

Operando-Methoden der Diagnose und Laderegelung von Lithium-Ionen-Batterien

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
Felix Katzer, M.Sc.
aus
Detmold

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Birke
Tag der mündlichen Prüfung: 07.07.2023

Lehrstuhl Elektrische Energiesysteme
Universität Bayreuth
2023

Für meine Mutter

Erfolg ist die Fähigkeit, von einem Misserfolg zum anderen zu gehen,
ohne seine Begeisterung zu verlieren.
– *Winston Churchill*

Kurzfassung

Für die Erreichung der Pariser Klimaziele und die damit verbundene Reduzierung von Treibhausgasen, ist die Elektrifizierung des Individualverkehrs von entscheidender Bedeutung. Um die Attraktivität batterieelektrischer Kraftfahrzeuge zu steigern, gilt es, deren Lebenserwartung zu erhöhen, die Kosten zu senken und die Schnellladefähigkeit zu verbessern. Das Schnellladen von Lithium-Ionen-Batterien wird hauptsächlich durch den Degradationsmechanismus der Lithium-Metallabscheidung an der graphitischen Elektrode begrenzt. Dabei geht zyklisierbares Lithium verloren, was zu beschleunigter Alterung führt und deshalb verhindert werden sollte. Ziel dieser Arbeit ist es, das Verständnis dieses Mechanismus zu erweitern und operando Detektionsmethoden zu entwickeln, welche sