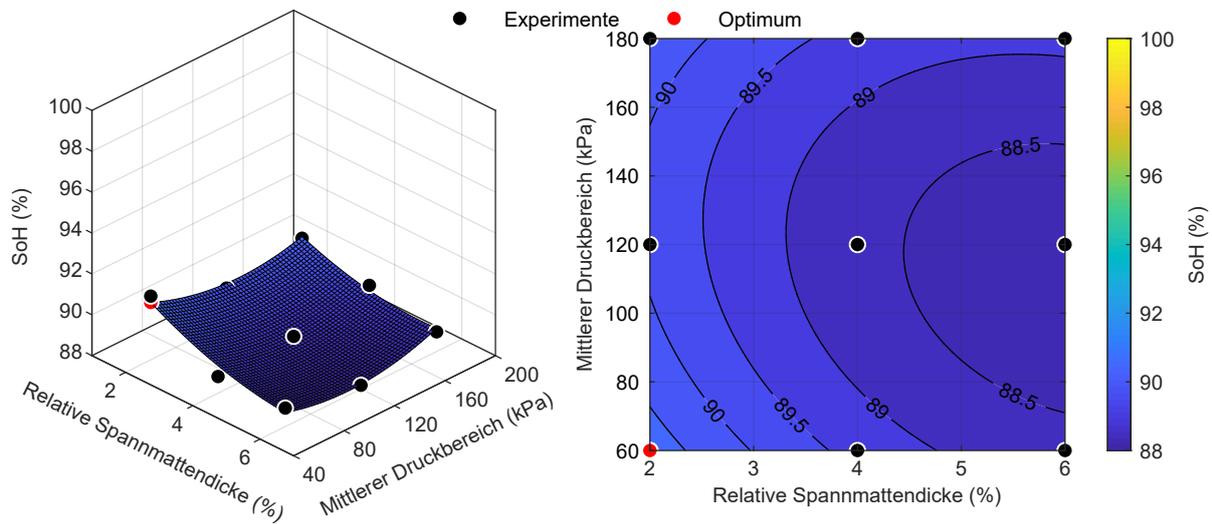


Abb. 7.6: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des EoT-SoH bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).

Auch die ANOVA bezüglich des relativen Innenwiderstands zeigt nach 800 Zyklen lediglich einen statistisch signifikanten Haupteffekt der relativen Spannmattendicke (vgl. Tabelle A.10). Das entsprechende vollständige quadratische Modell ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Der höchste Anstieg des Innenwiderstands ist bei einer relativen Spannmattendicke von 6% und einem mittleren Druckbereich von 60 kPa zu erwarten. Dies geht zudem mit dem geringsten Druck einher. Das Optimum liegt bei 2% relativer Spannmattendicke sowie einem mittleren Druckbereich von 60 kPa und entspricht somit dem Optimum bezüglich des Kapazitätsverlustes.

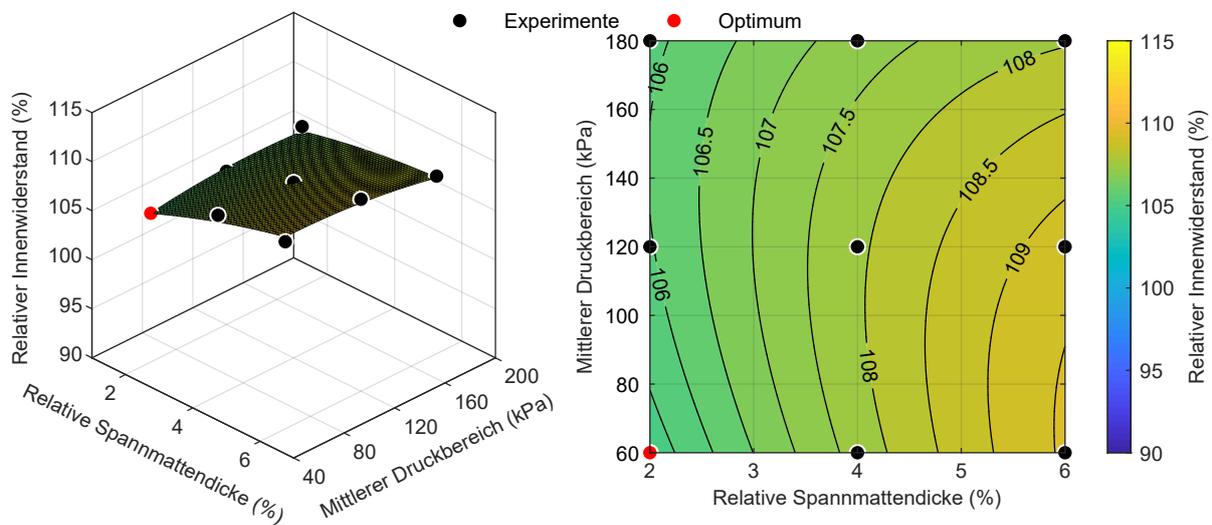


Abb. 7.7: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des EoT-Innenwiderstands bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).

7.3.3 Optimierung der volumetrischen Energiedichte

Das mechanische Moduldesign hat einen großen Einfluss auf die volumetrische Energiedichte über die Lebensdauer, da es maßgeblich den Druck im Modul und somit die Alterung der Zellen bestimmt. Zudem wird durch das mechanische Moduldesign auch der Bauraum und die Volumenausdehnung des Moduls begrenzt. In den vorherigen Kapiteln wurden die Effekte der Modulverspannung auf Druckentwicklung, Al-

terung und Zelldickenwachstum sowie deren Korrelation untersucht. Die Optimierung der volumetrischen Energiedichte bietet den Vorteil einer ganzheitlichen Optimierung dieser Eigenschaften bzw. Effekte. In der folgenden Betrachtung setzt sich das Gesamtvolumen aus zwei Anteilen zusammen, der Zelldicke bei 100 % SoC und der Dicke der unter dem entsprechenden Druck komprimierten Spannmatte. Die Summe dieser beiden Anteile entspricht dem Gesamtvolumen des Moduls inklusive der Längung des Modulrahmens bzw. der Endplatten.

Zu Beginn der Lebensdauer wird die Energiedichte hauptsächlich durch das Gesamtvolumen bestimmt, da die BoL-Kapazität druckunabhängig ist (vgl. Abbildung 7.8). Den stärksten Effekt hat die relative Spannmattdicke. Aufgrund des Totbereichs der Spannmatte von etwa 30 % der absoluten Spannmattdicke ist der Effekt der relativen Spannmattdicke auf die volumetrische Energiedichte größer als die relativen Werte von 2 % bis 6 % suggerieren. Der mittlere Druckbereich hingegen hat einen geringeren Einfluss. Vermutlich ist hierfür der höhere initiale Verspanndruck verantwortlich, der bei einem höheren mittleren Druckbereich notwendig ist. Das Optimum zu Beginn der Alterung liegt bei einer relativen Spannmattdicke von 2 % und einem mittleren Druckbereich von 142 kPa. Im Vergleich zu Modulen ohne Spannmatte (vgl. Abbildung 5.14) reduziert sich die Energiedichte zum BoL um ca. 2 % bis 8 % bei gleicher Modulsteifigkeit. Das liegt neben dem höheren Volumen durch den Einsatz der Spannmatte auch an dem höheren Druck, der im starren Modul auf die Zellen wirkt und eine Ausdehnung der Zellen teilweise unterdrückt.

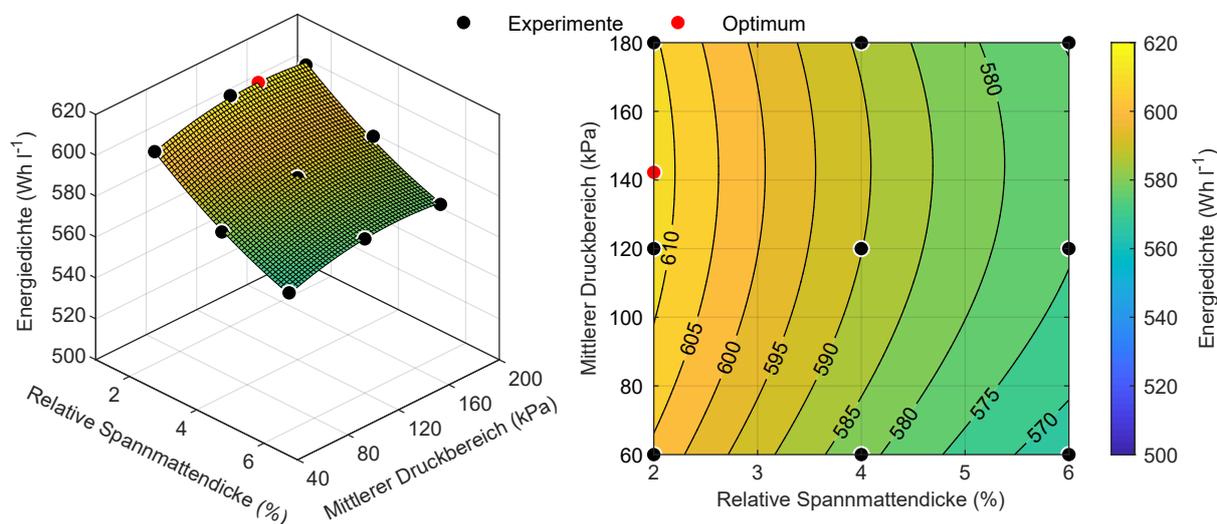


Abb. 7.8: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm der BoL-Energiedichte bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).

Die Ursachen für die Abnahme der volumetrischen Energiedichte mit zunehmender Zyklenzahl sind der Kapazitätsverlust und das irreversible ZDW. Zur Beschreibung bzw. Extrapolation des Verlaufs der Energiedichte wurde jeweils eine Potenzfunktion an die Daten angepasst (vgl. Abbildung 7.9). Die hierzu verwendeten Parameter sind im Anhang in Tabelle A.11 zusammengefasst. Aus dieser Darstellung wird ebenfalls der große Einfluss der relativen Spannmattdicke ersichtlich. Über den gesamten Versuchszeitraum verfügen die Zellen mit einer relativen Spannmattdicke von 2 % über die höchsten Energiedichten. Die niedrigsten Energiedichten werden mit einer relativen Spannmattdicke von 6 % erreicht, während die Zellen mit einer relativen Spannmattdicke von 4 % in der Mitte liegen. Eine Extrapolation bis Zyklus 1000 zeigt, dass bis zu diesem Zeitpunkt keine Veränderung dieser Trends zu erwarten ist, sofern die Druckentwicklung keine beschleunigte Alterung bewirkt.

Die höchste volumetrische Energiedichte wird zum EoT immer noch für niedrige Spannmattdicken erreicht (Abbildung 7.10). Das Optimum liegt nun bei einem mittleren Druckbereich von 180 kPa. Im

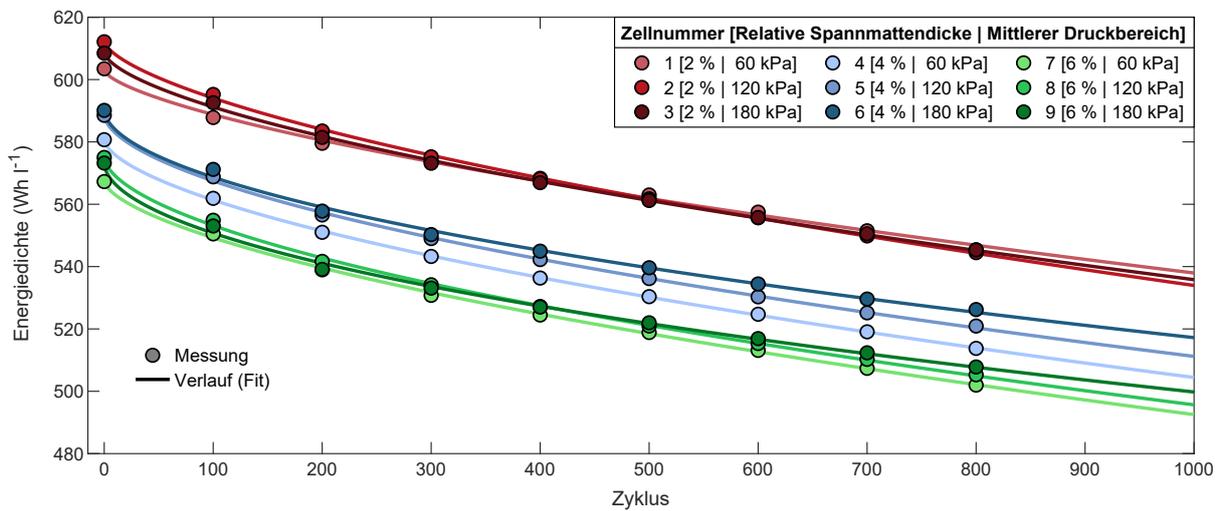


Abb. 7.9: Verlauf der volumetrischen Energiedichte und Extrapolation bis 1000 Zyklen bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).

Vergleich zum BoL-Wirkungsflächendiagramm (vgl. Abbildung 7.8) sind nur geringe Unterschiede ersichtlich. Bis zum EoT zeigten die Zellen mit den dünnsten Spannmatten den geringsten Kapazitätsverlust. Im weiteren Alterungsverlauf ist ein stärkerer Einfluss des Maximaldrucks zu erwarten, da bei den dünnsten Spannmatten der Arbeitsweg bereits durch das irreversible Zelldickenwachstum aufgebraucht ist und, als Folge der nunmehr stärker wirkenden Modulsteifigkeit, schneller ansteigen wird. Da der Druck bei den Zellen mit den dünnsten Spannmatten bereits vergleichsweise hoch ist, könnte es somit in den folgenden Zyklen zu einer beschleunigten Alterung kommen.

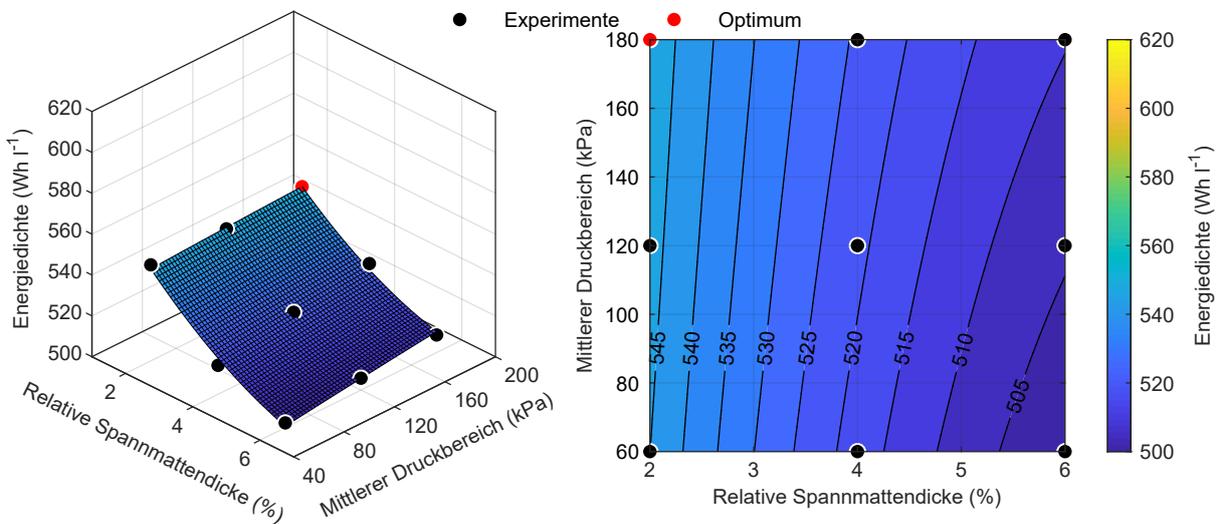


Abb. 7.10: 3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm der EoT-Energiedichte bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).

Im Vergleich zur Grundlagenuntersuchung (vgl. Kapitel 5.3.1) zeigt sich bei gleicher Modulsteifigkeit nach 800 Zyklen eine Verbesserung der volumetrischen Energiedichte um ca. 1,6 % bis 1,8 % durch den Einsatz von optimalen Spannmatten. Hierbei sollte jedoch beachtet werden, dass der Kapazitätsverlust bei vergleichbaren Druckbedingungen in der hier verwendeten Produktionscharge um ca. 3,5 Prozentpunkte höher liegt und die Effekte somit signifikant größer sein dürften. Da sich die volumetrische Energiedichte direkt proportional zur Kapazität der Zelle verhält, sollte eine Steigerung von 5,1 % bis 5,3 % möglich sein.

7.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Im Rahmen der experimentellen Optimierung wurde der Einfluss von Pufferelementen auf die volumetrische Energiedichte von Modulen über die Lebensdauer untersucht und die Auslegung der Spannmatten optimiert. Hierzu wurden insgesamt neun Spannmatten simuliert, bei denen sowohl die relative Dicke als auch die Höhe des mittleren Druckbereichs variiert wurden. Diese Spannmatten wurden mithilfe der aktiv geregelten Zellpressen zusätzlich zu einem Modul mit mittlerer Modulsteifigkeit simuliert. In dieser Modulverspannung wurden die gestackten Graphit/NMC 622 Zellen von Zelltyp A zyklisch gealtert. Den größten Effekt auf die volumetrische Energiedichte hat die relative Spannmattendicke, die das Gesamtvolumen des Moduls erhöht und somit die volumetrische Energiedichte reduziert. Der mittlere Druckbereich beeinflusst vor allem den auf die Zellen wirkenden Maximaldruck. In diesem Fall wurde eine Spannmatte mit einer relativen Dicke von 2 % als Optimum bestimmt, deren Kennlinie über einen hohen mittleren Druckbereich von 180 kPa verfügt. Gründe für die Lage des Optimums sind einerseits das geringere Gesamtvolumen durch den Einsatz einer dünneren Spannmatte und andererseits der geringere Kapazitätsverlust bei einem leicht höheren Maximaldruck.

Die Untersuchung der volumetrischen Energiedichte auf Modulebene verdeutlicht nochmals die große Bedeutung des mechanischen Moduldesigns bei der Entwicklung von Automotive-Modulen. Bei einer optimalen mechanischen Auslegung des Moduldesigns müssen mehrere Aspekte und Faktoren betrachtet werden. Zur langfristigen Erhöhung der volumetrischen Energiedichte von Modulen müssen neben einer Optimierung der eingangs untersuchten Faktoren Modulsteifigkeit und initiale Verspannung auch auf den Zelltyp abgestimmte Pufferelemente eingesetzt werden, die wiederum hinsichtlich ihrer Dicke und Spannungs-Dehnungs-Charakteristik optimiert werden müssen. Eine optimale Auslegung der Pufferelemente ermöglicht bei dem untersuchten Zelltyp eine Steigerung der volumetrischen Energiedichte von bis zu 5,3 % über die Lebensdauer im Vergleich zu einem Modul gleicher Modulsteifigkeit ohne Spannmatten. Zudem sollte die Optimierung des Moduldesigns schon in einer frühen Entwicklungsphase stattfinden, um kostspielige Änderungen im späteren Entwicklungsprozess zu vermeiden. Dieses Vorgehen ermöglicht außerdem eine frühzeitige Validierung und Absicherung des optimalen Designs hinsichtlich des entstehenden Drucks im Modul und der Wechselwirkungen von Druck und Zellalterung im Rahmen von Lebensdaueruntersuchungen. Das ist insbesondere bei siliziumhaltigen Zellen notwendig, da bei dieser Zellchemie noch größere Wechselwirkungen zwischen Moduldesign, Volumenausdehnung und druckabhängiger Alterung zu erwarten sind.

8 Schlussbetrachtung

8.1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es zunächst die Effekte realistischer Modulverspannungen auf die zyklische und kalendarische Alterung von Li-Ionen Zellen zu beurteilen. Eine realistische Modulverspannung wird insbesondere durch die Steifigkeit des Moduls und die initiale Verspannung der Zellen im Modul charakterisiert. Die Abbildung dieser beiden Faktoren auf Zellebene ist unabdingbar, um die mechanischen Randbedingungen des Moduls, d. h. die Druckentwicklung bei einer reversiblen und irreversiblen Volumenausdehnung der Zellen, korrekt nachzustellen. Aus diesem Grund wurde ein aktiv geregelter Versuchsaufbau entwickelt, der den Druck auf die Zelle abhängig von deren Ausdehnung mithilfe von pneumatischen Hochdruckzylindern regelt. Zur kalendarischen Alterung wurde außerdem ein vereinfachter mechanischer Aufbau entwickelt, der den geringeren Anforderungen einer Lagerung bei hohen Temperaturen genügt. Neben der Evaluation der beiden Faktoren, sollten außerdem die dominanten Alterungsmechanismen identifiziert werden, die zu einer druckabhängigen Alterung führen.

Im Rahmen einer zyklischen Alterungsstudie wurden die Effekte und Wechselwirkungen der beiden Faktoren Modulsteifigkeit und initiale Verspannung auf die Druckentwicklung, die Alterung und das Dickenwachstum von drei unterschiedlichen Zelltypen untersucht, die für den Einsatz in Elektrofahrzeugen entwickelt wurden. Die großformatigen Hochenergie-Zellen verfügen über ähnliche Abmessungen und Energieinhalte, unterscheiden sich jedoch in Zelldesign und Zellchemie. Bei den ausgewählten Zelltypen handelt es sich um gestackte Graphit/NMC 622 Zellen und gewickelte Graphit/NMC 532 Zellen sowie gestackte SiO_x -Graphit/NMC 811 Zellen. Der Einsatz von Methoden der statistischen Versuchsplanung ermöglichte die Analyse und Modellierung von Effekten und Wechselwirkungen der beiden Faktoren auf die unterschiedlichen Antwortgrößen sowie eine anschließende Beurteilung ihrer statistischen Signifikanz durch eine Varianzanalyse. Die Druckentwicklung ist bei allen drei Zelltypen stark abhängig von der Modulsteifigkeit, einem Faktor, der in der Literatur bisher vernachlässigt wurde. Generell führt eine höhere Modulsteifigkeit zu einem höheren Druck bei der reversiblen und irreversiblen Ausdehnung der Zellen. Die Effekte der initialen Verspannung, die bereits in der Literatur ausführlich untersucht wurden, werden jedoch entscheidend vom Zelldesign und der Zellmechanik beeinflusst. Bei einer homogenen Belastung und einer geringen Varianz der Zellsteifigkeit von Serien-Zellen, führt ein höherer initialer Verspanndruck zu einer höheren Druckentwicklung. Des Weiteren besteht eine Wechselwirkung zwischen der Modulsteifigkeit und der initialen Verspannung, weshalb beide Faktoren zur Absicherung von Modulkonzepten korrekt abgebildet werden müssen.

Mithilfe einer elektrochemischen Charakterisierung im Rahmen der Alterungsuntersuchung und einer anschließenden Post-Mortem-Analyse von ausgewählten Zellen, konnten die dominanten Alterungsmechanismen und limitierenden Alterungseffekte identifiziert werden. Diese Alterungsmechanismen sind stark abhängig vom untersuchten Zelltyp. Bei den gestackten Graphit/NMC 622 Zellen konnte ein Aktivmaterialverlust der Kathode als dominanter Alterungsmechanismus festgestellt werden. Dieser Kathoden-Aktivmaterialverlust wird durch Partikelbrüche ausgelöst, die durch äußeren mechanischen Druck beschleunigt werden. Dieser Alterungsmechanismus wurde mithilfe des Wöhler-Ansatzes der Materialermüdung in einem semi-empirischen Alterungsmodell modelliert. Bei den gewickelten Graphit/NMC 532 Zellen überwiegt der Einfluss des Zelldesigns, das zu einer inhomogenen Druckverteilung führt, die mithilfe einer Sensorfolie nachgewiesen wurde. Die inhomogene Belastung bei hohem Druck führt zu starkem Li-Plating an den Rändern der Anode, welches mit einer starken Gasbildung und einer Deaktivierung ganzer Bereiche der Elektroden einhergeht. Auch bei den gestackten SiO_x -Graphit/NMC 811 Zellen zeigt

sich eine Druckabhängigkeit des Kapazitätsverlustes durch zunehmendes Li-Plating, das von den Rändern des Anodenüberhangs ins Innere der Zelle fortschreitet. Ein zu geringer Druck führt jedoch zu verstärktem SEI-Wachstum bzw. Elektrolytzersetzung, und damit zu einem Zusetzen der Poren, was wiederum Li-Plating begünstigt. Der mechanische Druck hat folglich einen großen Effekt auf die Alterung der unterschiedlichen Zelltypen, wobei die beobachteten Alterungsmechanismen stark von der Zellchemie und den mechanischen Eigenschaften der Zelle abhängen.

Erst die gemeinsame Betrachtung von kalendarischer und zyklischer Alterung ermöglicht ein tieferes Verständnis der Wechselwirkungen von Modulverspannung und Zellalterung in der realen Anwendung und somit die sicherheitsrelevante Absicherung von Modulkonzepten. Aus diesem Grund wurde im Rahmen einer kalendarischen Alterungsstudie der Einfluss der Modulverspannung auf die Alterung und die Druckentwicklung von drei Zelltypen mithilfe eines reduzierten Versuchsplans untersucht. Hierbei handelte es sich um gestackte Graphit/NMC 622 Zellen, gewickelte Graphit/NMC 532 Zellen und gestackte SiO_x -Graphit/NMC 811 Zellen, die jedoch über einen niedrigeren Siliziumanteil als bei der zyklischen Alterung verfügen. Bei allen drei Zelltypen hat sowohl die Modulsteifigkeit als auch die initiale Verspannung einen Einfluss auf die Druckentwicklung. Ein Effekt auf den Kapazitätsverlust oder den Anstieg des Innenwiderstands der Zellen konnte jedoch nicht festgestellt werden. Als dominanter Alterungsmechanismus wurde bei allen Zellen ein Lithiumverlust aufgrund von kalendarischem SEI-Wachstum identifiziert. Dieser Alterungsmechanismus ist folglich nicht abhängig vom äußeren Druck. Trotzdem muss die kalendarische Alterung bei der Auslegung von Modulen und Zellgehäusen berücksichtigt werden, da es mitunter zu einer hohen und damit sicherheitskritischen Druckentwicklung kommen kann.

Anschließend wurde eine Optimierung des mechanischen Moduldesigns zur Erhöhung der volumetrischen Energiedichte über die Lebensdauer durchgeführt. Auf Basis der in den Grundlagenuntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich eines für die Lebensdauer der Zellen optimalen Drucks wurden Pufferelemente optimiert, die den Druck innerhalb eines bestimmten Arbeitsbereichs nahezu konstant halten können. Im Rahmen einer zyklischen Alterungsstudie wurden anschließend der Einfluss der Gestaltungsfaktoren dieser Spannmatten auf die Druckentwicklung, das Zelldickenwachstum und die Alterung anhand der gestackten Graphit/NMC 622 Zellen untersucht. Als maßgebliche Gestaltungsfaktoren wurden die relative Dicke und der mittlere Druckbereich der Spannmatten identifiziert, die in einem Bereich von 2 % bis 6 % und 60 kPa bis 180 kPa anhand eines vollfaktoriellen 3^2 -Versuchsplans variiert wurden. Die Auslegung dieser Parameter beeinflusst nicht nur den Druck, das Zelldickenwachstum und die Alterung, sondern auch den notwendigen Bauraum des Moduls und bestimmt somit in hohem Maße die volumetrische Energiedichte des Moduls über die Alterung. Eine optimale volumetrische Energiedichte wurde bei einer relativen Spannmattendicke von 2 % und einem mittleren Druckbereich von 180 kPa erreicht. Im Vergleich zu einem starren Modul gleicher Steifigkeit ist nach 800 Zyklen durch den Einsatz dieser Spannmatten und bei vergleichbarer Alterung eine Steigerung der volumetrischen Energiedichte um bis zu 5,3 % möglich. Eine optimale Auslegung des mechanischen Moduldesigns ist dementsprechend eine kostengünstige Maßnahme, um die Energiedichte von Automotive-Modulen zu steigern ohne die Zellchemie verändern zu müssen.

8.2 Ausblick

Die Ergebnisse der Grundlagenuntersuchungen haben den großen Einfluss der äußeren Druckbedingungen auf die Lebensdauer von Zellen in Modulen für den Einsatz in Elektro- und Plug-In-Hybridfahrzeugen gezeigt. Mithilfe geeigneter Modul- und Zelldesigns lassen sich die Lebensdauer signifikant erhöhen. Die gewonnenen Erkenntnisse lassen sich auch auf die Auslegung von Zellgehäusen bei prismatischen Hardcase-Zellen oder Rundzellen übertragen. Eine zu starre Auslegung des Moduls bzw. des Zellgehäuses führt zu einer beschleunigten Alterung, die die Lebensdauer einer Batterie stark einschränken kann. Die durchgeführten Untersuchungen haben die Auswirkungen der mechanischen Verspannung auf die Alterung und die Wechselwirkungen von Mechanik und Zellalterung bei verschiedenen Zelltypen aufgezeigt. Unter Beachtung dieser Wirkzusammenhänge können in Zukunft nicht nur Module und Zellgehäuse optimal ausgelegt

werden, sondern auch die Druckabhängigkeit der Alterung und die Druckentwicklung sowohl im Modul als auch bei Hardcase-Zellen innerhalb des Zellgehäuses besser modelliert und vorhergesagt werden. Im Rahmen der Optimierungsversuche wurden außerdem die Effekte der Gestaltungsfaktoren von Puffer-elementen auf die volumetrische Energiedichte von Modulen untersucht. Die Erkenntnisse daraus können dabei helfen, die Auswahl geeigneter Spannmatten für neue Modulkonzepte zu beschleunigen. Insbesondere bei energiegesteigerten Aktivmaterialien, die eine höhere Volumenausdehnung aufweisen, ist eine optimale Auslegung der Spannmatten essentiell und kann aufbauend auf diesen Ergebnissen erfolgen. Des Weiteren können die gewonnenen Erkenntnisse genutzt werden, um Zellen z. B. mithilfe von neuartigen Modulkonzepten und unter aktiver Regelung des Drucks im optimalen Betriebspunkt betreiben zu können. Darüber hinaus lässt sich ein Druckbereich definieren, der bei Li-Ionen Zellen zu beschleunigter Alterung führen kann und somit zu vermeiden ist. Mithilfe der ermittelten Korrelationen von Zelldickenwachstum, Druck und Kapazitätsverlust lässt sich außerdem der Druck im Modul durch das Batteriemanagementsystem berechnen.

Gegenstand der Untersuchungen waren zwar Zellen, die dem aktuellen Stand der Technik hinsichtlich Zellchemie und -format entsprechen, jedoch handelte es sich bei allen Zelltypen um Hochenergie-Pouch-Zellen. In Zukunft sollte der Einfluss des Moduldesigns auch für Hardcase-Zellen untersucht werden, die aufgrund ihres steifen Gehäuses mechanisch noch komplexer sind als Pouch-Zellen. Insbesondere die Wechselwirkungen zwischen Zellgehäuse, Elektroden und Modulgehäuse sollten hierbei analysiert werden, um Zell- und Modulkonzepte hinsichtlich Lebensdauer und volumetrischer Energiedichte optimal auslegen zu können. Außerdem sollten die Effekte der Modulverspannung für Hochleistungszellen untersucht werden, die häufig eine höhere Porosität der Aktivmaterialbeschichtungen aufweisen und sich dementsprechend mechanisch anders verhalten könnten. Auch der genaue Mechanismus des Dickenwachstums der Anode und Kathode konnte noch nicht abschließend geklärt werden. Hierbei sind sowohl mechanische als auch alterungsbedingte Mechanismen, wie z. B. das SEI-Wachstum, zu nennen, die sich gegenseitig beeinflussen. Grundlagenuntersuchungen anhand von einlagigen Pouch-Zellen unter verschiedenen Druckbedingungen könnten das Verständnis der mechanischen und elektrochemischen Mechanismen verbessern. Eine Möglichkeit zur Aufklärung der Mechanismen könnte eine Beurteilung der Veränderungen der Elektrodenmorphologie in den ersten Zyklen mithilfe eines nichtinvasiven in-situ-Messverfahrens, durch Mikro- oder Nano-CT-Aufnahmen, sein. Auch die weiteren Einflussgrößen der Alterung, wie die Temperatur oder die applizierten Stromraten, sollten hinsichtlich ihrer Effekte auf das Dickenwachstum systematisch untersucht werden, um eine optimale Betriebsstrategie der Batterie zu entwickeln. Zur optimalen mechanischen Auslegung von Modulen müssen außerdem die mechanischen Eigenschaften von Zellen noch genauer untersucht werden. Die Elektroden und Separatoren verfügen über ein äußerst komplexes viskoelastisches Verhalten, das sich über die Alterung und abhängig von der Elektrolytmenge verändert. Dieses komplexe mechanische Verhalten lässt sich mit den bisherigen Messmethoden und Modellen nur unzureichend beschreiben. Aus diesem Grund wurde eine Messmethode entwickelt, die eine Modellierung des dynamischen viskoelastischen Verhaltens von Li-Ionen Zellen ermöglicht [291]. Diese Methode sollte im Rahmen von Alterungsuntersuchungen eingesetzt werden, um die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften und die Wechselwirkungen mit den Betriebsparametern besser verstehen zu können. Zuletzt sollte das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Alterungsmodell noch mit einem mechanischen Modell zur Vorhersage der Kraftentwicklung, sowie mit einem allgemeinen Alterungsmodell gekoppelt werden, um die Druckentwicklung aufgrund der Alterung in realistischer Modulverspannung und die Alterung sowie das Dickenwachstum bei verschiedenen Betriebsparametern vorherzusagen zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] M. H. WESTBROOK. The electric car: Development and future of battery, hybrid and fuel-cell cars. Bd. 38. IEE power and energy series. London: Institution of Electrical Engineers, 2001.
- [2] W. A. SCHALKWIJK, B. SCROSATI. Introduction. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von W. A. SCHALKWIJK, B. SCROSATI. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [3] B. SCROSATI. Lithium batteries: from early stages to the future. *Lithium batteries*. Hrsg. von B. SCROSATI, K. M. ABRAHAM, W. A. VAN SCHALKWIJK, J. HASSOUN. The Electrochemical Society series. Hoboken: Wiley-VCH, 2013.
- [4] NOBEL MEDIA AB. The Nobel Prize in Chemistry 2019. Pressemitteilung vom 09.10.2019. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>.
- [5] STRATEGY&. E-Mobility SalesReview Q1 2021. <https://www.strategyand.pwc.com/de/de/studien/2021/e-mobility-sales-review-q1-2021/e-mobility-sales-review-q1-2021.pdf>.
- [6] J. CANNARELLA, C. B. ARNOLD. Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells. *J. Power Sources* 245 (2014), S. 745–751. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.165.
- [7] K.-Y. OH, B. I. EPUREANU, J. B. SIEGEL, A. G. STEFANOPOULOU. Phenomenological force and swelling models for rechargeable lithium-ion battery cells. *J. Power Sources* 310 (2016), S. 118–129. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.103.
- [8] D. SAUERTEIG, S. IVANOV, H. REINSHAGEN, A. BUND. Reversible and irreversible dilation of lithium-ion battery electrodes investigated by in-situ dilatometry. *J. Power Sources* 342 (2017), S. 939–946. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.121.
- [9] A. J. LOULI, L. D. ELLIS, J. R. DAHN. Operando Pressure Measurements Reveal Solid Electrolyte Interphase Growth to Rank Li-Ion Cell Performance. *Joule* 3.3 (2019), S. 745–761. DOI: 10.1016/j.joule.2018.12.009.
- [10] J. CANNARELLA, C. B. ARNOLD. State of health and charge measurements in lithium-ion batteries using mechanical stress. *J. Power Sources* 269 (2014), S. 7–14. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.003.
- [11] B. BITZER, A. GRUHLE. A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness. *J. Power Sources* 262 (2014), S. 297–302. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.142.
- [12] A. ADAM, J. WANDT, E. KNOBBE, G. BAUER, A. KWADÉ. Fast-Charging of Automotive Lithium-Ion Cells: In-Situ Lithium-Plating Detection and Comparison of Different Cell Designs. *J. Electrochem. Soc.* 167.13 (2020), S. 130503. DOI: 10.1149/1945-7111/abb564.
- [13] T. DEICH, S. L. HAHN, S. BOTH, K. P. BIRKE, A. BUND. Validation of an actively-controlled pneumatic press to simulate automotive module stiffness for mechanically representative lithium-ion cell aging. *J. Energy Storage* 28 (2020), S. 101192. DOI: 10.1016/j.est.2020.101192.
- [14] T. DEICH, M. STORCH, K. STEINER, A. BUND. Effects of module stiffness and initial compression on lithium-ion cell aging. *J. Power Sources* 506 (2021), S. 230163. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230163.
- [15] D. SAUERTEIG, N. HANSELMANN, A. ARZBERGER, H. REINSHAGEN, S. IVANOV, A. BUND. Electrochemical-mechanical coupled modeling and parameterization of swelling and ionic transport in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 378 (2018), S. 235–247. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.12.044.
- [16] V. MÜLLER, R.-G. SCURTU, M. MEMM, M. A. DANZER, M. WOHLFAHRT-MEHRENS. Study of the influence of mechanical pressure on the performance and aging of Lithium-ion battery cells. *J. Power Sources* 440 (2019), S. 227148. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227148.

- [17] V. MÜLLER, R.-G. SCURTU, K. RICHTER, T. WALDMANN, M. MEMM, M. A. DANZER, M. WOHLFAHRT-MEHRENS. Effects of Mechanical Compression on the Aging and the Expansion Behavior of Si/C-Composite|NMC811 in Different Lithium-Ion Battery Cell Formats. *J. Electrochem. Soc.* 166.15 (2019), A3796–A3805. DOI: 10.1149/2.1121915jes.
- [18] H. A. GASTEIGER, K. KRISCHER, B. SCROSATI. Electrochemical Cells: Basics. *Lithium batteries*. Hrsg. von B. SCROSATI, K. M. ABRAHAM, W. A. VAN SCHALKWIJK, J. HASSOUN. The Electrochemical Society series. Hoboken: Wiley-VCH, 2013.
- [19] K. PINKWART, J. TÜBKE. Thermodynamics and Mechanistics. *Handbook of Battery Materials*. Hrsg. von C. DANIEL, J. O. BESENHARD. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [20] D. LINDEN. Basic Concepts. *Handbook of batteries*. Hrsg. von D. LINDEN, T. B. REDDY. McGraw-Hill handbooks. New York: McGraw-Hill, 2002.
- [21] A. JOSSEN, W. WEYDANZ. Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen. 1. Auflage. Neusäß: Ubooks, 2006.
- [22] J. BROADHEAD, H. C. KUO. Electrochemical Principles and Reactions. *Handbook of batteries*. Hrsg. von D. LINDEN, T. B. REDDY. McGraw-Hill handbooks. New York: McGraw-Hill, 2002.
- [23] B. DUNN, H. KAMATH, J.-M. TARASCON. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science* 334.6058 (2011), S. 928–935. DOI: 10.1126/science.1212741.
- [24] Y. SHAO-HORN, L. CROGUENNEC, C. DELMAS, E. C. NELSON, M. A. O’KEEFE. Atomic resolution of lithium ions in LiCoO₂. *Nat. Mater.* 2.7 (2003), S. 464–467. DOI: 10.1038/nmat922.
- [25] B. RAVDEL. Predicting Materials’ Performance. *Lithium-ion Battery Materials and Engineering*. Hrsg. von M. K. GULBINSKA. Green Energy and Technology. London: Springer, 2014, S. 31–62. DOI: 10.1007/978-1-4471-6548-4_2.
- [26] Z. OGUMI, H. WANG. Carbon Anode Materials. *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von M. YOSHIO, R. J. BRODD, A. KOZAWA. New York: Springer, 2009.
- [27] T. B. REDDY, S. HOSSAIN. Rechargeable Lithium Batteries (Ambient Temperature). *Handbook of batteries*. Hrsg. von D. LINDEN, T. B. REDDY. McGraw-Hill handbooks. New York: McGraw-Hill, 2002.
- [28] J. B. GOODENOUGH, K.-S. PARK. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *J. Am. Chem. Soc.* 135.4 (2013), S. 1167–1176. DOI: 10.1021/ja3091438.
- [29] Y. WU, X. YUAN, S. ZHAO, T. VAN REE. Introduction. *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Y. WU. Electrochemical Energy Storage and Conversion. Hoboken: CRC Press, 2015.
- [30] G. M. EHRlich. Lithium-Ion Batteries. *Handbook of batteries*. Hrsg. von D. LINDEN, T. B. REDDY. McGraw-Hill handbooks. New York: McGraw-Hill, 2002.
- [31] A. J. BARD, L. R. FAULKNER. Electrochemical methods: Fundamentals and applications. 2. Aufl. Hoboken: Wiley-VCH, 2001.
- [32] A. JOSSEN. Fundamentals of battery dynamics. *J. Power Sources* 154.2 (2006), S. 530–538. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.041.
- [33] J. SINGER, K. P. BIRKE. Volume Strain in Lithium Batteries. *Modern Battery Engineering*. Hrsg. von K. P. BIRKE. New Jersey: World Scientific Publishing, 2019.
- [34] M. YAMADA, T. WATANABE, T. GUNJI, J. WU, F. MATSUMOTO. Review of the Design of Current Collectors for Improving the Battery Performance in Lithium-Ion and Post-Lithium-Ion Batteries. *Electrochem.* 1.2 (2020), S. 124–159. DOI: 10.3390/electrochem1020011.
- [35] Y. WU, S. ZHAO, T. VAN REE. Other Materials for Lithium-Ion Batteries. *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Y. WU. Electrochemical Energy Storage and Conversion. Hoboken: CRC Press, 2015, S. 461–478.
- [36] S. G. SANTEE, B. RAVDEL, M. K. GULBINSKA, J. S. GNANARAJ, J. F. DICARLO. Optimizing Electrodes for Lithium-ion Cells. *Lithium-ion Battery Materials and Engineering*. Hrsg. von M. K.

- GULBINSKA. Green Energy and Technology. London: Springer, 2014, S. 63–88. DOI: 10.1007/978-1-4471-6548-4_3.
- [37] Z. J. ZHANG, P. RAMADASS. Lithium-Ion Battery Systems and Technology. *Batteries for Sustainability*. Hrsg. von R. J. BRODD. New York: Springer, 2013, S. 319–357. DOI: 10.1007/978-1-4614-5791-6_10.
- [38] J.-H. LEE, U. PAIK, V. A. HACKLEY, Y.-M. CHOI. Effect of Carboxymethyl Cellulose on Aqueous Processing of Natural Graphite Negative Electrodes and their Electrochemical Performance for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 152.9 (2005), A1763. DOI: 10.1149/1.1979214.
- [39] Z. OGUMI, M. INABA. Carbon Anodes. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von W. A. SCHALKWIJK, B. SCROSATI. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [40] M. WINTER, J. O. BESENHARD. Lithiated Carbons. *Handbook of Battery Materials*. Hrsg. von C. DANIEL, J. O. BESENHARD. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [41] L. FU, Y. WU, T. VAN REE. Negative Electrode Materials. *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Y. WU. Electrochemical Energy Storage and Conversion. Hoboken: CRC Press, 2015.
- [42] M. WINTER, J. O. BESENHARD, M. E. SPAHR, P. NOVÁK. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Mater.* 10.10 (1998), S. 725–763. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.
- [43] K. KINOSHITA. Carbons. *Handbook of Battery Materials*. Hrsg. von C. DANIEL, J. O. BESENHARD. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [44] D. BILLAUD, E. MCRAE, A. HÉROLD. Synthesis and electrical resistivity of lithium-pyrographite intercalation compounds (stages I, II and III). *Mater. Res. Bull.* 14.7 (1979), S. 857–864. DOI: 10.1016/0025-5408(79)90149-1.
- [45] K. R. KGANYAGO, P. E. NGOEPE. Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite LiC_6 . *Phys. Rev. B* 68.20 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevB.68.205111.
- [46] T. OHZUKU. Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell. *J. Electrochem. Soc.* 140.9 (1993), S. 2490. DOI: 10.1149/1.2220849.
- [47] J. R. DAHN, R. FONG, M. J. SPOON. Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host. *Phys. Rev. B* 42.10 (1990), S. 6424–6432. DOI: 10.1103/PhysRevB.42.6424.
- [48] X.-L. WANG, K. AN, L. CAI, Z. FENG, S. E. NAGLER, C. DANIEL, K. J. RHODES, A. D. STOICA, H. D. SKORPENSKE, C. LIANG, W. ZHANG, J. KIM, Y. QI, S. J. HARRIS. Visualizing the chemistry and structure dynamics in lithium-ion batteries by in-situ neutron diffraction. *Sci. Rep.* 2 (2012), S. 747. DOI: 10.1038/srep00747.
- [49] A. H. WHITEHEAD, K. EDSTRÖM, N. RAO, J. R. OWEN. In situ X-ray diffraction studies of a graphite-based Li-ion battery negative electrode. *J. Power Sources* 63.1 (1996), S. 41–45. DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02440-8.
- [50] N. SHARMA, V. K. PETERSON. Current-dependent electrode lattice fluctuations and anode phase evolution in a lithium-ion battery investigated by in situ neutron diffraction. *Electrochim. Acta* 101 (2013), S. 79–85. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.09.101.
- [51] N. S. NAZER, V. A. YARTYS, T. AZIB, M. LATROCHE, F. CUEVAS, S. FORSETH, P. VIE, R. V. DENYS, M. H. SØRBY, B. C. HAUBACK, L. ARNBERG, P. F. HENRY. In operando neutron diffraction study of a commercial graphite/(Ni, Mn, Co) oxide-based multi-component lithium ion battery. *J. Power Sources* 326 (2016), S. 93–103. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.105.
- [52] S. SCHWEIDLER, L. DE BIASI, A. SCHIELE, P. HARTMANN, T. BREZESINSKI, J. JANEK. Volume Changes of Graphite Anodes Revisited: A Combined Operando X-ray Diffraction and In Situ Pressure Analysis Study. *J. Phys. Chem. C* 122.16 (2018), S. 8829–8835. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01873.
- [53] J. R. DAHN. Phase diagram of Li_xC_6 . *Phys. Rev. B* 44.17 (1991), S. 9170–9177.

- [54] D. BILLAUD, F. X. HENRY, M. LELAURAIN, P. WILLMANN. Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds. *J. Phys. Chem. Solids* 57.6 (1996), S. 775–781. DOI: 10.1016/0022-3697(95)00348-7.
- [55] D. BILLAUD, F. X. HENRY. Structural studies of the stage III lithium-graphite intercalation compound. *Solid State Commun.* 124.8 (2002), S. 299–304. DOI: 10.1016/S0038-1098(02)00469-6.
- [56] N. IMANISHI, Y. TAKEDA, O. YAMAMOTO. Development of the Carbon Anode in Lithium Ion Batteries. *Lithium Ion Batteries*. Hrsg. von M. WAKIHARA, O. YAMAMOTO. Hoboken: Wiley-VCH, 1998.
- [57] A. SENYSHYN, O. DOLOTKO, M. J. MÜHLBAUER, K. NIKOLOWSKI, H. FUESS, H. EHRENBERG. Lithium Intercalation into Graphitic Carbons Revisited: Experimental Evidence for Twisted Bilayer Behavior. *J. Electrochem. Soc.* 160.5 (2013), A3198–A3205. DOI: 10.1149/2.031305jes.
- [58] R. YAZAMI, Y. REYNIER. Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite. *J. Power Sources* 153.2 (2006), S. 312–318. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.087.
- [59] C. SOLE, N. E. DREWETT, L. J. HARDWICK. In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite. *Faraday Discuss.* 172 (2014), S. 223–237. DOI: 10.1039/c4fd00079j.
- [60] M. HESS, P. NOVÁK. Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* 106 (2013), S. 149–158. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.056.
- [61] A. SHELLIKERI, V. WATSON, D. ADAMS, E. E. KALU, J. A. READ, T. R. JOW, J. S. ZHENG, J. P. ZHENG. Investigation of Pre-lithiation in Graphite and Hard-Carbon Anodes Using Different Lithium Source Structures. *J. Electrochem. Soc.* 164.14 (2017), A3914–A3924. DOI: 10.1149/2.1511714jes.
- [62] S. J. HARRIS, E. K. RAHANI, V. B. SHENOY. Direct In Situ Observation and Numerical Simulations of Non-Shrinking-Core Behavior in an MCMB Graphite Composite Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 159.9 (2012), A1501–A1507. DOI: 10.1149/2.055209jes.
- [63] F. GRIMSMANN, T. GERBERT, F. BRAUCHLE, A. GRUHLE, J. PARISI, M. KNIPPER. Hysteresis and current dependence of the graphite anode color in a lithium-ion cell and analysis of lithium plating at the cell edge. *J. Energy Storage* 15 (2018), S. 17–22. DOI: 10.1016/j.est.2017.10.015.
- [64] M. T. McDOWELL, S. W. LEE, W. D. NIX, Y. CUI. 25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries. *Adv. Mater.* 25.36 (2013), S. 4966–4985. DOI: 10.1002/adma.201301795.
- [65] L. FU, Y. WU, T. VAN REE. Noncarbon Negative Electrode Materials. *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Y. WU. Electrochemical Energy Storage and Conversion. Hoboken: CRC Press, 2015.
- [66] K. PAN, F. ZOU, M. CANOVA, Y. ZHU, J.-H. KIM. Systematic electrochemical characterizations of Si and SiO anodes for high-capacity Li-Ion batteries. *J. Power Sources* 413 (2019), S. 20–28. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.010.
- [67] A. F. GONZALEZ, N.-H. YANG, R.-S. LIU. Silicon Anode Design for Lithium-Ion Batteries: Progress and Perspectives. *J. Phys. Chem. C* 121.50 (2017), S. 27775–27787. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07793.
- [68] X. ZUO, J. ZHU, P. MÜLLER-BUSCHBAUM, Y.-J. CHENG. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review. *Nano Energy* 31 (2017), S. 113–143. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.11.013.
- [69] N. DELPUECH, N. DUPRE, P. MOREAU, J.-S. BRIDEL, J. GAUBICHER, B. LESTRIEZ, D. GUYOMARD. Mechanism of Silicon Electrode Aging upon Cycling in Full Lithium-Ion Batteries. *ChemSusChem* 9.8 (2016), S. 841–848. DOI: 10.1002/cssc.201501628.
- [70] S. CASINO, T. BEUSE, V. KÜPERS, M. BÖRNER, T. GALLASCH, M. WINTER, P. NIEHOFF. Quantification of aging mechanisms of carbon-coated and uncoated silicon thin film anodes in lithium metal and lithium ion cells. *J. Energy Storage* 41 (2021), S. 102812. DOI: 10.1016/j.est.2021.102812.

- [71] S. GORIPARTI, E. MIELE, F. de ANGELIS, E. DI FABRIZIO, R. PROIETTI ZACCARIA, C. CAPIGLIA. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources* 257 (2014), S. 421–443. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
- [72] M. N. OBROVAC, V. L. CHEVRIER. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chem. Rev.* 114.23 (2014), S. 11444–11502. DOI: 10.1021/cr500207g.
- [73] T. KIM, S. PARK, S. M. OH. Solid-State NMR and Electrochemical Dilatometry Study on Li⁺ Uptake/Extraction Mechanism in SiO Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 154.12 (2007), A1112. DOI: 10.1149/1.2790282.
- [74] M. A. AL-MAGHRABI, J. SUZUKI, R. J. SANDERSON, V. L. CHEVRIER, R. A. DUNLAP, J. R. DAHN. Combinatorial Studies of Si_{1-x}O_x as a Potential Negative Electrode Material for Li-Ion Battery Applications. *J. Electrochem. Soc.* 160.9 (2013), A1587–A1593. DOI: 10.1149/2.115309jes.
- [75] Y. YAMADA, Y. IRIYAMA, T. ABE, Z. OGUMI. Kinetics of Electrochemical Insertion and Extraction of Lithium Ion at SiO. *J. Electrochem. Soc.* 157.1 (2010), A26. DOI: 10.1149/1.3247598.
- [76] M. YAMADA, A. UEDA, K. MATSUMOTO, T. OHZUKU. Silicon-Based Negative Electrode for High-Capacity Lithium-Ion Batteries: “SiO”-Carbon Composite. *J. Electrochem. Soc.* 158.4 (2011), A417. DOI: 10.1149/1.3551539.
- [77] Q. YUAN, F. ZHAO, Y. ZHAO, Z. LIANG, D. YAN. Reason analysis for Graphite-Si/SiO_x/C composite anode cycle fading and cycle improvement with PI binder. *J. Solid State Electrochem.* 18.8 (2014), S. 2167–2174. DOI: 10.1007/s10008-014-2452-9.
- [78] J. ASENBAUER, T. EISENMANN, M. KUENZEL, A. KAZAZI, Z. CHEN, D. BRESSER. The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustain. Energy Fuels* 4.11 (2020), S. 5387–5416. DOI: 10.1039/D0SE00175A.
- [79] H. YANG, J.-Y. YANG, C. N. SAVORY, J. M. SKELTON, B. J. MORGAN, D. O. SCANLON, A. WALSH. Highly Anisotropic Thermal Transport in LiCoO₂. *J. Phys. Chem. Lett.* 10.18 (2019), S. 5552–5556. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b02073.
- [80] K. MIZUSHIMA, P. C. JONES, P. J. WISEMAN, J. B. GOODENOUGH. Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* 15.6 (1980), S. 783–789. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [81] N. NITTA, F. WU, J. T. LEE, G. YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today* 18.5 (2015), S. 252–264. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [82] C. HU, X. YUAN, Y. WU, T. VAN REE. LiCoO₂-Based Positive Electrode Material. *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Y. WU. Electrochemical Energy Storage and Conversion. Hoboken: CRC Press, 2015.
- [83] M. M. DOEFF. Battery Cathodes. *Batteries for Sustainability*. Hrsg. von R. J. BRODD. New York: Springer, 2013, S. 5–49. DOI: 10.1007/978-1-4614-5791-6_2.
- [84] M. K. GULBINSKA. Lithium-ion Cell Materials in Practice. *Lithium-ion Battery Materials and Engineering*. Hrsg. von M. K. GULBINSKA. Green Energy and Technology. London: Springer, 2014, S. 1–29.
- [85] A. MANTHIRAM, T. MURALIGANTH. Lithium Intercalation Cathode Materials for Lithium-Ion. *Handbook of Battery Materials*. Hrsg. von C. DANIEL, J. O. BESENHARD. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [86] J. N. REIMERS, J. R. DAHN. Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO₂. *J. Electrochem. Soc.* 139.8 (1992), S. 2091–2097. DOI: 10.1149/1.2221184.
- [87] T. OHZUKU, A. UEDA. Solid-State Redox Reactions of LiCoO₂ (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* 141.11 (1994), S. 2972–2977. DOI: 10.1149/1.2059267.
- [88] W. H. WOODFORD, W. C. CARTER, Y.-M. CHIANG. Design criteria for electrochemical shock resistant battery electrodes. *Energy Environ. Sci.* 5.7 (2012), S. 8014. DOI: 10.1039/c2ee21874g.

- [89] Z. CHEN, Z. LU, J. R. DAHN. Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2 . *J. Electrochem. Soc.* 149.12 (2002), A1604. DOI: 10.1149/1.1519850.
- [90] A. MANTHIRAM. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nat. Commun.* 11.1 (2020), S. 1550. DOI: 10.1038/s41467-020-15355-0.
- [91] J. R. DAHN, U. VON SACKEN, C. A. MICHAL. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1\pm y}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure: Solid State Ionics, 44(1-2), 87-97. *Solid State Ion.* 44 (1990), S. 87–97. DOI: 10.1016/0167-2738(90)90049-W.
- [92] J. R. DAHN, U. VON SACKEN, M. W. JUZKOW, H. AL-JANABY. Rechargeable LiNiO_2 /Carbon Cells. *J. Electrochem. Soc.* 138.8 (1991), S. 2207–2211. DOI: 10.1149/1.2085950.
- [93] D. R. LIDE, Hrsg. CRC handbook of chemistry and physics. 86. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [94] A. MANTHIRAM, B. SONG, W. LI. A perspective on nickel-rich layered oxide cathodes for lithium-ion batteries. *Energy Storage Mater.* 6 (2017), S. 125–139. DOI: 10.1016/j.ensm.2016.10.007.
- [95] L. DE BIASI, B. SCHWARZ, T. BREZESINSKI, P. HARTMANN, J. JANEK, H. EHRENBURG. Chemical, Structural, and Electronic Aspects of Formation and Degradation Behavior on Different Length Scales of Ni-Rich NCM and Li-Rich HE-NCM Cathode Materials in Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 31.26 (2019), e1900985. DOI: 10.1002/adma.201900985.
- [96] F. SCHIPPER, E. M. ERICKSON, C. ERK, J.-Y. SHIN, F. F. CHESNEAU, D. AURBACH. Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* 164.1 (2017), A6220–A6228. DOI: 10.1149/2.0351701jes.
- [97] C. HU, X. YUAN, Y. WU, T. VAN REE. LiNiO_2 -Based Positive Electrode Materials. *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Y. WU. Electrochemical Energy Storage and Conversion. Hoboken: CRC Press, 2015.
- [98] H.-J. NOH, S. YOUN, C. S. YOON, Y.-K. SUN. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 233 (2013), S. 121–130. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.063.
- [99] D. D. MACNEIL, Z. LU, J. R. DAHN. Structure and Electrochemistry of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$). *J. Electrochem. Soc.* 149.10 (2002), A1332. DOI: 10.1149/1.1505633.
- [100] N. YABUUCHI, T. OHZUKU. Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 119-121 (2003), S. 171–174. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00173-3.
- [101] L. DE BIASI, A. O. KONDRAKOV, H. GESSWEIN, T. BREZESINSKI, P. HARTMANN, J. JANEK. Between Scylla and Charybdis: Balancing Among Structural Stability and Energy Density of Layered NCM Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* 121.47 (2017), S. 26163–26171. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06363.
- [102] T. OHZUKU, Y. MAKIMURA. Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Lett.* 30.7 (2001), S. 642–643. DOI: 10.1246/cl.2001.642.
- [103] H.-H. RYU, K.-J. PARK, C. S. YOON, Y.-K. SUN. Capacity Fading of Ni-Rich $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ ($0.6 \leq x \leq 0.95$) Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries: Bulk or Surface Degradation? *Chem. Mater.* 30.3 (2018), S. 1155–1163. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b05269.
- [104] C. S. YOON, H.-H. RYU, G.-T. PARK, J.-H. KIM, K.-H. KIM, Y.-K. SUN. Extracting maximum capacity from Ni-rich $\text{Li}[\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}]\text{O}_2$ cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 6.9 (2018), S. 4126–4132. DOI: 10.1039/C7TA11346C.
- [105] A. O. KONDRAKOV, A. SCHMIDT, J. XU, H. GESSWEIN, R. MÖNIG, P. HARTMANN, H. SOMMER, T. BREZESINSKI, J. JANEK. Anisotropic Lattice Strain and Mechanical Degradation of High- and Low-Nickel NCM Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* 121.6 (2017), S. 3286–3294. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12885.

- [106] A. O. KONDRAKOV, H. GESSWEIN, K. GALDINA, L. DE BIASI, V. MEDED, E. O. FILATOVA, G. SCHUMACHER, W. WENZEL, P. HARTMANN, T. BREZESINSKI, J. JANEK. Charge-Transfer-Induced Lattice Collapse in Ni-Rich NCM Cathode Materials during Delithiation. *J. Phys. Chem. C* 121.44 (2017), S. 24381–24388. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06598.
- [107] T. LI, X.-Z. YUAN, L. ZHANG, D. SONG, K. SHI, C. BOCK. Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Energ. Rev.* 3.1 (2020), S. 43–80. DOI: 10.1007/s41918-019-00053-3.
- [108] D. BECKER, M. BÖRNER, R. NÖLLE, M. DIEHL, S. KLEIN, U. RODEHORST, R. SCHMUCH, M. WINTER, T. PLACKE. Surface Modification of Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Material by Tungsten Oxide Coating for Improved Electrochemical Performance in Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11.20 (2019), S. 18404–18414. DOI: 10.1021/acsami.9b02889.
- [109] S.-T. MYUNG, F. MAGLIA, K.-J. PARK, C. S. YOON, P. LAMP, S.-J. KIM, Y.-K. SUN. Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives. *ACS Energy Lett.* 2.1 (2017), S. 196–223. DOI: 10.1021/acseenergylett.6b00594.
- [110] W. YAN, S. YANG, Y. HUANG, Y. YANG, G. YUAN. A review on doping/coating of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* 819 (2020), S. 153048. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153048.
- [111] Y. WANG, W.-H. ZHONG. Development of Electrolytes towards Achieving Safe and High-Performance Energy-Storage Devices: A Review. *ChemElectroChem* 2.1 (2015), S. 22–36. DOI: 10.1002/celec.201402277.
- [112] M. MARCINEK, J. SYZDEK, M. MARCZEWSKI, M. PISZCZ, L. NIEDZICKI, M. KALITA, A. PLEWA-MARCZEWSKA, A. BITNER, P. WIECZOREK, T. TRZECIAK, M. KASPRZYK, P. ŁĘŻAK, Z. ZUKOWSKA, A. ZALEWSKA, W. WIECZOREK. Electrolytes for Li-ion transport – Review. *Solid State Ion.* 276 (2015), S. 107–126. DOI: 10.1016/j.ssi.2015.02.006.
- [113] M. UE, Y. SASAKI, Y. TANAKA, M. MORITA. Nonaqueous Electrolytes with Advances in Solvents. *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von T. R. JOW, K. XU, O. BORODIN, M. UE. Bd. 58. New York: Springer, 2014, S. 93–165. DOI: 10.1007/978-1-4939-0302-3_2.
- [114] J. B. GOODENOUGH. Battery Components, Active Materials for. *Batteries for Sustainability*. Hrsg. von R. J. BRODD. New York: Springer, 2013, S. 51–92. DOI: 10.1007/978-1-4614-5791-6_3.
- [115] M. UE. Role-Assigned Electrolytes: Additives. *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von M. YOSHIO, R. J. BRODD, A. KOZAWA. New York: Springer, 2009.
- [116] S. S. ZHANG. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 162.2 (2006), S. 1379–1394. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
- [117] S. ZHANG, M. HE, C.-C. SU, Z. ZHANG. Advanced electrolyte/additive for lithium-ion batteries with silicon anode. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 13 (2016), S. 24–35. DOI: 10.1016/j.coche.2016.08.003.
- [118] M. F. LAGADEC, R. ZAHN, V. WOOD. Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators. *Nat. Energy* 4.1 (2019), S. 16–25. DOI: 10.1038/s41560-018-0295-9.
- [119] X. HUANG. Separator technologies for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* 15.4 (2011), S. 649–662. DOI: 10.1007/s10008-010-1264-9.
- [120] Y. WU, S. ZHAO, T. VAN REE. Separators. *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Y. WU. Electrochemical Energy Storage and Conversion. Hoboken: CRC Press, 2015.
- [121] P. ARORA, Z. J. ZHANG. Battery separators. *Chem. Rev.* 104.10 (2004), S. 4419–4462. DOI: 10.1021/cr020738u.
- [122] H. LEE, M. YANILMAZ, O. TOPRAKCI, K. FU, X. ZHANG. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* 7.12 (2014), S. 3857–3886. DOI: 10.1039/C4EE01432D.
- [123] C. J. ORENDORFF. The Role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety. *Electrochem. Soc. Interface* 21.2 (2012), S. 61–65. DOI: 10.1149/2.F07122if.

- [124] E. WANG, H.-P. WU, C.-H. CHIU, P.-H. CHOU. The Effect of Battery Separator Properties on Thermal Ramp, Overcharge and Short Circuiting of Rechargeable Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 166.2 (2019), A125–A131. DOI: 10.1149/2.0381902jes.
- [125] H. ZHANG, M.-Y. ZHOU, C.-E. LIN, B.-K. ZHU. Progress in polymeric separators for lithium ion batteries. *RSC Adv.* 5.109 (2015), S. 89848–89860. DOI: 10.1039/C5RA14087K.
- [126] Z. J. ZHANG, P. RAMADASS. Lithium-Ion Battery Separators. *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von M. YOSHIO, R. J. BRODD, A. KOZAWA. New York: Springer, 2009, S. 1–46. DOI: 10.1007/978-0-387-34445-4_20.
- [127] S. HAHN, S. THEIL, J. KROGGEL, K. P. BIRKE. Pressure Prediction Modeling and Validation for Lithium-Ion Pouch Cells in Buffered Module Assemblies. *Journal of Energy Storage* 40 (2021), S. 102517. DOI: 10.1016/j.est.2021.102517.
- [128] Y. H. CHOI, H. K. LIM, J.-H. SEO, W. J. SHIN, J. H. CHOI, J. H. PARK. Development of Standardized Battery Pack for Next-Generation PHEVs in Considering the Effect of External Pressure on Lithium-Ion Pouch Cells. *SAE Int. J. Alt. Power.* 7.3 (2018), S. 195–205. DOI: 10.4271/2018-01-0439.
- [129] K.-Y. OH, N. A. SAMAD, Y. KIM, J. B. SIEGEL, A. G. STEFANOPOULOU, B. I. EPUREANU. A novel phenomenological multi-physics model of Li-ion battery cells. *J. Power Sources* 326 (2016), S. 447–458. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.019.
- [130] C. SCHLASZA, P. OSTERTAG, D. CHRENKO, R. KRIESTEN, D. BOUQUAIN. Review on the aging mechanisms in Li-ion batteries for electric vehicles based on the FMEA method. *2014 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*. IEEE, 2014, S. 1–6. DOI: 10.1109/ITEC.2014.6861811.
- [131] D. AURBACH, M. D. LEVI, E. LEVI, A. SCHECHTER. Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes. *J. Phys. Chem. B* 101.12 (1997), S. 2195–2206. DOI: 10.1021/jp962815t.
- [132] S. J. AN, J. LI, C. DANIEL, D. MOHANTY, S. NAGPURE, D. L. WOOD. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon* 105 (2016), S. 52–76. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.
- [133] E. PELED, D. GOLODNITSKY, J. PENCINER. The Anode/Electrolyte Interface. *Handbook of Battery Materials*. Hrsg. von C. DANIEL, J. O. BESENHARD. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [134] P. VERMA, P. MAIRE, P. NOVÁK. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* 55.22 (2010), S. 6332–6341. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [135] S. K. HEISKANEN, J. KIM, B. L. LUCHT. Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries. *Joule* 3.10 (2019), S. 2322–2333. DOI: 10.1016/j.joule.2019.08.018.
- [136] D. AURBACH. The Role Of Surface Films on Electrodes in Li-Ion Batteries. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von W. A. SCHALKWIJK, B. SCROSATI. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [137] M. STORCH, S. L. HAHN, J. STADLER, R. SWAMINATHAN, D. VRANKOVIC, C. KRUPP, R. RIEDEL. Post-mortem analysis of calendar aged large-format lithium-ion cells: Investigation of the solid electrolyte interphase. *J. Power Sources* 443 (2019), S. 227243. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227243.
- [138] A. ANDERSSON, A. HENNINGSON, H. SIEGBAHN, U. JANSSON, K. EDSTRÖM. Electrochemically lithiated graphite characterised by photoelectron spectroscopy. *J. Power Sources* 119-121 (2003), S. 522–527. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00277-5.
- [139] E. PELED, S. MENKIN. Review—SEI: Past, Present and Future. *J. Electrochem. Soc.* 164.7 (2017), A1703–A1719. DOI: 10.1149/2.1441707jes.
- [140] M. STEINHAEUER, M. STICH, M. KURNIAWAN, B.-K. SEIDLHOFER, M. TRAPP, A. BUND, N. WAGNER, K. A. FRIEDRICH. In Situ Studies of Solid Electrolyte Interphase (SEI) Formation on Crystal-

- line Carbon Surfaces by Neutron Reflectometry and Atomic Force Microscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9.41 (2017), S. 35794–35801. DOI: 10.1021/acsami.7b09181.
- [141] C. LIN, A. TANG, H. MU, W. WANG, C. WANG. Aging Mechanisms of Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles. *J. Chem.* 2015 (2015), S. 1–11. DOI: 10.1155/2015/104673.
- [142] V. A. AGUBRA, J. W. FERGUS. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *J. Power Sources* 268 (2014), S. 153–162. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.024.
- [143] L. BENITEZ, J. M. SEMINARIO. Ion Diffusivity through the Solid Electrolyte Interphase in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 164.11 (2017), E3159–E3170. DOI: 10.1149/2.0181711jes.
- [144] S. L. HAHN. Every day a new battery: the changing internal cell states in lithium-ion technology. *Modern Battery Engineering*. Hrsg. von K. P. BIRKE. New Jersey: World Scientific Publishing, 2019.
- [145] M. BROUSSELY, S. HERREYRE, P. BIENSAN, P. KASZTEJNA, K. NECHEV, R. J. STANIEWICZ. Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions. *J. Power Sources* 97-98 (2001), S. 13–21. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00722-4.
- [146] M. B. PINSON, M. Z. BAZANT. Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction. *J. Electrochem. Soc.* 160.2 (2013), A243–A250. DOI: 10.1149/2.044302jes.
- [147] H. J. PLOEHN, P. RAMADASS, R. E. WHITE. Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells. *J. Electrochem. Soc.* 151.3 (2004), A456. DOI: 10.1149/1.1644601.
- [148] A. J. SMITH, J. C. BURNS, D. XIONG, J. R. DAHN. Interpreting High Precision Coulometry Results on Li-ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* 158.10 (2011), A1136. DOI: 10.1149/1.3625232.
- [149] Y.-X. LIN, Z. LIU, K. LEUNG, L.-Q. CHEN, P. LU, Y. QI. Connecting the irreversible capacity loss in Li-ion batteries with the electronic insulating properties of solid electrolyte interphase (SEI) components. *J. Power Sources* 309 (2016), S. 221–230. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.078.
- [150] R. DESHPANDE, M. VERBRUGGE, Y.-T. CHENG, J. WANG, P. LIU. Battery Cycle Life Prediction with Coupled Chemical Degradation and Fatigue Mechanics. *J. Electrochem. Soc.* 159.10 (2012), A1730–A1738. DOI: 10.1149/2.049210jes.
- [151] R. D. DESHPANDE, D. M. BERNARDI. Modeling Solid-Electrolyte Interphase (SEI) Fracture: Coupled Mechanical/Chemical Degradation of the Lithium Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.* 164.2 (2017), A461–A474. DOI: 10.1149/2.0841702jes.
- [152] I. LARESGOITI, S. KÄBITZ, M. ECKER, D. U. SAUER. Modeling mechanical degradation in lithium ion batteries during cycling: Solid electrolyte interphase fracture. *J. Power Sources* 300 (2015), S. 112–122. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.033.
- [153] T. WALDMANN, M. WILKA, M. KASPER, M. FLEISCHHAMMER, M. WOHLFAHRT-MEHRENS. Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study. *J. Power Sources* 262 (2014), S. 129–135. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.
- [154] J. W. CHOI, D. AURBACH. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nature Reviews Materials* 1.4 (2016). DOI: 10.1038/natrevmats.2016.13.
- [155] Z. LI, J. HUANG, B. YANN LIAW, V. METZLER, J. ZHANG. A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries. *J. Power Sources* 254 (2014), S. 168–182. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.099.
- [156] M. PETZL, M. KASPER, M. A. DANZER. Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study. *J. Power Sources* 275 (2015), S. 799–807. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.065.
- [157] K. KLEINER, H. EHRENBERG. Challenges Considering the Degradation of Cell Components in Commercial Lithium-Ion Cells: A Review and Evaluation of Present Systems. *Top. Curr. Chem.* 375.3 (2017), S. 54. DOI: 10.1007/s41061-017-0139-2.

- [158] N. LEGRAND, B. KNOSP, P. DESPREZ, F. LAPICQUE, S. RAËL. Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling. *J. Power Sources* 245 (2014), S. 208–216. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.130.
- [159] C. UHLMANN, J. ILLIG, M. ENDER, R. SCHUSTER, E. IVERS-TIFFÉE. In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells. *J. Power Sources* 279 (2015), S. 428–438. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.046.
- [160] T. WALDMANN, B.-I. HOGG, M. WOHLFAHRT-MEHRENS. Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review. *J. Power Sources* 384 (2018), S. 107–124. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.063.
- [161] Q. Q. LIU, D. J. XIONG, R. PETIBON, C. Y. DU, J. R. DAHN. Gas Evolution during Unwanted Lithium Plating in Li-Ion Cells with EC-Based or EC-Free Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 163.14 (2016), A3010–A3015. DOI: 10.1149/2.0711614jes.
- [162] F. ORSINI, A. DU PASQUIER, B. BEAUDOUIN, J. M. TARASCON, M. TRENTIN, N. LANGENHUIZEN, E. de BEER, P. NOTTEN. In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells. *J. Power Sources* 81-82 (1999), S. 918–921. DOI: 10.1016/S0378-7753(98)00241-9.
- [163] F. ORSINI, A. DU PASQUIER, B. BEAUDOIN, J. TARASCON, M. TRENTIN, N. LANGENHUIZEN, E. de BEER, P. NOTTEN. In situ Scanning Electron Microscopy (SEM) observation of interfaces within plastic lithium batteries. *J. Power Sources* 76.1 (1998), S. 19–29. DOI: 10.1016/S0378-7753(98)00128-1.
- [164] O. DOLOTKO, A. SENYSHYN, M. J. MÜHLBAUER, K. NIKOLOWSKI, F. SCHEIBA, H. EHRENBERG. Fatigue Process in Li-Ion Cells: An In Situ Combined Neutron Diffraction and Electrochemical Study. *J. Electrochem. Soc.* 159.12 (2012), A2082–A2088. DOI: 10.1149/2.080212jes.
- [165] E. MARKERVICH, G. SALITRA, M. D. LEVI, D. AURBACH. Capacity fading of lithiated graphite electrodes studied by a combination of electroanalytical methods, Raman spectroscopy and SEM. *J. Power Sources* 146.1-2 (2005), S. 146–150. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.107.
- [166] L. J. HARDWICK, M. MARCINEK, L. BEER, J. B. KERR, R. KOSTECKI. An Investigation of the Effect of Graphite Degradation on Irreversible Capacity in Lithium-ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* 155.6 (2008), A442. DOI: 10.1149/1.2903882.
- [167] J. VETTER, P. NOVÁK, M. R. WAGNER, C. VEIT, K.-C. MÖLLER, J. O. BESENHARD, M. WINTER, M. WOHLFAHRT-MEHRENS, C. VOGLER, A. HAMMOUCHE. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 147.1-2 (2005), S. 269–281. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [168] N. LIN, Z. JIA, Z. WANG, H. ZHAO, G. AI, X. SONG, Y. BAI, V. BATTAGLIA, C. SUN, J. QIAO, K. WU, G. LIU. Understanding the crack formation of graphite particles in cycled commercial lithium-ion batteries by focused ion beam - scanning electron microscopy. *J. Power Sources* 365 (2017), S. 235–239. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.045.
- [169] D. LIU, Y. WANG, Y. XIE, L. HE, J. CHEN, K. WU, R. XU, Y. GAO. On the stress characteristics of graphite anode in commercial pouch lithium-ion battery. *J. Power Sources* 232 (2013), S. 29–33. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.110.
- [170] K. TAKAHASHI, V. SRINIVASAN. Examination of Graphite Particle Cracking as a Failure Mode in Lithium-Ion Batteries: A Model-Experimental Study. *J. Electrochem. Soc.* 162.4 (2015), A635–A645. DOI: 10.1149/2.0281504jes.
- [171] D. AURBACH. Electrode–solution interactions in Li-ion batteries: a short summary and new insights. *J. Power Sources* 119-121 (2003), S. 497–503. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00273-8.
- [172] C. WANG, A. APPLEBY, F. E. LITTLE. Irreversible capacities of graphite anode for lithium-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.* 519.1-2 (2002), S. 9–17. DOI: 10.1016/S0022-0728(01)00708-2.
- [173] Y. WANG, P. B. BALBUENA. Theoretical Insights into the Reductive Decompositions of Propylene Carbonate and Vinylene Carbonate: Density Functional Theory Studies. *J. Phys. Chem. B* 106.17 (2002), S. 4486–4495. DOI: 10.1021/jp014371t.

- [174] K. RHODES, N. DUDNEY, E. LARA-CURZIO, C. DANIEL. Understanding the Degradation of Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries Using Acoustic Emission. *J. Electrochem. Soc.* 157.12 (2010), A1354. DOI: 10.1149/1.3489374.
- [175] J. GONZALEZ, K. SUN, M. HUANG, J. LAMBROS, S. DILLON, I. CHASIOTIS. Three dimensional studies of particle failure in silicon based composite electrodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources* 269 (2014), S. 334–343. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.001.
- [176] K. W. KIM, H. PARK, J. G. LEE, J. KIM, Y.-U. KIM, J. H. RYU, J. J. KIM, S. M. OH. Capacity variation of carbon-coated silicon monoxide negative electrode for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* 103 (2013), S. 226–230. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.04.040.
- [177] F. LIN, I. M. MARKUS, D. NORDLUND, T.-C. WENG, M. D. ASTA, H. L. XIN, M. M. DOEFF. Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries. *Nat. Commun.* 5 (2014), S. 3529. DOI: 10.1038/ncomms4529.
- [178] S.-K. JUNG, H. GWON, J. HONG, K.-Y. PARK, D.-H. SEO, H. KIM, J. HYUN, W. YANG, K. KANG. Understanding the Degradation Mechanisms of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Material in Lithium Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 4.1 (2014), S. 1300787. DOI: 10.1002/aenm.201300787.
- [179] W. LI, X. LIU, H. CELIO, P. SMITH, A. DOLOCAN, M. CHI, A. MANTHIRAM. Mn versus Al in Layered Oxide Cathodes in Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Evaluation on Long-Term Cyclability. *Adv. Energy Mater.* 8.15 (2018), S. 1703154.
- [180] D. STREICH, C. ERK, A. GUÉGUEN, P. MÜLLER, F.-F. CHESNEAU, E. J. BERG. Operando Monitoring of Early Ni-mediated Surface Reconstruction in Layered Lithiated Ni–Co–Mn Oxides. *J. Phys. Chem. C* 121.25 (2017), S. 13481–13486. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02303.
- [181] H.-H. SUN, A. MANTHIRAM. Impact of Microcrack Generation and Surface Degradation on a Nickel-Rich Layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$ Cathode for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* 29.19 (2017), S. 8486–8493. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03268.
- [182] Z. CHEN, J. WANG, D. CHAO, T. BAIKIE, L. BAI, S. CHEN, Y. ZHAO, T. C. SUM, J. LIN, Z. SHEN. Hierarchical Porous $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Nano-/Micro Spherical Cathode Material: Minimized Cation Mixing and Improved Li^+ Mobility for Enhanced Electrochemical Performance. *Sci. Rep.* 6 (2016), S. 25771. DOI: 10.1038/srep25771.
- [183] W. LIU, P. OH, X. LIU, M.-J. LEE, W. CHO, S. CHAE, Y. KIM, J. CHO. Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54.15 (2015), S. 4440–4457. DOI: 10.1002/anie.201409262.
- [184] J. SHU, R. MA, L. SHAO, M. SHUI, K. WU, M. LAO, D. WANG, N. LONG, Y. REN. In-situ X-ray diffraction study on the structural evolutions of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ in different working potential windows. *J. Power Sources* 245 (2014), S. 7–18. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.049.
- [185] Y. RUAN, X. SONG, Y. FU, C. SONG, V. BATTAGLIA. Structural evolution and capacity degradation mechanism of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials. *J. Power Sources* 400 (2018), S. 539–548. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.056.
- [186] Y.-k. AHN, Y. N. JO, W. CHO, J.-S. YU, K. J. KIM. Mechanism of Capacity Fading in the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Energies* 12.9 (2019), S. 1638. DOI: 10.3390/en12091638.
- [187] W. LI, A. DOLOCAN, P. OH, H. CELIO, S. PARK, J. CHO, A. MANTHIRAM. Dynamic behaviour of interphases and its implication on high-energy-density cathode materials in lithium-ion batteries. *Nat. Commun.* 8 (2017), S. 14589. DOI: 10.1038/ncomms14589.
- [188] Y. QIAN, P. NIEHOFF, M. BÖRNER, M. GRÜTZKE, X. MÖNNIGHOFF, P. BEHREND, S. NOWAK, M. WINTER, F. M. SCHAPPACHER. Influence of electrolyte additives on the cathode electrolyte interphase (CEI) formation on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ in half cells with Li metal counter electrode. *J. Power Sources* 329 (2016), S. 31–40. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.023.

- [189] H. RONG, M. XU, Y. ZHU, B. XIE, H. LIN, Y. LIAO, L. XING, W. LI. A novel imidazole-based electrolyte additive for improved electrochemical performance of high voltage nickel-rich cathode coupled with graphite anode lithium ion battery. *J. Power Sources* 332 (2016), S. 312–321. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.016.
- [190] N. D. PHILLIP, A. S. WESTOVER, C. DANIEL, G. M. VEITH. Structural Degradation of High Voltage Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) Cathodes in Solid-State Batteries and Implications for Next Generation Energy Storage. *ACS Appl. Energy Mater.* 3.2 (2020), S. 1768–1774. DOI: 10.1021/acsaem.9b02230.
- [191] B. VORTMANN-WESTHOVEN, M. WINTER, S. NOWAK. Where is the lithium? Quantitative determination of the lithium distribution in lithium ion battery cells: Investigations on the influence of the temperature, the C-rate and the cell type. *J. Power Sources* 346 (2017), S. 63–70. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.028.
- [192] S. SCHWEIDLER, L. DE BIASI, G. GARCIA, A. MAZILKIN, P. HARTMANN, T. BREZESINSKI, J. JANEK. Investigation into Mechanical Degradation and Fatigue of High-Ni NCM Cathode Material: A Long-Term Cycling Study of Full Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* 2.10 (2019), S. 7375–7384. DOI: 10.1021/acsaem.9b01354.
- [193] R. GUO, L. LU, M. OUYANG, X. FENG. Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries. *Sci. Rep.* 6 (2016), S. 30248. DOI: 10.1038/srep30248.
- [194] B. STREIPERT, S. RÖSER, J. KASNATSCHIEW, P. JANSSEN, X. CAO, R. WAGNER, I. CEKIC-LASKOVIC, M. WINTER. Influence of LiPF₆ on the Aluminum Current Collector Dissolution in High Voltage Lithium Ion Batteries after Long-Term Charge/Discharge Experiments. *J. Electrochem. Soc.* 164.7 (2017), A1474–A1479. DOI: 10.1149/2.0671707jes.
- [195] T. C. HYAMS, J. GO, T. M. DEVINE. Corrosion of Aluminum Current Collectors in High-Power Lithium-Ion Batteries for Use in Hybrid Electric Vehicles. *J. Electrochem. Soc.* 154.8 (2007), S. C390. DOI: 10.1149/1.2742321.
- [196] X. ZHANG, B. WINGET, M. DOEFF, J. W. EVANS, T. M. DEVINE. Corrosion of Aluminum Current Collectors in Lithium-Ion Batteries with Electrolytes Containing LiPF₆. *J. Electrochem. Soc.* 152.11 (2005), B448. DOI: 10.1149/1.2041867.
- [197] B. MICHALAK, H. SOMMER, D. MANNES, A. KAESTNER, T. BREZESINSKI, J. JANEK. Gas Evolution in Operating Lithium-Ion Batteries Studied In Situ by Neutron Imaging. *Sci. Rep.* 5 (2015), S. 15627. DOI: 10.1038/srep15627.
- [198] J. LI, J. ZHANG, X. ZHANG, C. YANG, N. XU, B. XIA. Study of the storage performance of a Li-ion cell at elevated temperature. *Electrochim. Acta* 55.3 (2010), S. 927–934. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.09.077.
- [199] J. M. FOSTER, X. HUANG, M. JIANG, S. J. CHAPMAN, B. PROTAS, G. RICHARDSON. Causes of binder damage in porous battery electrodes and strategies to prevent it. *J. Power Sources* 350 (2017), S. 140–151. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.035.
- [200] S. KOMABA, N. YABUCHI, T. OZEKI, Z.-J. HAN, K. SHIMOMURA, H. YUI, Y. KATAYAMA, T. MIURA. Comparative Study of Sodium Polyacrylate and Poly(vinylidene fluoride) as Binders for High Capacity Si–Graphite Composite Negative Electrodes in Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* 116.1 (2012), S. 1380–1389. DOI: 10.1021/jp204817h.
- [201] N. S. HOCHGATTERER, M. R. SCHWEIGER, S. KOLLER, P. R. RAIMANN, T. WÖHRLE, C. WURM, M. WINTER. Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability. *Electrochem. Solid-State Lett.* 11.5 (2008), A76. DOI: 10.1149/1.2888173.
- [202] X. ZHANG, J. ZHU, E. SAHRAEI. Degradation of battery separators under charge–discharge cycles. *RSC Adv.* 7.88 (2017), S. 56099–56107. DOI: 10.1039/C7RA11585G.

- [203] M. ECKER, P. SHAFIEI SABET, D. U. SAUER. Influence of operational condition on lithium plating for commercial lithium-ion batteries – Electrochemical experiments and post-mortem-analysis. *Appl. Energy* 206 (2017), S. 934–946. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.08.034.
- [204] B. STIASZNY, J. C. ZIEGLER, E. E. KRAUSS, J. P. SCHMIDT, E. IVERS-TIFFÉE. Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2/\text{graphite}$ lithium ion batteries. Part I: Cycle aging. *J. Power Sources* 251 (2014), S. 439–450. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.080.
- [205] D. SAUERTEIG. Implementierung und Parametrierung eines physikalischen Simulationsmodells einer Lithium-Ionen Zelle zur Analyse elektrochemisch-mechanischer Wechselwirkungen. Diss., Technische Universität Ilmenau, 2018.
- [206] J. SIEG, M. STORCH, J. FATH, A. NUHIC, J. BANDLOW, B. SPIER, D. U. SAUER. Local degradation and differential voltage analysis of aged lithium-ion pouch cells. *J. Energy Storage* 30 (2020), S. 101582. DOI: 10.1016/j.est.2020.101582.
- [207] K. JALKANEN, J. KARPPINEN, L. SKOGSTRÖM, T. LAURILA, M. NISULA, K. VUORILEHTO. Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different temperatures. *Appl. Energy* 154 (2015), S. 160–172. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.04.110.
- [208] J. CANNARELLA. Coupled Mechanical and Electrochemical Phenomena in Lithium-Ion Batteries. Dissertation, Princeton University, 2015.
- [209] S. L. GLAZIER, J. LI, A. J. LOULI, J. P. ALLEN, J. R. DAHN. An Analysis of Artificial and Natural Graphite in Lithium Ion Pouch Cells Using Ultra-High Precision Coulometry, Isothermal Microcalorimetry, Gas Evolution, Long Term Cycling and Pressure Measurements. *J. Electrochem. Soc.* 164.14 (2017), A3545–A3555. DOI: 10.1149/2.0421714jes.
- [210] A. A. HOLLAND. The Effects of Compression on Lithium-Ion Batteries. Dissertation, Imperial College London, 2019.
- [211] S. IVANOV, D. SAUERTEIG, A. DIMITROVA, S. KRISCHOK, A. BUND. Irreversible dilation of graphite composite anodes influenced by vinylene carbonate. *J. Power Sources* 457 (2020), S. 228020. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228020.
- [212] X. M. LIU, C. B. ARNOLD. Effects of Cycling Ranges on Stress and Capacity Fade in Lithium-Ion Pouch Cells. *J. Electrochem. Soc.* 163.13 (2016), A2501–A2507. DOI: 10.1149/2.1131610jes.
- [213] C. CHEN, Y. WEI, Z. ZHAO, Y. ZOU, D. LUO. Investigation of the swelling failure of lithium-ion battery packs at low temperatures using 2D/3D X-ray computed tomography. *Electrochim. Acta* 305 (2019), S. 65–71. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.038.
- [214] L. HOVESTADT, K. WILDERMANN, A. SAHHARY, R. HANKE-RAUSCHENBACH. Investigation of Temperature and Pressure Behaviour of Constrained Lithium Ion Cell under Lithium Plating Conditions. *J. Electrochem. Soc.* 167.11 (2020), S. 110540. DOI: 10.1149/1945-7111/aba550.
- [215] L. DE SUTTER, G. BERCKMANS, M. MARINARO, M. WOHLFAHRT-MEHRENS, M. BERECIBAR, J. VAN MIERLO. Mechanical behavior of Silicon-Graphite pouch cells under external compressive load: Implications and opportunities for battery pack design. *J. Power Sources* 451 (2020), S. 227774. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227774.
- [216] Y. ZHAO, F. B. SPINGLER, Y. PATEL, G. J. OFFER, A. JOSSEN. Localized Swelling Inhomogeneity Detection in Lithium Ion Cells Using Multi-Dimensional Laser Scanning. *J. Electrochem. Soc.* 166.2 (2019), A27–A34. DOI: 10.1149/2.0011902jes.
- [217] S.-H. LEE, I.-H. KO. Failure Analysis of Swelling in Prismatic Lithium-Ion Batteries During Their Cycle Life After Long-Term Storage. *J. Fail. Anal. and Preven.* 18.3 (2018), S. 554–561. DOI: 10.1007/s11668-018-0440-6.
- [218] F. EBERT, G. SEXTL, J. ADERMANN, C. REITER, M. LIENKAMP. Detection of cell-stack inhomogeneities via mechanical SOC and SOH measurement. *2017 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*. IEEE, 2017, S. 545–549. DOI: 10.1109/ITEC.2017.7993329.

- [219] Z. MAO, M. FARKHONDEH, M. PRITZKER, M. FOWLER, Z. CHEN. Calendar Aging and Gas Generation in Commercial Graphite/NMC-LMO Lithium-Ion Pouch Cell. *J. Electrochem. Soc.* 164.14 (2017), A3469–A3483. DOI: 10.1149/2.0241714jes.
- [220] N. ZHANG, H. TANG. Dissecting anode swelling in commercial lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 218 (2012), S. 52–55. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.071.
- [221] K. PARK, S. MYEONG, D. SHIN, C.-W. CHO, S. C. KIM, T. SONG. Improved swelling behavior of Li ion batteries by microstructural engineering of anode. *J. Ind. Eng. Chem* 71 (2019), S. 270–276. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.11.035.
- [222] J. ZHOU, P. NOTTEN. Studies on the degradation of Li-ion batteries by the use of microreference electrodes. *J. Power Sources* 177.2 (2008), S. 553–560. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.032.
- [223] A. S. MUSSA, A. LIIVAT, F. MARZANO, M. KLETT, B. PHILIPPE, C. TENGSTEDT, G. LINDBERGH, K. EDSTRÖM, R. W. LINDSTRÖM, P. SVENS. Fast-charging effects on ageing for energy-optimized automotive $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ /graphite prismatic lithium-ion cells. *J. Power Sources* 422 (2019), S. 175–184. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.095.
- [224] I. BLOOM, J. CHRISTOPHERSEN, K. GERING. Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. *J. Power Sources* 139.1-2 (2005), S. 304–313. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.07.022.
- [225] C. DELACOURT, M. SAFARI. Mathematical Modeling of Aging of Li-Ion Batteries. *Physical Multiscale Modeling and Numerical Simulation of Electrochemical Devices for Energy Conversion and Storage*. Hrsg. von A. A. FRANCO, M. L. DOUBLET, W. G. BESSLER. Green Energy and Technology. London: Springer, 2016, S. 151–190. DOI: 10.1007/978-1-4471-5677-2_5.
- [226] C. R. BIRKL, M. R. ROBERTS, E. MCTURK, P. G. BRUCE, D. A. HOWEY. Degradation diagnostics for lithium ion cells. *J. Power Sources* 341 (2017), S. 373–386. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [227] M. A. DANZER, V. LIEBAU, F. MAGLIA. Aging of lithium-ion batteries for electric vehicles. *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*. Elsevier, 2015, S. 359–387. DOI: 10.1016/B978-1-78242-377-5.00014-5.
- [228] J. KEIL, A. JOSSEN. Electrochemical Modeling of Linear and Nonlinear Aging of Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* 167.11 (2020), S. 110535. DOI: 10.1149/1945-7111/aba44f.
- [229] J. CHRISTENSEN, J. NEWMAN. A Mathematical Model for the Lithium-Ion Negative Electrode Solid Electrolyte Interphase. *J. Electrochem. Soc.* 151.11 (2004), A1977. DOI: 10.1149/1.1804812.
- [230] X.-G. YANG, Y. LENG, G. ZHANG, S. GE, C.-Y. WANG. Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging. *J. Power Sources* 360 (2017), S. 28–40. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.110.
- [231] M. KLINSMANN, D. ROSATO, M. KAMLAH, R. M. MCMEEKING. Modeling Crack Growth during Li Extraction in Storage Particles Using a Fracture Phase Field Approach. *J. Electrochem. Soc.* 163.2 (2016), A102–A118. DOI: 10.1149/2.0281602jes.
- [232] Y. ZHANG, C. ZHAO, Z. GUO. Simulation of crack behavior of secondary particles in Li-ion battery electrodes during lithiation/de-lithiation cycles. *Int. J. Mech. Sci.* 155 (2019), S. 178–186. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2019.02.042.
- [233] J. CHRISTENSEN, J. NEWMAN. Stress generation and fracture in lithium insertion materials. *J. Solid State Electrochem.* 10.5 (2006), S. 293–319. DOI: 10.1007/s10008-006-0095-1.
- [234] Q. BADEY, G. CHEROUVRIER, Y. REYNIER, J.-M. DUFFAULT, S. FRANGER. Ageing forecast of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles. *Curr. Top. Electrochem.* 16 (2011), S. 65–79.
- [235] A. BARRÉ, B. DEGUILHEM, S. GROLLEAU, M. GÉRARD, F. SUARD, D. RIU. A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications. *J. Power Sources* 241 (2013), S. 680–689. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.040.
- [236] M. BROUSSELY, P. BIENSAN, F. BONHOMME, P. BLANCHARD, S. HERREYRE, K. NECHEV, R. J. STANIEWICZ. Main aging mechanisms in Li ion batteries. *J. Power Sources* 146.1-2 (2005), S. 90–96. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.172.

- [237] R. MATHIEU, I. BAGHDADI, O. BRIAT, P. GYAN, J.-M. VINASSA. D-optimal design of experiments applied to lithium battery for ageing model calibration. *Energy* 141 (2017), S. 2108–2119. DOI: 10.1016/j.energy.2017.11.130.
- [238] W. PROCHAZKA, G. PREGARTNER, M. CIFRAIN. Design-of-Experiment and Statistical Modeling of a Large Scale Aging Experiment for Two Popular Lithium Ion Cell Chemistries. *J. Electrochem. Soc.* 160.8 (2013), A1039–A1051. DOI: 10.1149/2.003308jes.
- [239] M. ECKER, N. NIETO, S. KÄBITZ, J. SCHMALSTIEG, H. BLANKE, A. WARNECKE, D. U. SAUER. Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 248 (2014), S. 839–851. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.143.
- [240] J. SCHMALSTIEG, S. KÄBITZ, M. ECKER, D. U. SAUER. A holistic aging model for Li(NiMnCo)O₂ based 18650 lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 257 (2014), S. 325–334. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.012.
- [241] J. J. KAUZLARICH. The Palmgren-Miner rule derived. *Tribological Design of Machine Elements, Proceedings of the 15th Leeds-Lyon Symposium on Tribology held at Bodington Hall, The University of Leeds*. Bd. 14. Tribology Series. Elsevier, 1989, S. 175–179. DOI: 10.1016/S0167-8922(08)70192-5.
- [242] V. MARANO, S. ONORI, Y. GUEZENNEC, G. RIZZONI, N. MADELLA. Lithium-ion batteries life estimation for plug-in hybrid electric vehicles. *2009 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*. IEEE, 7.09.2009 - 10.09.2009, S. 536–543. DOI: 10.1109/VPPC.2009.5289803.
- [243] R. NARAYANRAO, M. M. JOGLEKAR, S. INGUVA. A Phenomenological Degradation Model for Cyclic Aging of Lithium Ion Cell Materials. *J. Electrochem. Soc.* 160.1 (2013), A125–A137. DOI: 10.1149/2.013302jes.
- [244] C. ZHANG, J. XU, L. CAO, Z. WU, S. SANTHANAGOPALAN. Constitutive behavior and progressive mechanical failure of electrodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 357 (2017), S. 126–137. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.103.
- [245] J. CANNARELLA, X. LIU, C. Z. LENG, P. D. SINKO, G. Y. GOR, C. B. ARNOLD. Mechanical Properties of a Battery Separator under Compression and Tension. *J. Electrochem. Soc.* 161.11 (2014), F3117–F3122. DOI: 10.1149/2.0191411jes.
- [246] L. DING, C. ZHANG, T. WU, F. YANG, Y. CAO, M. XIANG. The compression behavior, microstructure evolution and properties variation of three kinds of commercial battery separators under compression load. *J. Power Sources* 451 (2020), S. 227819. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227819.
- [247] C. PEABODY, C. B. ARNOLD. The role of mechanically induced separator creep in lithium-ion battery capacity fade. *J. Power Sources* 196.19 (2011), S. 8147–8153. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.023.
- [248] G. Y. GOR, J. CANNARELLA, J. H. PREVOST, C. B. ARNOLD. A Model for the Behavior of Battery Separators in Compression at Different Strain/Charge Rates. *J. Electrochem. Soc.* 161.11 (2014), F3065–F3071. DOI: 10.1149/2.0111411jes.
- [249] J. P. SINGER, T. KROPP, M. KUEHNEMUND, K. P. BIRKE. Pressure Characteristics and Chemical Potentials of Constrained LiFePO₄/C₆ Cells. *J. Electrochem. Soc.* 165.7 (2018), A1348–A1356. DOI: 10.1149/2.0501807jes.
- [250] W. LI, Y. XIA, J. ZHU, H. LUO. State-of-Charge Dependence of Mechanical Response of Lithium-Ion Batteries: A Result of Internal Stress. *J. Electrochem. Soc.* 165.7 (2018), A1537–A1546. DOI: 10.1149/2.0051809jes.
- [251] J. CANNARELLA, C. B. ARNOLD. Ion transport restriction in mechanically strained separator membranes. *J. Power Sources* 226 (2013), S. 149–155. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.093.
- [252] A. BARAI, Y. GUO, A. MCGORDON, P. JENNINGS. A study of the effects of external pressure on the electrical performance of a lithium-ion pouch cell. *2013 International Conference on Connected Vehicles and Expo (ICCVE)*. 2013, S. 295–299. DOI: 10.1109/ICCVE.2013.6799809.

- [253] Y. C. ZHANG, O. BRIAT, J.-Y. DELETAGE, C. MARTIN, G. GAGER, J.-M. VINASSA. Characterization of external pressure effects on lithium-ion pouch cell. *2018 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT)*. IEEE, 20.02.2018 - 22.02.2018, S. 2055–2059. DOI: 10.1109/ICIT.2018.8352505.
- [254] G. BERCKMANS, L. DE SUTTER, M. MARINARO, J. SMEKENS, J. JAGUEMONT, M. WOHLFAHRT-MEHRENS, J. VAN MIERLO, N. OMAR. Analysis of the effect of applying external mechanical pressure on next generation silicon alloy lithium-ion cells. *Electrochim. Acta* 306 (2019), S. 387–395. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.138.
- [255] A. BARAI, R. TANGIRALA, K. UDDIN, J. CHEVALIER, Y. GUO, A. MCGORDON, P. JENNINGS. The effect of external compressive loads on the cycle lifetime of lithium-ion pouch cells. *J. Energy Storage* 13 (2017), S. 211–219. DOI: 10.1016/j.est.2017.07.021.
- [256] J. CANNARELLA, C. B. ARNOLD. The Effects of Defects on Localized Plating in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 162.7 (2015), A1365–A1373. DOI: 10.1149/2.1051507jes.
- [257] G. FUCHS, L. WILLENBERG, F. RINGBECK, D. U. SAUER. Post-Mortem Analysis of Inhomogeneous Induced Pressure on Commercial Lithium-Ion Pouch Cells and Their Effects. *Sustainability* 11.23 (2019), S. 6738. DOI: 10.3390/su11236738.
- [258] T. C. BACH, S. F. SCHUSTER, E. FLEDER, J. MÜLLER, M. J. BRAND, H. LORRMANN, A. JOSSEN, G. SEXTL. Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression. *J. Energy Storage* 5 (2016), S. 212–223. DOI: 10.1016/j.est.2016.01.003.
- [259] D. BURROW. Degradation graphitbasierter Anoden in Lithium-Ionen Batteriezellen für automobiler Anwendungen. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2016.
- [260] F. EBERT, G. SEXTL, M. LIENKAMP. Effect of a flexible battery module bracing on cell aging. *2017 Twelfth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*. Hrsg. von IEEE. Piscataway: IEEE, 2017, S. 1–5. DOI: 10.1109/EVER.2017.7935871.
- [261] M. WÜNSCH, J. KAUFMAN, D. U. SAUER. Investigation of the influence of different bracing of automotive pouch cells on cyclic lifetime and impedance spectra. *J. Energy Storage* 21 (2019), S. 149–155. DOI: 10.1016/j.est.2018.11.019.
- [262] N. A. SAMAD, Y. KIM, J. B. SIEGEL, A. G. STEFANOPOULOU. Battery Capacity Fading Estimation Using a Force-Based Incremental Capacity Analysis. *J. Electrochem. Soc.* 163.8 (2016), A1584–A1594. DOI: 10.1149/2.0511608jes.
- [263] A. S. MUSSA, M. KLETT, G. LINDBERGH, R. W. LINDSTRÖM. Effects of external pressure on the performance and ageing of single-layer lithium-ion pouch cells. *J. Power Sources* 385 (2018), S. 18–26. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.020.
- [264] L. DE SUTTER, G. BERCKMANS, M. MARINARO, J. SMEKENS, Y. FIROUZ, M. WOHLFAHRT-MEHRENS, J. VAN MIERLO, N. OMAR. Comprehensive Aging Analysis of Volumetric Constrained Lithium-Ion Pouch Cells with High Concentration Silicon-Alloy Anodes. *Energies* 11.11 (2018), S. 2948. DOI: 10.3390/en11112948.
- [265] Y. LI, C. WEI, Y. SHENG, F. JIAO, K. WU. Swelling Force in Lithium-Ion Power Batteries. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59.27 (2020), S. 12313–12318. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c01035.
- [266] K. SIEBERTZ, D. VAN BEBBER, T. HOCHKIRCHEN. Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE). Berlin und Heidelberg: Springer, 2010. DOI: 10.1524/9783486843965-008.
- [267] W. KLEPPMANN. Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren. Praxisreihe Qualitätswissen. München: Hanser, 2010. DOI: 10.3139/9783446424197.
- [268] T. P. RYAN. Modern Experimental Design. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2007. DOI: 10.1002/0470074353.
- [269] A. DEAN, D. VOSS, D. DRAGULJIĆ. Design and Analysis of Experiments. Second edition. Springer Texts in Statistics. Cham: Springer, 2017. DOI: 10.1007/978-3-319-52250-0.

- [270] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. DIN ISO 2768-1:1991-06: Allgemeintoleranzen; Toleranzen für Längen- und Winkelmaße ohne einzelne Toleranzeintragung. Berlin: Beuth, 1991. DOI: 10.31030/2541952.
- [271] I. BLOOM, L. K. WALKER, J. K. BASCO, D. P. ABRAHAM, J. P. CHRISTOPHERSEN, C. D. HO. Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 4. Cells containing NMC. *J. Power Sources* 195.3 (2010), S. 877–882. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.019.
- [272] P. KEIL, S. F. SCHUSTER, J. WILHELM, J. TRAVI, A. HAUSER, R. C. KARL, A. JOSSEN. Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries: I. Impact of the Graphite Anode on Capacity Fade. *J. Electrochem. Soc.* 163.9 (2016), A1872–A1880. DOI: 10.1149/2.0411609jes.
- [273] M. LEWERENZ, D. U. SAUER. Evaluation of cyclic aging tests of prismatic automotive LiNiMnCoO₂-Graphite cells considering influence of homogeneity and anode overhang. *J. Energy Storage* 18 (2018), S. 421–434. DOI: 10.1016/j.est.2018.06.003.
- [274] J. P. FATH, D. DRAGICEVIC, L. BITTEL, A. NUHIC, J. SIEG, S. L. HAHN, L. ALSHEIMER, B. SPIER, T. WETZEL. Quantification of aging mechanisms and inhomogeneity in cycled lithium-ion cells by differential voltage analysis. *J. Energy Storage* 25 (2019), S. 100813. DOI: 10.1016/j.est.2019.100813.
- [275] J. SCHINDELIN, I. ARGANDA-CARRERAS, E. FRISE, V. KAYNIG, M. LONGAIR, T. PIETZSCH, S. PREIBISCH, C. RUEDEN, S. SAALFELD, B. SCHMID, J.-Y. TINEVEZ, D. J. WHITE, V. HARTENSTEIN, K. ELICEIRI, P. TOMANCAK, A. CARDONA. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nat. Methods* 9.7 (2012), S. 676–682. DOI: 10.1038/nmeth.2019.
- [276] I. ARGANDA-CARRERAS, V. KAYNIG, C. RUEDEN, K. W. ELICEIRI, J. SCHINDELIN, A. CARDONA, H. SEBASTIAN SEUNG. Trainable Weka Segmentation: a machine learning tool for microscopy pixel classification. *Bioinformatics* 33.15 (2017), S. 2424–2426. DOI: 10.1093/bioinformatics/btx180.
- [277] S. MUTO, K. TATSUMI. Detection of local chemical states of lithium and their spatial mapping by scanning transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy and hyperspectral image analysis. *Microscopy (Oxf)* 66.1 (2017), S. 39–49. DOI: 10.1093/jmicro/dfw038.
- [278] W. SCHMIDT. Atomspektroskopie. *Optische Spektroskopie*. Hrsg. von W. SCHMIDT. Weinheim: Wiley-VCH, 2000, S. 343–351. DOI: 10.1002/9783527663323.ch10.
- [279] J. A. C. BROEKAERT. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [280] C. P. AIKEN, J. XIA, D. Y. WANG, D. A. STEVENS, S. TRUSSLER, J. R. DAHN. An Apparatus for the Study of In Situ Gas Evolution in Li-Ion Pouch Cells. *J. Electrochem. Soc.* 161.10 (2014), A1548–A1554. DOI: 10.1149/2.0151410jes.
- [281] S. MOHAN, Y. KIM, J. B. SIEGEL, N. A. SAMAD, A. G. STEFANOPOULOU. A Phenomenological Model of Bulk Force in a Li-Ion Battery Pack and Its Application to State of Charge Estimation. *J. Electrochem. Soc.* 161.14 (2014), A2222–A2231. DOI: 10.1149/2.0841414jes.
- [282] T. R. GRANDJEAN, J. GROENEWALD, A. MCGORDON, J. MARCO. Cycle life of lithium ion batteries after flash cryogenic freezing. *J. Energy Storage* 24 (2019), S. 100804. DOI: 10.1016/j.est.2019.100804.
- [283] T. BAUMHÖFER, M. BRÜHL, S. ROTHGANG, D. U. SAUER. Production caused variation in capacity aging trend and correlation to initial cell performance. *J. Power Sources* 247 (2014), S. 332–338. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.108.
- [284] O. H. BASQUIN. The exponential law of endurance tests. *Proc. Am. Soc.* Bd. 10. 1910, S. 625–630.
- [285] A. CARPINTERI, M. PAGGI. A unified interpretation of the power laws in fatigue and the analytical correlations between cyclic properties of engineering materials. *Int. J. Fatigue* 31.10 (2009), S. 1524–1531. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2009.04.014.
- [286] M. A. MINER. Cumulative fatigue damage. *J. Appl. Mech.* 12.3 (1945), A159–A164.

- [287] M. STORCH, J. P. FATH, J. SIEG, D. VRANKOVIC, A. MULLALIU, C. KRUPP, B. SPIER, S. PASSERINI, R. RIEDEL. Cycle parameter dependent degradation analysis in automotive lithium-ion cells. *J. Power Sources* 506 (2021), S. 230227. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230227.
- [288] J. KEIL, N. PAUL, V. BARAN, P. KEIL, R. GILLES, A. JOSSEN. Linear and Nonlinear Aging of Lithium-Ion Cells Investigated by Electrochemical Analysis and In-Situ Neutron Diffraction. *J. Electrochem. Soc.* 166.16 (2019), A3908–A3917. DOI: 10.1149/2.1271915jes.
- [289] I. ZILBERMAN, J. STURM, A. JOSSEN. Reversible self-discharge and calendar aging of 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cells. *J. Power Sources* 425 (2019), S. 217–226. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.109.
- [290] M. SAFARI, C. DELACOURT. Aging of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell. *J. Electrochem. Soc.* 158.10 (2011), A1123. DOI: 10.1149/1.3614529.
- [291] O. VON KESSEL, T. DEICH, S. HAHN, F. BRAUCHLE, D. VRANKOVIC, T. SOCZKA-GUTH, K. P. BIRKE. Mechanical impedance as a tool for electromechanical investigation and equivalent modeling of lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 508 (2021), S. 230337. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230337.
- [292] C.-H. DOH, M.-W. OH, B.-C. HAN. Lithium Alloying Potentials of Silicon as Anode of Lithium Secondary Batteries. *Asian J. Chem.* 25.10 (2013), S. 5739–5743. DOI: 10.14233/ajchem.2013.OH78.
- [293] Y. DUAN, K. PARLINSKI. Density functional theory study of the structural, electronic, lattice dynamical, and thermodynamic properties of Li₄SiO₄ and its capability for CO₂ capture. *Phys. Rev. B* 84.10 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.104113.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau einer Li-Ionen Zelle bestehend aus einer Graphit-Anode, Li_xCoO_2 -Kathode, Elektrolyt und einem Separator bei der Entladung in Anlehnung an [23, 24].	3
2.2	Kristallstruktur von a) Graphit, b) LiC_{12} und c) LiC_6 . Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [52].	6
2.3	Potentialverlauf und Interkalationsstufen einer Graphit-Anode. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [52].	7
2.4	LCO-Schichtstruktur (Raumgruppe $R\bar{3}m$). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [79].	8
2.5	Gravimetrische Energiedichte (GED) in Abhängigkeit von Nickelgehalt und Ladeschlussspannung. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [101].	9
2.6	Relative Veränderung der Zellparameter in a) a-Richtung und b) c-Richtung sowie c) die Volumenausdehnung der Elementarzelle für NMC mit unterschiedlichen Nickelanteilen. Abbildungen mit Genehmigung entnommen aus [101].	11
2.7	REM-Aufnahmen von oben und im Querschnitt eines a) einlagigen PE-Separators, b) einlagigen PP-Separators, c) keramisch beschichteten PP-Separators und d) dreilagigen PP/PE/PP-Separators. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [118].	12
2.8	Bauformen von Li-Ionen Zellen: Rundzelle, Pouch-Zelle und prismatische Hardcase-Zelle.	13
2.9	Initialer Verspannprozess und Druckentwicklung von Pouch-Zell-Modulen.	13
2.10	Mechanisches 1D-Ersatzmodell eines Pouch-Zell-Moduls in Anlehnung an [127].	14
3.1	Übersicht der Alterungsmechanismen von Anode, Kathode, Separator, Elektrolyt und der inaktiven Zellkomponenten. Abbildung mit Genehmigung angepasst nach [130].	15
3.2	Reaktionsmechanismen des SEI-Wachstums durch a) Elektronenleitung, b) Lösungsmittel-Diffusion und c) Lösungsmittel-Diffusion und Tunneleffekt in Anlehnung an [144].	16
3.3	Schematische Darstellung der Rekonstruktion der Oberflächenstruktur sowie Aufbau und typische Bestandteile der CEI einer NMC-Kathode verändert nach [187].	19
3.4	REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts von a)+b) ungealterten nickelreichen NMC-Kathoden, c)+d) nach 100 Zyklen und e)+f) nach 500 Zyklen. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [192].	20
3.5	Ladungsneutrales a) Laden und b) Entladen einer Zelle sowie c) die entsprechende entnehmbare Kapazität und Energie im Zustandsdiagramm der Elektroden in Anlehnung an [144].	23
3.6	Auswirkungen eines Lithiumverlusts der Anode auf a) das Zustandsdiagramm und b) die Lithiierungsgrade bei Erreichen der oberen bzw. unteren Spannungsgrenzen in Anlehnung an [144].	23
3.7	Zustandsdiagramm bei Kathoden-Aktivmaterialverlust in Anlehnung an [144].	23
3.8	Kraft-Weg-Diagramm einer Zellsteifigkeitsmessung aus dreimaliger Druckbelastung und anschließender Entlastung. Abbildung mit Genehmigung angepasst nach [13].	25
3.9	Relative Kompression ϵ von Anode, Kathode (jeweils vor und nach der Formierung) und Separator [205].	26
3.10	Verlauf der a) relativen Kapazität sowie b) des Drucks von unterschiedlich initial verspannten Zellen und c) Zerlegte Zellkomponenten der frischen und gealterten Zellen. Abbildung mit Genehmigung angepasst nach [6].	28
4.1	Aufbau und Funktionsweise der aktiv geregelten pneumatischen Zellpresse. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].	33
4.2	Mechanischer Versuchsaufbau für die kalendarische Alterung.	34
4.3	Bestimmung des Innenwiderstands einer Zelle aus einem Entladepuls.	35
4.4	Differentielle Spannungskurve und Halbzell-Potentialkurven einer Graphit/NMC 622 Zelle.	36
4.5	Schematischer Druckverlauf der Zellsteifigkeitsmessung.	38
5.1	Zentral zusammengesetzter Versuchsplan. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].	40

5.2	Ablauf der zyklischen Alterung.	41
5.3	Stufenlade- und Entladeprozedur für Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].	42
5.4	Ergebnisse der zyklischen Alterung von Zelltyp A (Graphit/NMC 622): a) Relative C/10 Entladekapazität, b) relativer Innenwiderstand, c) Maximal- und Minimaldruck und d) relatives ZDW bei 100 % SoC. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].	45
5.5	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des EoT-Maximaldrucks von Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].	47
5.6	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des EoT-SoH von Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].	48
5.7	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des relativen EoT-Innenwiderstands von Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].	49
5.8	Korrelation von Maximaldruck und a) SoH, b) Innenwiderstand, c) ZDW sowie d) Energiedichte zum BoL und alle 200 Zyklen bis zum EoT für Zelltyp A (Graphit/NMC 622). In a), b) und d) sind die angepasste lineare Funktion und die entsprechenden Konfidenzintervalle eingezeichnet. Zur besseren Lesbarkeit wurden die verwendeten Potenzfunktionen zum ZDW in c) ohne Konfidenzintervalle abgebildet. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].	51
5.9	Zellspannungen, Anoden- und Kathodenpotentiale aus Experimentalzellmessungen ($I=C/20$) der Elektroden a) einer frischen Zelle (SoH 100 %), c) Zelle 1 (SoH 89,6 %), e) Zelle 2 (SoH 85,5 %) und g) Zelle 6 (SoH 83,3 %). Differentielle Spannungs- und Potentialkurven b) der Elektroden der frischen Zelle und die differentiellen Spannungskurven der Pouch-Zellen über die Alterung von d) Zelle 1, f) Zelle 2 und h) Zelle 6 ($I=C/10$) von Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung angepasst nach [14].	53
5.10	Relative a) Entladekapazitäten von Anode und Kathode, b) Dicke der doppelseitig beschichteten Elektroden einer frischen Zelle (BoL), Zelle 1 (SoH 89,6 %), Zelle 2 (SoH 85,5 %) und Zelle 6 (SoH 83,3 %) von Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].	55
5.11	REM-Aufnahmen des Querschnitts von Kathode (links), Anode (Mitte) und der Anode von oben (rechts) einer a)-c) frischen Zelle (SoH 100 %) und d)-f) Zelle 1 (SoH 89,6 %), g)-i) Zelle 2 (SoH 85,5 %) bzw. j)-l) Zelle 6 (SoH 83,3 %) nach jeweils 1000 Zyklen für Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].	56
5.12	Tiefgefrorene Anode der vollständig geladenen Zelle 4 (SoH 81,2 %) von Zelltyp A (Graphit/NMC 622) mit inhomogener Lithiumverteilung und Ablagerungen parallel zur langen Kante des Elektrodenstacks. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].	57
5.13	Ergebnisse des Alterungsmodells für die Alterungsstudie von Zelltyp A (Graphit/NMC 622). Abbildung mit Genehmigung entnommen aus [14].	59
5.14	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm der BoL-Energiedichte von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).	60
5.15	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm der EoT-Energiedichte von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).	61
5.16	Ergebnisse der zyklischen Alterung von Zelltyp B (Graphit/NMC 532): a) Relative C/20 Entladekapazität, b) relativer Innenwiderstand, c) Maximaldruck und d) relatives ZDW bei 100 % SoC.	62
5.17	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des Maximaldrucks im 3. RPT von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).	64
5.18	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des SoH im 3. RPT von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).	65
5.19	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des relativen Innenwiderstands im 3. RPT von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).	66
5.20	Zellspannungen, Anoden- und Kathodenpotentiale aus Experimentalzellmessungen ($I=C/20$) der Elektroden von a) einer frischen Zelle (SoH 100 %), c) der Zelle 5 (SoH 79,0 %) und e) der Zelle 7 (SoH 74,2 %). Differentielle Spannungs- und Potentialkurven b) der Elektroden der frischen Zelle und Verlauf der differentiellen Spannungskurven ($I=C/20$) von d) Zelle 5 und f) Zelle 7 über die Alterung von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).	68
5.21	Dicke der doppelseitig beschichteten Elektroden einer frischen Zelle, der Zellen 5 (SoH 79,0 %) und 7 (SoH 74,2 %) von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).	69

5.22	Fotografien von drei Anodenlagen a) der frischen Zelle (SoH 100 %), b) der Zelle 5 (SoH 79,0 %) und c) der Zelle 7 (SoH 74,2 %) von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).	69
5.23	REM-Aufnahmen des Querschnitts von Kathode (links), Anode (Mitte) und der Anode von oben (rechts) einer a)-c) frischen Zelle (SoH 100 %), d)-f) der Zelle 5 (SoH 79,0 %) und g)-i) der Zelle 7 (SoH 74,2 %) von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).	70
5.24	Detail-Aufnahmen der Anode a) einer frischen Zelle (SoH 100 %), b) von Zelle 5 (SoH 79,0 %) und c) von Zelle 7 (SoH 74,2 %) von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).	71
5.25	a) BoL- und EoT-Zellsteifigkeit des Zelltyps B (Graphit/NMC 532) (gemessen bis zum jeweiligen Maximaldruck im vorherigen RPT) und b) Kompressionsmodul bei 0,25 MPa. .	72
5.26	2D-Druckverteilung auf eine Zelle des Zelltyps B (Graphit/NMC 532) bei a) 0,5 MPa und b) 1,4 MPa bei 100 % SoC.	72
5.27	Ergebnisse der zyklischen Alterung für Zelltyp C (SiO_x -Graphit/NMC 811): a) Relative C/20 Entladekapazität, b) relativer Innenwiderstand, c) Maximal- und Minimaldruck und d) relatives ZDW bei 100 % SoC.	74
5.28	3D-Modell und 2D-Konturdiagramm des EoT-Maximaldrucks von Zelltyp C (SiO_x -Graphit/NMC 811).	75
5.29	3D-Modell und 2D-Konturdiagramm des EoT-SoH von Zelltyp C (SiO_x -Graphit/NMC 811).	75
5.30	3D-Modell und 2D-Konturdiagramm des relativen EoT-Innenwiderstands von Zelltyp C (SiO_x -Graphit/NMC 811).	76
5.31	Differentielle Spannungskurven der a)-d) Zellen 1-4 von Zelltyp C (SiO_x -Graphit/NMC 811).	77
5.32	Anoden der a) frischen Zelle, b) Zelle 1 (SoH 82,5 %) und c) Zelle 4 (SoH 79,2 %) von Zelltyp C (SiO_x -Graphit/NMC 811).	77
6.1	Ergebnisse der kalendarischen Alterung: Relative C/10 Entladekapazität, Maximaldruck und relativer Innenwiderstand von a)-c) Zelltyp A (Graphit/NMC 622), d)-f) Zelltyp B (Graphit/NMC 532) und g)-i) Zelltyp C2 (SiO_x -Graphit/NMC 811).	82
6.2	Effektdiagramm der Faktoren initiale Verspannung (IV), Modulsteifigkeit (MS) und des Wechselwirkungseffekts (WW) auf den BoL- und EoT-Maximaldruck von a) Zelltyp A (Graphit/NMC 622), b) Zelltyp B (Graphit/NMC 532) und c) Zelltyp C2 (SiO_x -Graphit/NMC 811).	83
6.3	Verlauf der differentiellen Spannungskurven jeweils einer Pouch-Zelle von a) Zelltyp A (Graphit/NMC 622), b) Zelltyp B (Graphit/NMC 532) und c) Zelltyp C2 (SiO_x -Graphit/NMC 811) über die Alterung.	85
7.1	Vollfaktorieller 3^2 -Versuchsplan der Optimierungsversuchsreihe.	87
7.2	Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Spannmatten mit einem mittleren Druckbereich von 60 kPa, 120 kPa und 180 kPa sowie einer relativen Dicke von 2 %, 4 % und 6 %.	87
7.3	Ergebnisse der experimentellen Optimierung des mechanischen Moduldesigns bei Zelltyp A (Graphit/NMC 622): a) Relative C/10 Entladekapazität, b) relativer Innenwiderstand, c) Maximaldruck und d) relatives ZDW bei 100 % SoC.	88
7.4	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des BoL-Maximaldrucks bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).	89
7.5	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des EoT-Maximaldrucks bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).	90
7.6	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des EoT-SoH bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).	91
7.7	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm des EoT-Innenwiderstands bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).	91
7.8	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm der BoL-Energiedichte bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).	92
7.9	Verlauf der volumetrischen Energiedichte und Extrapolation bis 1000 Zyklen bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).	93
7.10	3D-Wirkungsflächendiagramm und 2D-Konturdiagramm der EoT-Energiedichte bei der Optimierung des mechanischen Moduldesigns am Beispiel von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).	93
A.1	Messpunkte zur Bestimmung der Elektrodendicke von a) Zelltyp A (Graphit/NMC 622) und Zelltyp C (SiO_x -Graphit/NMC 811) sowie b) Zelltyp B (Graphit/NMC 532).	126

A.2	REM-Aufnahme der Anode von Zelle 6 des Zelltyps A (Graphit/NMC 622) in der Ansicht von oben mit a) nur geringen Ablagerungen und b) deutlich mehr sichtbaren Oberflächenablagerungen Mit Genehmigung entnommen aus [14].	126
A.3	Homogenität der Druckverteilung bei Zelltyp A (Graphit/NMC 622) und einer konstanten Kraft von 45 kN. Mit Genehmigung entnommen aus [13].	126
A.4	Differentielle Spannungskurven von Zelle 5 des Zelltyps A (Graphit/NMC 622) über die zyklische Alterung. Das periodische Signal der Spannungskurven bis Zyklus 800 geht auf einen Softwarefehler des Zelltesters zurück, der eine schnellere Aufnahme Frequenz verhinderte und erst durch ein Softwareupdate des Herstellers behoben werden konnte. Mit Genehmigung entnommen aus [14].	127
A.5	Stufenlade- und Entladeprozedur der gewickelten Graphit/NMC 532 Zelle (Zelltyp B). . .	127
A.6	Stufenlade- und Entladeprozedur der gewickelten SiO _x -Graphit/NMC 811 Zelle (Zelltyp C). Zur Erhöhung der Lesbarkeit wurden die beiden extrem kurzen Ladestufen (1,61C und 1,43C) nicht beschriftet.	128
A.7	REM-Aufnahme der Kathodenlage der frischen Zelle von Zelltyp B (Graphit/NMC 532), die zur Bestimmung der Partikelgrößen verwendet wurde.	128
A.8	REM-Aufnahme der Kathodenlage von Zelle 5 des Zelltyps B (Graphit/NMC 532), die zur Bestimmung der Partikelgrößen verwendet wurde.	129
A.9	REM-Aufnahme der Kathodenlage von Zelle 7 des Zelltyps B (Graphit/NMC 532), die zur Bestimmung der Partikelgrößen verwendet wurde.	129
A.10	Separator der Zelle 5 des Zelltyps B (Graphit/NMC 532) mit deutlichen Ablagerungen im mittleren Bereich.	130
A.11	Stufenlade- und Entladeprozedur der gestackten Graphit/NMC 622 Zelle (Zelltyp A) bei der kalendarischen Alterung.	130
A.12	Stufenlade- und Entladeprozedur der gewickelten Graphit/NMC 532 Zelle (Zelltyp B) bei der kalendarischen Alterung.	131
A.13	Stufenlade- und Entladeprozedur der gestackten SiO _x -Graphit/NMC 811 Zelle (Zelltyp C2) bei der kalendarischen Alterung. Zur Verbesserung der Lesbarkeit wurden die beiden extrem kurzen Ladestufen (1,60C und 1,50C) nicht beschriftet.	131
A.14	Temperatur von Zelle 1 des Zelltyps A beim RPT der kalendarischen Alterung.	132
A.15	Vergleich a) der relativen C/10 Entladekapazität, b) des relativen Innenwiderstands, c) des Maximaldrucks und d) des relativen ZDW von jeweils Zelle 5 des Optimierungs- und Grundlagenversuchs von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).	132
A.16	Differentielle Spannungskurven von Zelle 5 des Zelltyps A (Graphit/NMC 622) im Optimierungsversuch über die zyklische Alterung.	133

Tabellenverzeichnis

4.1	Bewertung der Signifikanz von Faktoren und Koeffizienten anhand des p-Werts.	32
5.1	Zelltypen zur Untersuchung der zyklischen Alterung und deren Eigenschaften.	39
5.2	Zellchemie und Elektrodendesign der drei Zelltypen.	40
5.3	Liste aller Einzelversuche, Zellnummern und Faktorstufenkombinationen [14].	41
5.4	Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für den BoL- und EoT-Maximaldruck des Zelltyps A (Graphit/NMC 622) [14].	46
5.5	Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für die absolute Kapazität (BoL) und den SoH (EoT) des Zelltyps A (Graphit/NMC 622) [14].	47
5.6	Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für den absoluten (BoL) und relativen (EoT) Innenwiderstand des Zelltyps A (Graphit/NMC 622) [14].	49
5.7	Pearson-Korrelationskoeffizienten von Maximaldruck und SoH, relativem Innenwiderstand, relativem ZDW sowie Energiedichte zu jedem zweiten RPT für Zelltyp A (Graphit/NMC 622) [14].	50
5.8	Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Zellen von Zelltyp A (Graphit/NMC 622) und Ergebnisse der Post-Mortem-Analysen [14].	52
5.9	Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für den Maximaldruck (BoL und im dritten RPT) des Zelltyps B (Graphit/NMC 532).	63
5.10	Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für die absolute Kapazität (BoL) und den SoH (im dritten RPT) des Zelltyps B (Graphit/NMC 532).	64
5.11	Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für den absoluten und relativen Innenwiderstand (BoL und im dritten RPT) des Zelltyps B (Graphit/NMC 532).	65
5.12	Pearson-Korrelationskoeffizienten von Maximaldruck und SoH, Innenwiderstand, ZDW sowie volumetrischer Energiedichte in den ersten drei RPTs von Zelltyp B (Graphit/NMC 532).	66
5.13	Eigenschaften der untersuchten Zellen Zelltyp B (Graphit/NMC 532) und Ergebnisse der Post-Mortem-Analyse.	67
5.14	Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Pouch-Zellen sowie die Ergebnisse der Post-Mortem-Analysen von Zelltyp C (SiO _x -Graphit/NMC 811).	78
6.1	Liste der Versuche, Zellnummern und Faktorstufenkombinationen der kalendarischen Alterung.	81
A.1	Relative reversible Veränderungen der Zellparameter in a- und c-Richtung sowie des Volumens der Elementarzelle im Potentialbereich von (3,65 ± 0,05) V bis ca. 4,3 V. Die Volumenausdehnungen wurden mithilfe der Zellparameter <i>a</i> und <i>c</i> anhand von Gleichung 2.7 berechnet, sofern sie nicht bereits in den Quellen angegeben waren.	133
A.2	Details zu Untersuchungen der Druckabhängigkeit der zyklischen Alterung aus der Literatur.	134
A.3	Zusammenfassung der Formierungsprotokolle, Spannungs- und Potentialbereiche sowie des 1C Stroms der Experimentalzellmessungen.	135
A.4	Konfigurationen der mechanischen Versuchsaufbauten zur Abbildung von Modulsteifigkeiten bei der kalendarischen Alterung. Die Anpassung der freien bzw. belasteten Gewindelänge erfolgte mithilfe von Distanzhülsen und Präzisionsunterlegscheiben.	135
A.5	Ergebnisse der Dickenmessung der doppelseitig beschichteten Elektroden von Zelltyp A (Graphit/NMC 622), gemessen an 6 Messpunkten in µm.	135
A.6	Ergebnisse der Dickenmessung der doppelseitig beschichteten Elektroden von Zelltyp B (Graphit/NMC 532), gemessen an 12 Messpunkten in µm.	136
A.7	Liste der Einzelversuche, Zellnummern und Faktorstufenkombinationen des Optimierungsversuchs.	136
A.8	Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für den BoL- und EoT-Maximaldruck der Optimierungsversuche anhand von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).	136

A.9 Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für die absolute Kapazität (BoL) und den SoH (EoT) der Optimierungsversuche anhand von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).	137
A.10 Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für den absoluten (BoL) und relativen (EoT) Innenwiderstand der Optimierungsversuche anhand von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).	137
A.11 Verwendete Parameter zur Anpassung einer Potenzfunktion ($ox^p + q$) für den Verlauf der Energiedichte.	137

Abkürzungsverzeichnis

ANOVA	Varianzanalyse (engl. „analysis of variance“)
BoL	Beginn der Lebensdauer (engl. „beginning of life“)
CC	Konstantstrom (engl. „constant current“)
CEI	Deckschicht an der Grenzfläche von Aktivmaterial der Kathode und Elektrolyt (engl. „cathode electrolyte interphase“)
CMC	Carboxymethylcellulose
CV	Konstantspannung (engl. „constant voltage“)
C-Rate	Auf die Nennkapazität einer Zelle normierte Stromstärke
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DoD	Entladetiefe (engl. „depth of discharge“)
DoE	Statistische Versuchsplanung (engl. „design of experiments“)
DV	Differentielle Spannung (engl. „differential voltage“)
DVA	Differentielle Spannungsanalyse (engl. „differential voltage analysis“)
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
EoT	Ende des Tests (engl. „end of test“)
FEC	Fluorethylencarbonat
FEM	Finite-Elemente-Methode
GED	Gravimetrische Energiedichte (engl. „gravimetric energy density“)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (engl. „inductively coupled plasma optical emission spectroscopy“)
IV	Initiale Verspannung
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid (LiCoO_2)
LMO	Lithium-Mangan-Oxid (LiMn_2O_4)
LNO	Lithium-Nickel-Oxid (LiNO_2)
MD	Mittlerer Druckbereich der Spannmatte
MS	Modulsteifigkeit
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$))
ND	Neutronendiffraktometrie (engl. „neutron diffraction“)
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$))
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OCV	Ruhepotential (engl. „open circuit potential“)
OCV	Ruhepotential (engl. „open circuit potential“)
OCV	Ruhepotential (engl. „open circuit potential“)
OCV	Ruhepotential (engl. „open circuit potential“)
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PwC	PricewaterhouseCoopers
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMSE	Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (engl. „root mean square error“)
RPT	Regelmäßige Messung von Kapazität und Innenwiderstand im Rahmen von Alterungsuntersuchungen (engl. „reference parameter test“)
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk (engl. „styrene-butadiene rubber“)

SD	Relative Spannmattendicke
SEI	Passivierende Deckschicht an der Grenzfläche von Aktivmaterial der Anode und Elektrolyt (engl. „solid electrolyte interphase“)
SoC	Ladezustand (engl. „state of charge“)
SoH	Alterungszustand (engl. „state of health“)
VC	Vinylencarbonat
WW	Wechselwirkungseffekt
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. „x-ray diffraction“)
ZDW	Zelldickenwachstum

Nomenklatur

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Zellparameter in a-Richtung	nm
c	Zellparameter in c-Richtung	nm
C	Kapazität	Ah
C_N	Nennkapazität	Ah
d	Linearitätsfaktors des Alterungsmodells	a.u.
D	Gesamtschädigung nach Palmgren-Miner	a.u.
e	Koeffizient des Alterungsmodells	a.u.
E	Energiedurchsatz	Wh
E_{Anode}	Elektrochemisches Potential der Anode	V
$E_{Kathode}$	Elektrochemisches Potential der Kathode	V
E_N	Nenn-Energieinhalt	Wh
f	Koeffizient des Alterungsmodells	a.u.
I	Stromstärke	A
K	Kompressionsmodul	MPa
m	Steigung der Wöhler-Geraden	a.u.
n	Teillastspielzahl	-
n_R	Anzahl der Beobachtungen	-
n_{Zelle}	Anzahl der Zellen pro Modul	-
N	Zyklenzahl	-
o	Fittingparameter der Potenzfunktion	-
p	Fittingparameter der Potenzfunktion	-
P_{el}	Elektrische Leistung	W
P_{max}	Maximaldruck	MPa
P_{min}	Minimaldruck	MPa
q	Fittingparameter der Potenzfunktion	-
Q	Ladungsdurchsatz	Ah
Q_1	Abstand der beiden Graphit-Peaks	Ah
Q_2	Abstand des zweiten Graphit-Peaks und dem Ende der Ladung	Ah
R_e	Statische Streckgrenze	MPa
R_{dc}	Gleichstromwiderstand	Ohm
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
U	Spannung	V
U_N	Nennspannung	V
V	Volumen der Elementarzelle	nm ³
x	Lithierungsgrad	a.u.
x_j	Stufe eines Faktors	a.u.
y_i	Wert der i -ten Antwortgröße	a.u.
\hat{y}_i	Schätzwert der i -ten Antwortgröße	a.u.
β_j	Regressionskoeffizient des Faktors x_j	a.u.
ϵ	Relative Kompression/Technische Dehnung	a.u.
ϵ_i	Zufälliger Fehlerterm im Modell der Antwortgröße y_i	a.u.
σ	Mechanischer Druck oder mechanische Spannung	Pa

A Anhang

A.1 Elementarzellengleichungen

Die theoretischen Volumenausdehnungen lassen sich anhand der Elementarzellengleichungen bestimmen. Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Legierungsbildung von Silizium und Lithium ist in Gleichung 2.6 dargestellt. Das Lithium entstammt in diesem Fall dem Elektrolyten und wird folglich in der Volumenbetrachtung im delithiierten Zustand vernachlässigt. Die Elementarzelle von Si enthält 8 Si-Atome und verfügt über ein Volumen von $160,08 \text{ \AA}^3$. Die Elementarzelle der Phase bei maximalem Lithiierungsgrad $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ enthält hingegen 16 Formeleinheiten $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, d. h. 80 Si-Atome bei einem Volumen von $6591,8 \text{ \AA}^3$ [292]. Die entsprechende Elementarzellengleichung ergibt sich folglich zu Gleichung A.18.



Damit ergibt sich nach Gleichung A.19 ein Volumenverhältnis von 4,12 und damit eine Volumenausdehnung von 312 %.

$$\frac{V_{\text{Li}_{22}\text{Si}_5}}{V_{\text{Si}}} = \frac{6591,8 \text{ \AA}^3}{10 \times 160,08 \text{ \AA}^3} = 4,12 \quad (\text{A.19})$$

Für SiO ergibt sich die folgende Reaktionsgleichung bestehend aus einer reversiblen und einer irreversiblen Reaktion (vgl. Gleichung A.20 und Gleichung A.21) [72, 74].



Die Elementarzelle der Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ enthält 3 Formeleinheiten $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ und damit 12 Si-Atome bei einem Volumen von $1219,97 \text{ \AA}^3$ [292]. Im Vergleich dazu verfügt die Elementarzelle von Li_4SiO_4 über 14 Formeleinheiten und ein Volumen von $1197,37 \text{ \AA}^3$ [293]. Für die reversible Reaktion ergibt sich die Elementarzellengleichung zu Gleichung A.22.



Damit ergibt sich nach Gleichung A.23 ein Volumenverhältnis von 2,68 und damit eine Volumenausdehnung von 168 %.

$$\frac{V_{\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{Li}_{15}\text{Si}_4}}{V_{\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{Si}}} = \frac{4 \times 1197,37 \text{ \AA}^3 + 14 \times 1219,97 \text{ \AA}^3}{4 \times 1197,37 \text{ \AA}^3 + 21 \times 160,08 \text{ \AA}^3} = 2,68 \quad (\text{A.23})$$

A.2 Abbildungen

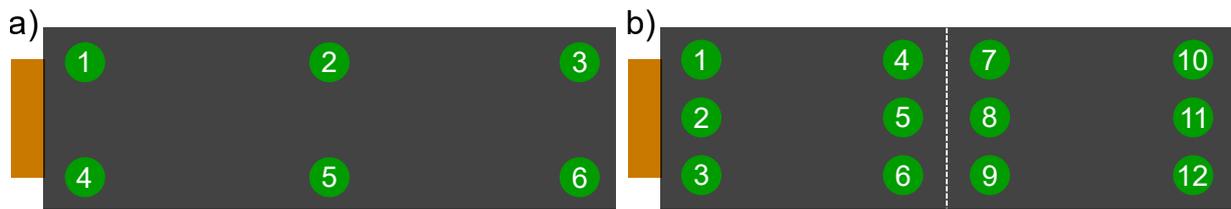


Abb. A.1: Messpunkte zur Bestimmung der Elektrodendicke von a) Zelltyp A (Graphit/NMC 622) und Zelltyp C (SiO_x-Graphit/NMC 811) sowie b) Zelltyp B (Graphit/NMC 532).

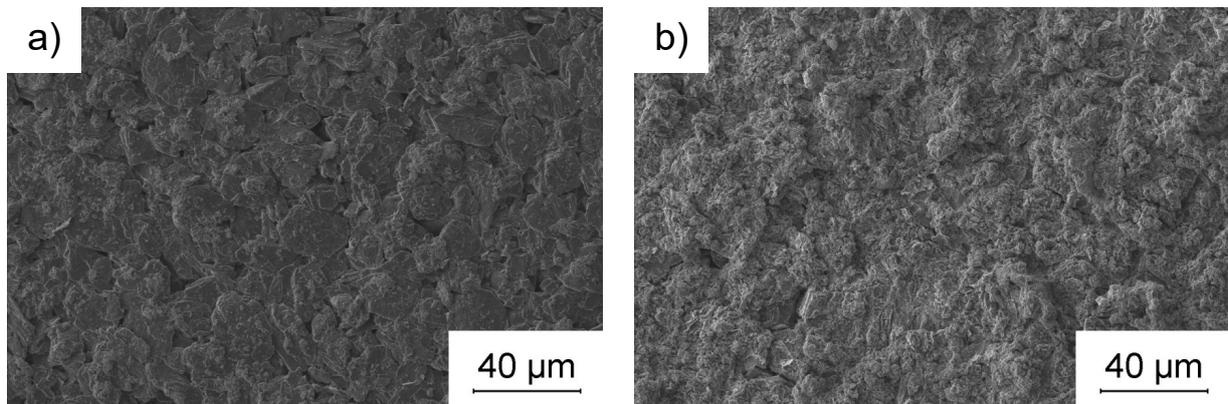


Abb. A.2: REM-Aufnahme der Anode von Zelle 6 des Zelltyps A (Graphit/NMC 622) in der Ansicht von oben mit a) nur geringen Ablagerungen und b) deutlich mehr sichtbaren Oberflächenablagerungen Mit Genehmigung entnommen aus [14].

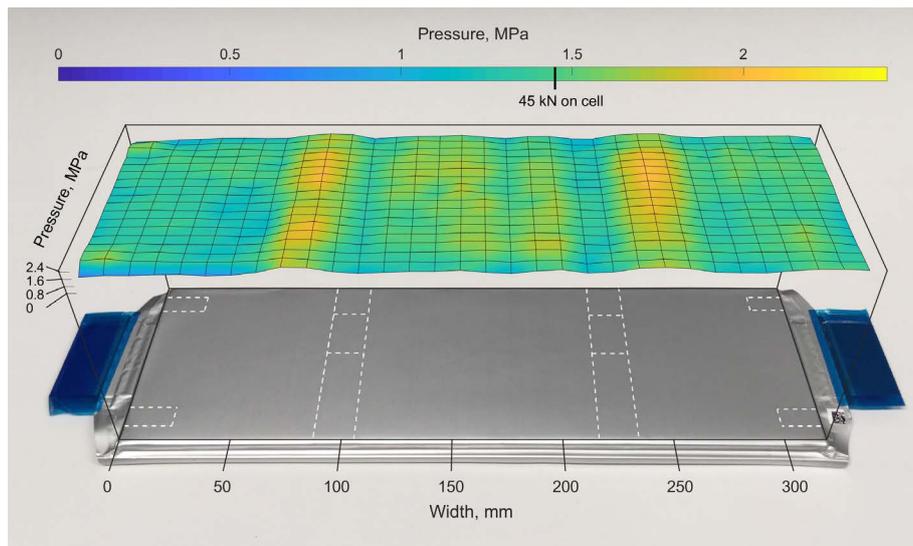


Abb. A.3: Homogenität der Druckverteilung bei Zelltyp A (Graphit/NMC 622) und einer konstanten Kraft von 45 kN. Mit Genehmigung entnommen aus [13].

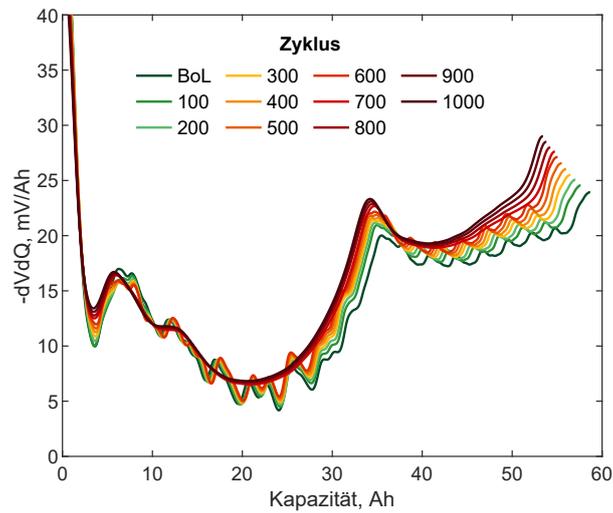


Abb. A.4: Differentielle Spannungskurven von Zelle 5 des Zelltyps A (Graphit/NMC 622) über die zyklische Alterung. Das periodische Signal der Spannungskurven bis Zyklus 800 geht auf einen Softwarefehler des Zelltesters zurück, der eine schnellere Aufnahme Frequenz verhinderte und erst durch ein Softwareupdate des Herstellers behoben werden konnte. Mit Genehmigung entnommen aus [14].

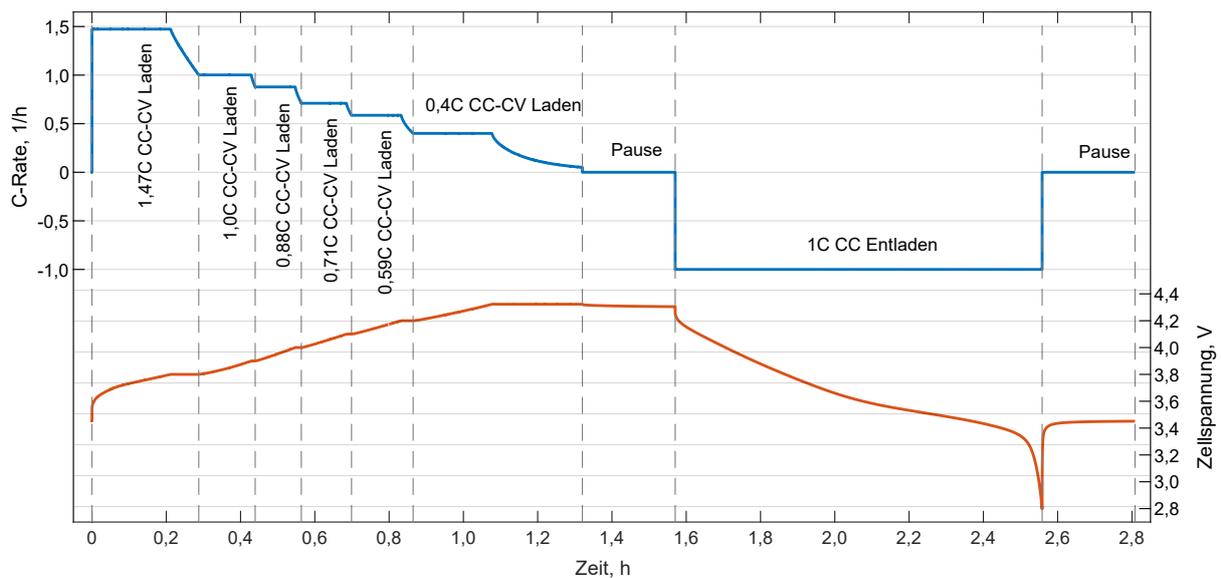


Abb. A.5: Stufenlade- und Entlade-prozedur der gewickelten Graphit/NMC 532 Zelle (Zelltyp B).

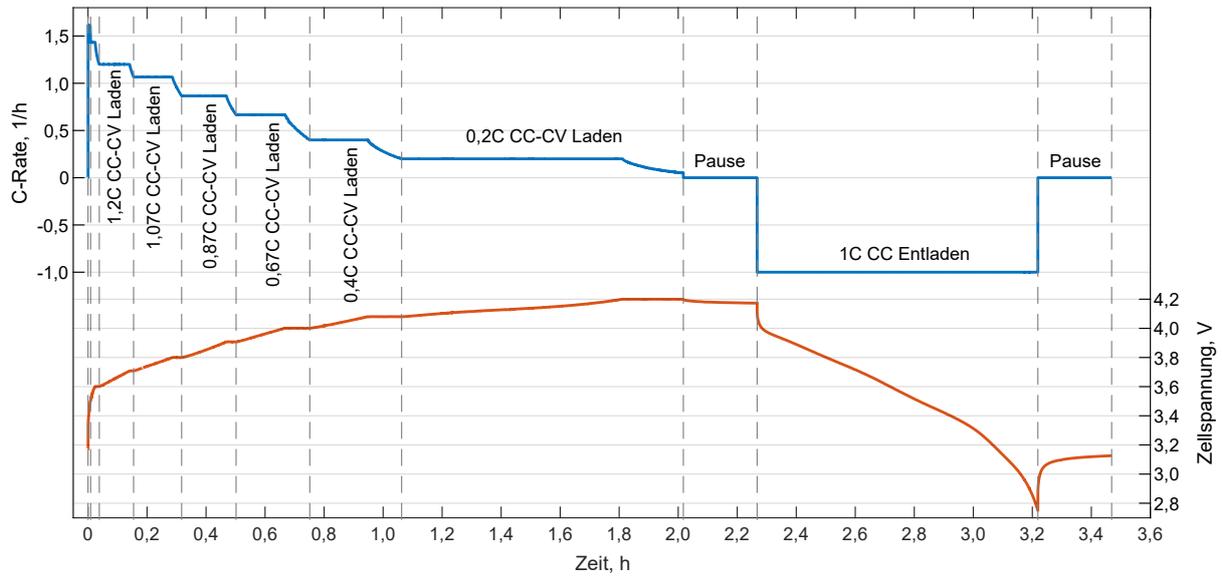


Abb. A.6: Stufenlade- und Entlade-prozedur der gewickelten SiO_x -Graphit/NMC 811 Zelle (Zelltyp C). Zur Erhöhung der Lesbarkeit wurden die beiden extrem kurzen Ladestufen (1,61C und 1,43C) nicht beschriftet.

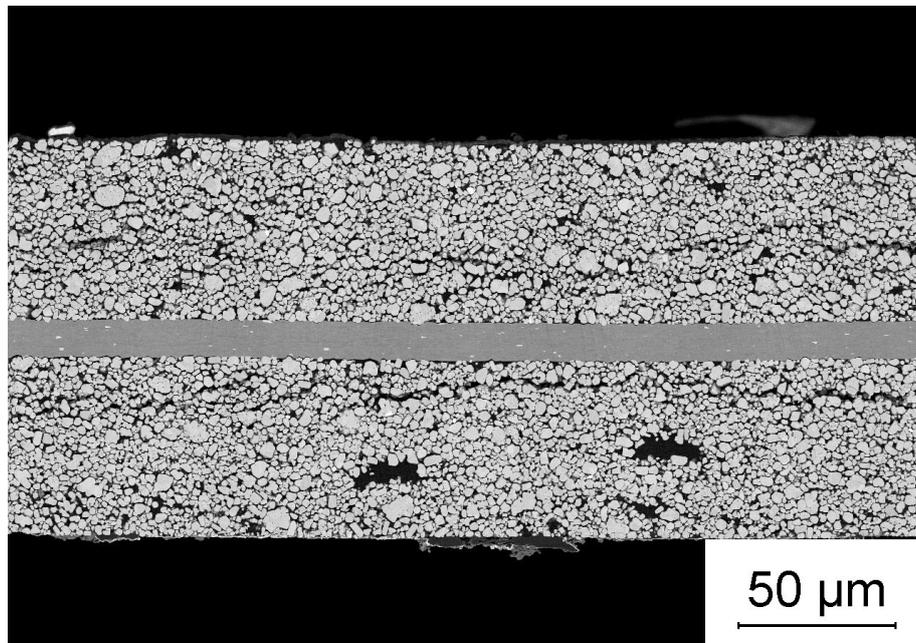


Abb. A.7: REM-Aufnahme der Kathodenlage der frischen Zelle von Zelltyp B (Graphit/NMC 532), die zur Bestimmung der Partikelgrößen verwendet wurde.

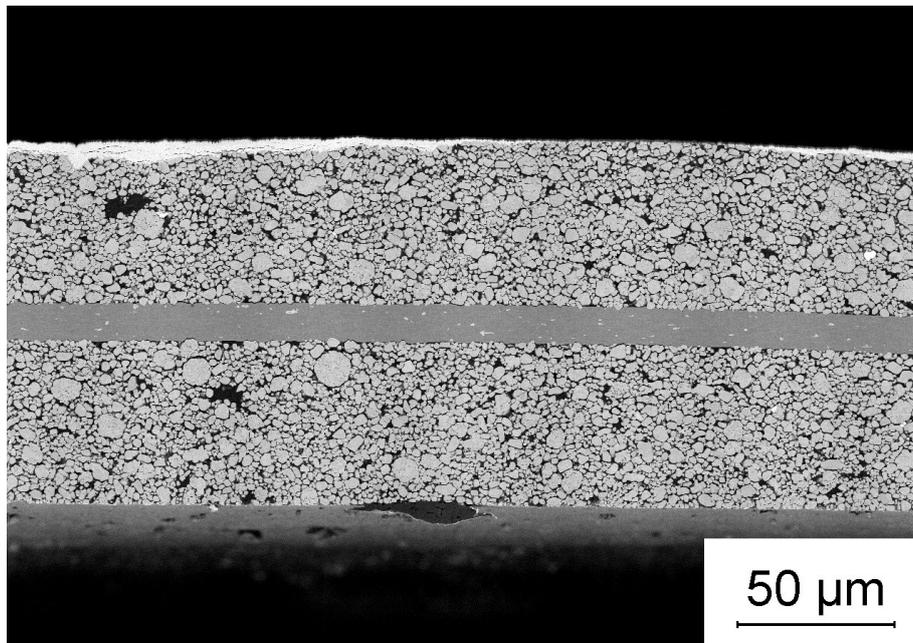


Abb. A.8: REM-Aufnahme der Kathodenlage von Zelle 5 des Zelltyps B (Graphit/NMC 532), die zur Bestimmung der Partikelgrößen verwendet wurde.

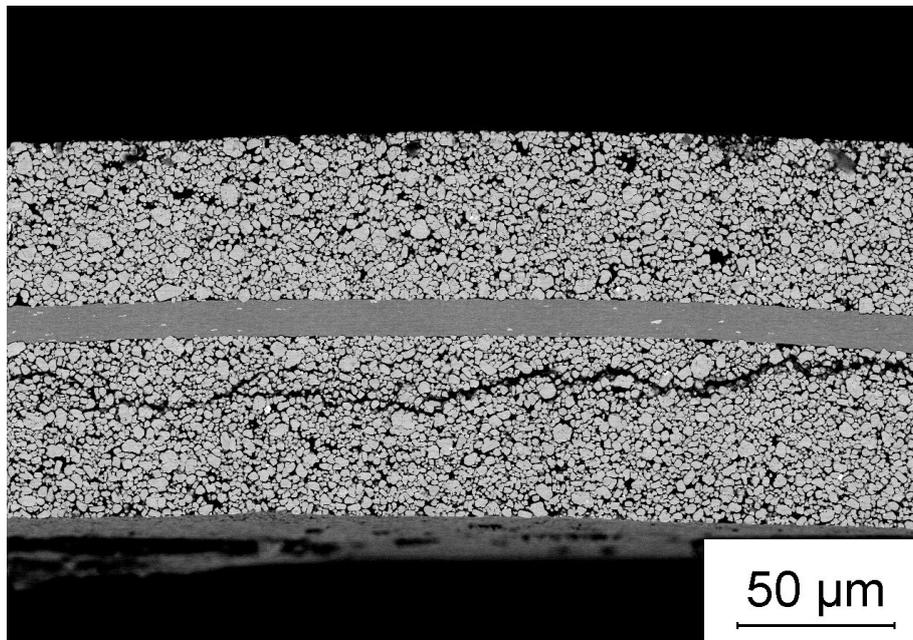


Abb. A.9: REM-Aufnahme der Kathodenlage von Zelle 7 des Zelltyps B (Graphit/NMC 532), die zur Bestimmung der Partikelgrößen verwendet wurde.



Abb. A.10: Separator der Zelle 5 des Zelltyps B (Graphit/NMC 532) mit deutlichen Ablagerungen im mittleren Bereich.

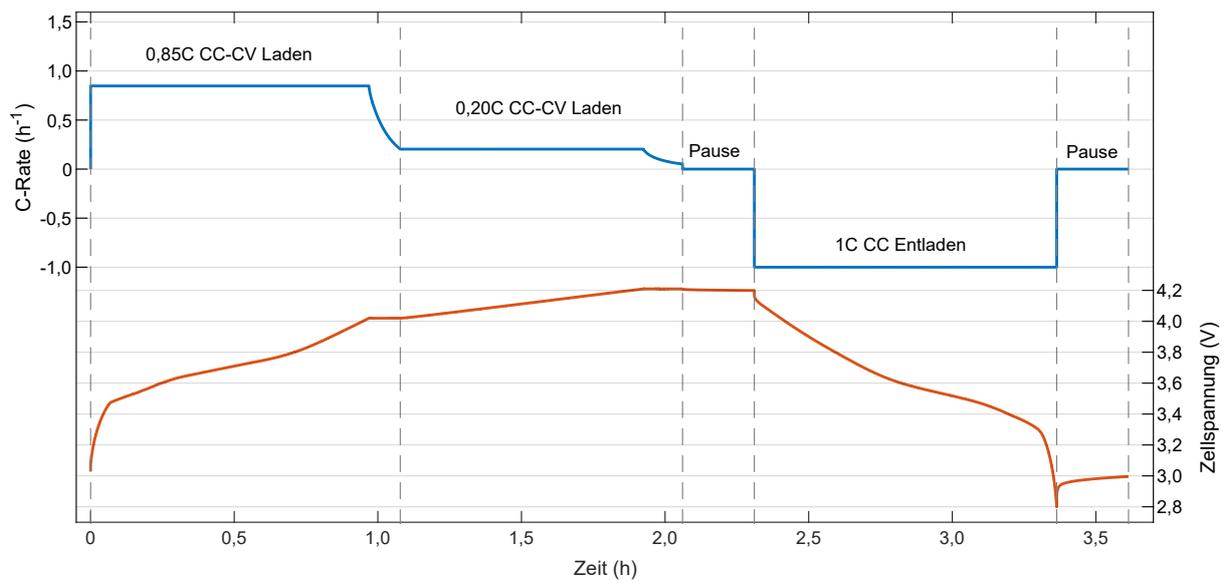


Abb. A.11: Stufenlade- und Entlade-prozedur der gestackten Graphit/NMC 622 Zelle (Zelltyp A) bei der kalendarischen Alterung.

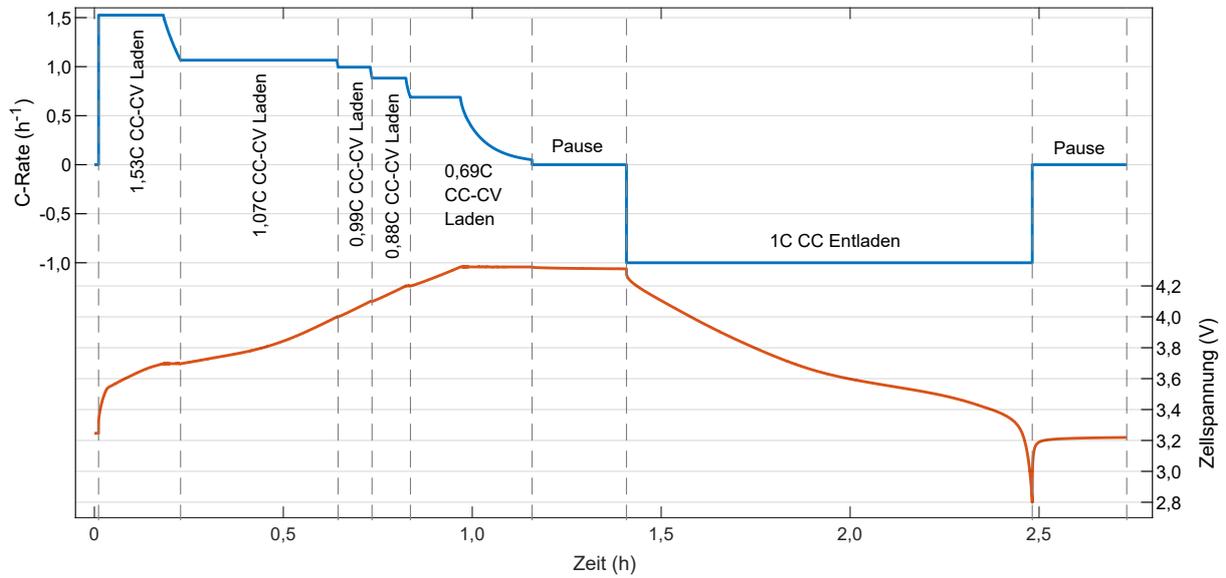


Abb. A.12: Stufenlade- und Entlade-prozedur der gewickelten Graphit/NMC 532 Zelle (Zelltyp B) bei der kalendarischen Alterung.

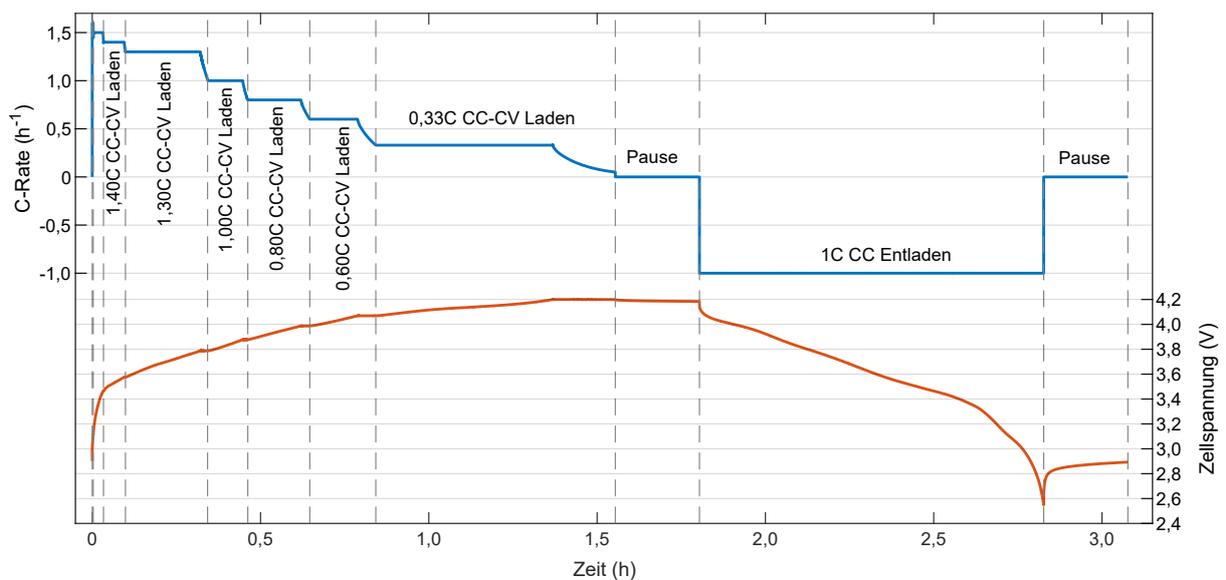


Abb. A.13: Stufenlade- und Entlade-prozedur der gestackten SiO_x-Graphit/NMC 811 Zelle (Zelltyp C2) bei der kalendarischen Alterung. Zur Verbesserung der Lesbarkeit wurden die beiden extrem kurzen Ladestufen (1,60C und 1,50C) nicht beschriftet.

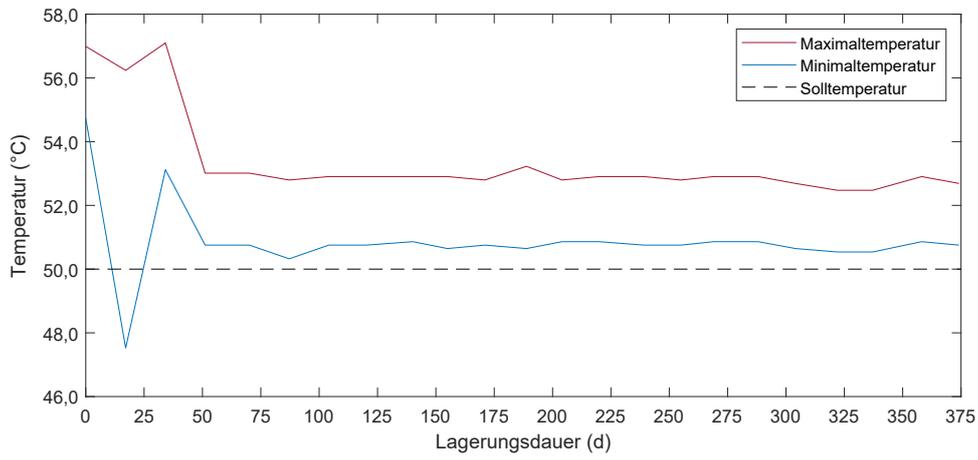


Abb. A.14: Temperatur von Zelle 1 des Zelltyps A beim RPT der kalendarischen Alterung.

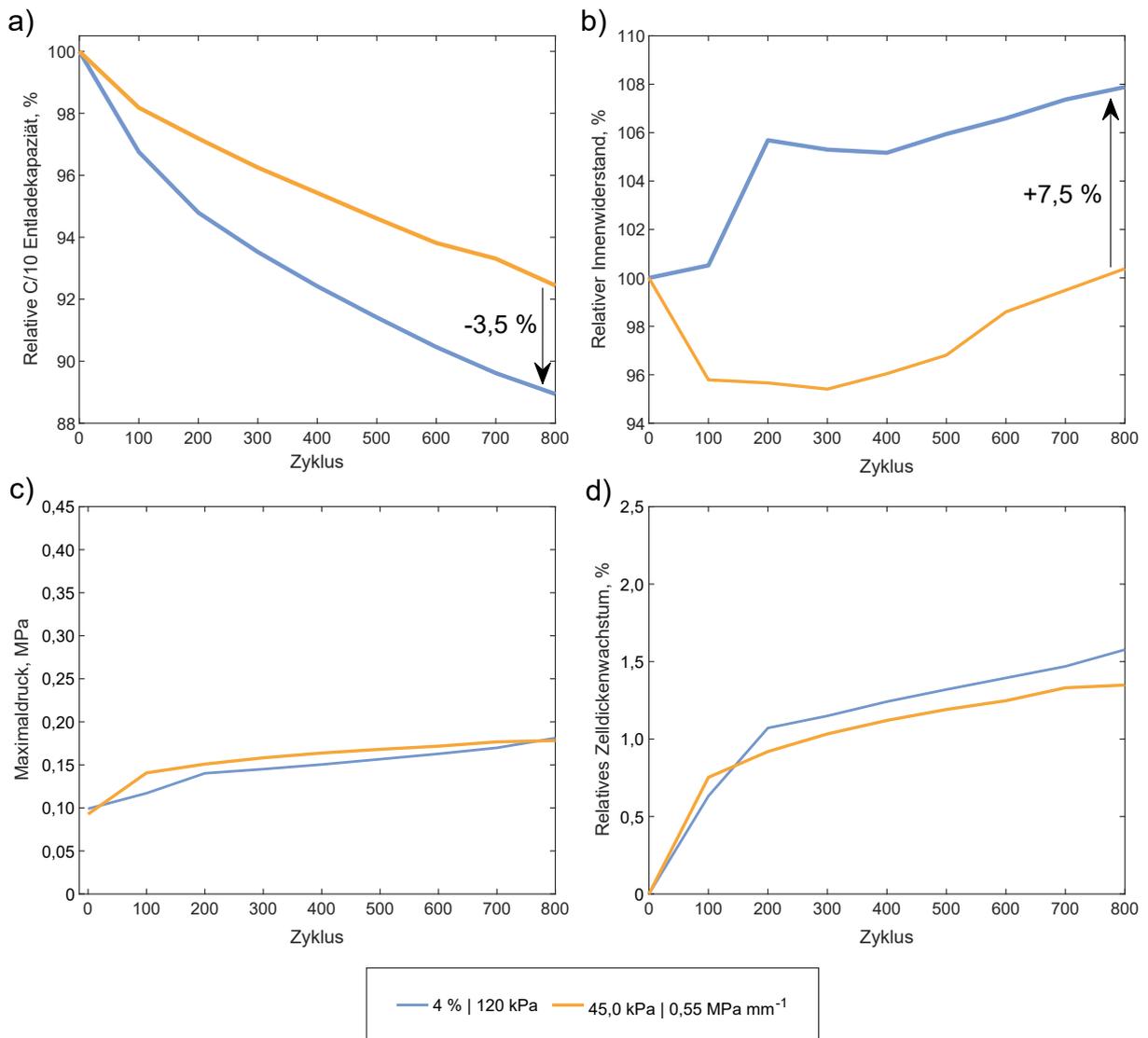


Abb. A.15: Vergleich a) der relativen C/10 Entladekapazität, b) des relativen Innenwiderstands, c) des Maximaldrucks und d) des relativen ZDW von jeweils Zelle 5 des Optimierungs- und Grundlagenversuchs von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).

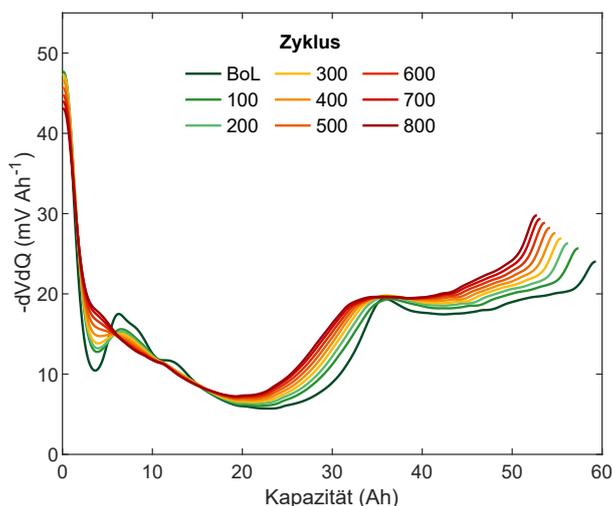


Abb. A.16: Differentielle Spannungskurven von Zelle 5 des Zelltyps A (Graphit/NMC 622) im Optimierungsversuch über die zyklische Alterung.

A.3 Tabellen

Tab. A.1: Relative reversible Veränderungen der Zellparameter in a- und c-Richtung sowie des Volumens der Elementarzelle im Potentialbereich von $(3,65 \pm 0,05)$ V bis ca. 4,3 V. Die Volumenausdehnungen wurden mithilfe der Zellparameter a und c anhand von Gleichung 2.7 berechnet, sofern sie nicht bereits in den Quellen angegeben waren.

Material	Veränderung des Gitterabstands Δa	Veränderung des Gitterabstands Δc	Volumenänderung ΔV	Quellen
NMC 111	-1,3 % bis -1,5 %	+1,6 % bis +1,8 %	-1,0 % bis -1,2 %	[101, 105]
NMC 532	-1,5 %	+1,3 %	-2,4 %	[101]
NMC 622	-1,7 % bis -2,1 %	+0,9 % bis +1,1 %	-2,5 %	[101, 103]
NMC 811	-1,8 % bis -2,1 %	-1,0 % bis -1,4 %	-4,6 % bis -5,0 %	[101, 103, 105]
NMC 9.5.5	-2,1 %	-2,7 %	-6,4 %	[103]
NMC 95.25.25	-2,1 % bis -2,2 %	-3,5 % bis -4,0 %	-7,6 % bis -7,9 %	[103, 104]

Tab. A.2: Details zu Untersuchungen der Druckabhängigkeit der zyklischen Alterung aus der Literatur.

Alterungs- bedingungen	Zyklen	Mechanische Randbedingungen	Initiale Verspannung (kPa)	SoC (%)	Zellchemie	Formfaktor	Kapazität (Ah)	Quelle
C/2 C/2, 100 % DoD, RT	ca. 2000	Hohe Steifigkeit (unbestimmt)	50-5000	0	C/LCO	Pouch (Jelly Roll)	0,5	[6]
2C 2C, 100 % DoD, 45 °C	2000	Hohe Steifigkeit (unbestimmt)	43-434	50	C/NMC 111	Pouch (Stapel)	5	[210]
C/2 1C, 100 % DoD, 45 °C	ca. 600	Konstantdruck	500-5000	-	C/NMC 111	Pouch (Stapel)	3	[205]
C/3 1C, 100 % DoD, RT	50	Konstantdruck	80-840	-	C/NMC 622	Pouch (Stapel)	1,3	[16]
C/3 1C, 100 % DoD, RT	100	Konstantdruck	80-840	-	Si-C/NMC 811	Pouch (Stapel)	0,7	[17]
C/3 1C, 100 % DoD, RT	100	140 MPa mm ⁻¹	80-840	0	Si-C/NMC 811	Pouch (Stapel)	0,7	[17]
C/3 C/3, 100 % DoD, 25 °C	150	Steifigkeit unbekannt	15-63	k.A.	Si-C/NMC 622	Pouch (Stapel)	1,4	[264]
1C 1C, 50 % DoD, 25 °C	1200	Hohe Steifigkeit (unbestimmt)	34/103	k.A.	C/NMC 111	Pouch	15	[255]
0,9C 0,9C, 100 % DoD, 25 °C	250	Konstantdruck, Hohe Steifigkeit (>19 MPa mm ⁻¹)	50-450	0	C/NMC	Pouch (Stapel)	2,1-5,3	[260]
3C 3C, 60 % DOD, RT	600	Konstantdruck	660-1980	-	C/NMC 111	Pouch (Stapel)	0,01	[263]
Fahrzykl., 20/26 % DoD, 10/25 °C	450	32/5,1 MPa mm ⁻¹ [129, 281]	75/149	50	C/NMC	HC (Jelly Roll)	5	[262]
Fahrzykl., 20/26 % DoD, 10/25 °C	450	32/5,1 MPa mm ⁻¹ [129, 281]	75	33-66	C/NMC	HC (Jelly Roll)	5	[262]
1C 1C, 100 % DoD, 23 °C	500-3000	11,6 MPa mm ⁻¹ /Pufferelemente	k.A.	k.A.	C/NMC 622	Pouch (Stapel)	37	[261]
1C 1C, 100 % DoD, 23 °C	500-3000	Konstantdruck	<60	-	C/NMC 622	Pouch (Stapel)	37	[261]
Fahrzykl., 80 % DoD, 40 °C	200-360	0,04 MPa mm ⁻¹	20/40	k.A.	C/NMC	Pouch	35	[128]
1C 1C, 100 % DoD, 25 °C	1000-1300	62-66 MPa mm ⁻¹	k.A.	k.A.	C/NMC 622	HC (Stapel)	k.A.	[265]

Tab. A.3: Zusammenfassung der Formierungsprotokolle, Spannungs- und Potentialbereiche sowie des 1C Stroms der Experimentalzellmessungen.

Zelltyp		Formierungsprotokoll	Spannungs-/ Potentialbereich (V)	1C Strom (mA)
Zelltyp A	Anode	3xC/10, 2xC/5, 2xC/2, 1x1C, 1xC/10	0,03 - 1,00	8,1
	Kathode	2xC/10, 2xC/5, 2xC/2, 2x1C, 1xC/10	3,30 - 4,30	7,5
	Vollzelle	2xC/10, 2xC/5, 1xC/10	2,80 - 4,21	8,1
Zelltyp B	Anode	3xC/10, 2xC/5, 2xC/2, 1x1C, 1xC/10	0,03 - 1,00	6,8
	Kathode	2xC/10, 3xC/5, 1xC/10	3,30 - 4,35	6,6
	Vollzelle	2xC/10, 2xC/5, 1xC/10	2,80 - 4,32	6,8

Tab. A.4: Konfigurationen der mechanischen Versuchsaufbauten zur Abbildung von Modulsteifigkeiten bei der kalendarischen Alterung. Die Anpassung der freien bzw. belasteten Gewindelänge erfolgte mithilfe von Distanzhülsen und Präzisionsunterlegscheiben.

Zelltyp	Modulsteifigkeit	Gewindestangen	Freie Gewindelänge
Zelltyp A & B	3,2 MPa mm ⁻¹	6 × M6	197,56 mm
Zelltyp A & B	16 MPa mm ⁻¹	8 × M12	201,56 mm
Zelltyp C2	3,2 MPa mm ⁻¹	4 × M6	197,56 mm
Zelltyp C2	16 MPa mm ⁻¹	6 × M12	201,56 mm

Tab. A.5: Ergebnisse der Dickenmessung der doppelseitig beschichteten Elektroden von Zelltyp A (Graphit/NMC 622), gemessen an 6 Messpunkten in μm .

Messpunkt:	1	2	3	4	5	6	Mittelwert	Standardabweichung	Relative Dicke
Anode									
BoL	168	170	170	169	169	171	169,50	0,96	100,0 %
Zelle 1	174	177	174	172	175	176	174,67	1,60	103,0 %
Zelle 2	174	175	176	175	177	175	175,33	0,94	103,4 %
Zelle 6	181	194	171	177	177	177	179,50	7,11	105,9 %
Kathode									
BoL	138	137	140	141	138	140	139,00	1,41	100,0 %
Zelle 1	140	142	141	140	140	140	140,50	0,76	101,1 %
Zelle 2	140	140	139	138	140	139	139,33	0,75	100,2 %
Zelle 6	137	138	137	136	137	136	136,83	0,69	98,4 %

Tab. A.6: Ergebnisse der Dickenmessung der doppelseitig beschichteten Elektroden von Zelltyp B (Graphit/NMC 532), gemessen an 12 Messpunkten in μm .

Messpunkt:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Mittelwert	Standardabweichung	Relative Dicke
Anode															
BoL	126	126	127	130	130	130	131	131	132	130	130	129	129,33	1,89	100,0%
Zelle 5	165	165	168	168	165	159	165	170	155	166	170	159	164,58	4,46	127,3%
Zelle 7	175	143	153	142	139	164	136	139	162	173	138	132	149,67	14,49	115,7%
Kathode															
BoL	110	111	112	113	114	114	112	114	116	109	110	112	112,25	1,96	100,0%
Zelle 5	108	115	106	114	116	116	115	116	121	115	118	119	114,92	4,03	102,4%
Zelle 7	110	110	108	123	123	119	112	112	113	113	113	112	114,00	4,74	101,6%

Tab. A.7: Liste der Einzelversuche, Zellnummern und Faktorstufenkombinationen des Optimierungsversuchs.

Zelle	Mittlerer Druckbereich	Relative Spannmattendicke
1	60 kPa	2 %
2	120 kPa	2 %
3	180 kPa	2 %
4	60 kPa	4 %
5	120 kPa	4 %
6	180 kPa	4 %
7	60 kPa	6 %
8	120 kPa	6 %
9	180 kPa	6 %

Tab. A.8: Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für den BoL- und EoT-Maximaldruck der Optimierungsversuche anhand von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).

Modellterm	Maximaldruck (BoL)			Maximaldruck (EoT)		
	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz
b_0 Konstante	$7,33 \times 10^{-2}$	$< 0,001$	***	$6,66 \times 10^{-1}$	0,002	**
b_1 SD	$-4,05 \times 10^{-2}$	0,002	**	$-2,38 \times 10^{-1}$	$< 0,001$	***
b_2 DB	$1,16 \times 10^{-3}$	$< 0,001$	***	$7,54 \times 10^{-4}$	0,010	**
b_3 SD*DB	$1,68 \times 10^{-5}$	0,478		$1,02 \times 10^{-4}$	0,309	
b_4 SD ²	$3,52 \times 10^{-3}$	0,028	*	$2,10 \times 10^{-2}$	0,010	**
b_5 DB ²	$-9,88 \times 10^{-7}$	0,387		$-1,47 \times 10^{-6}$	0,734	
R²	1,00			0,99		
adj. R²	0,99			0,97		
RMSE	$< 0,01$ MPa			0,02 MPa		

Tab. A.9: Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für die absolute Kapazität (BoL) und den SoH (EoT) der Optimierungsversuche anhand von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).

Modellterm	C/10 Kapazität (BoL)			SoH (EoT)		
	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz
b ₀ Konstante	$5,83 \times 10^{+1}$	< 0,001	***	$9,56 \times 10^{+1}$	< 0,001	***
b ₁ SD	$6,37 \times 10^{-2}$	0,280		$-1,44 \times 10^0$	0,022	*
b ₂ DB	$1,19 \times 10^{-2}$	0,815		$-5,28 \times 10^{-2}$	0,998	
b ₃ SD*DB	$-3,65 \times 10^{-4}$	0,469		$1,87 \times 10^{-3}$	0,410	
b ₄ SD ²	$1,07 \times 10^{-3}$	0,958		$9,97 \times 10^{-2}$	0,316	
b ₅ DB ²	$-4,28 \times 10^{-5}$	0,132		$1,89 \times 10^{-4}$	0,133	
R²	0,69			0,90		
adj. R²	-0,18			0,72		
RMSE	0,11 Ah			0,47 %		

Tab. A.10: Ergebnisse der linearen Regressionsmodellierung und der ANOVA für den absoluten (BoL) und relativen (EoT) Innenwiderstand der Optimierungsversuche anhand von Zelltyp A (Graphit/NMC 622).

Modellterm	Absoluter Innenwiderstand (BoL)			Relativer Innenwiderstand (EoT)		
	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz	Koeffizient	p-Wert	Signifikanz
b ₀ Konstante	$1,65 \times 10^0$	< 0,001	***	$9,97 \times 10^{+1}$	< 0,001	***
b ₁ SD	$-1,02 \times 10^{-2}$	0,534		$2,03 \times 10^0$	0,013	*
b ₂ DB	$-1,04 \times 10^{-3}$	0,674		$4,53 \times 10^{-2}$	0,497	
b ₃ SD*DB	$4,51 \times 10^{-5}$	0,625		$-4,83 \times 10^{-3}$	0,219	
b ₄ SD ²	$2,41 \times 10^{-4}$	0,950		$-8,02 \times 10^{-2}$	0,587	
b ₅ DB ²	$3,86 \times 10^{-6}$	0,398		$-1,25 \times 10^{-4}$	0,458	
R²	0,40			0,92		
adj. R²	-0,61			0,77		
RMSE	0,02 mΩ			0,75 %		

Tab. A.11: Verwendete Parameter zur Anpassung einer Potenzfunktion ($ox^p + q$) für den Verlauf der Energiedichte.

Zelle	o	p	q
1	-0,6798	0,6603	603,0
2	-0,9994	0,6316	612,4
3	-1,025	0,6176	608,8
4	-1,258	0,5944	580,8
5	-1,602	0,5617	588,8
6	-1,942	0,5256	590,5
7	-1,082	0,6135	567,5
8	-1,704	0,5566	575,3
9	-2,169	0,5105	573,5

Veröffentlichungen

T. DEICH, M. STORCH, K. STEINER, A. BUND. Effects of module stiffness and initial compression on lithium-ion cell aging. *J. Power Sources* 506 (2021), S. 230163. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230163

T. DEICH*, S. L. HAHN*, S. BOTH, K. P. BIRKE, A. BUND. Validation of an actively-controlled pneumatic press to simulate automotive module stiffness for mechanically representative lithium-ion cell aging. *J. Energy Storage* 28 (2020), S. 101192. DOI: 10.1016/j.est.2020.101192.

* Beide Autoren haben im gleichen Maße zu der Publikation beigetragen.

O. VON KESSEL, T. DEICH, S. HAHN, F. BRAUCHLE, D. VRANKOVIC, T. SOCZKA-GUTH, K. P. BIRKE. Mechanical impedance as a tool for electromechanical investigation and equivalent modeling of lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 508 (2021), S. 230337. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230337

Konferenzbeiträge

T. DEICH*, S. HAHN*, S. BOTH, K. P. BIRKE, A. BUND. Cell press as representative test setup for lithium-ion battery aging. Poster. Kraftwerk Batterie. Aachen (2019).

* Beide Autoren haben im gleichen Maße zu der Publikation beigetragen.

O. VON KESSEL, T. DEICH, S. HAHN, T. SOCZKA-GUTH, K. P. BIRKE. A new method for the mechanical characterization of automotive lithium-ion pouch cells. Poster. Kraftwerk Batterie. Münster (2021).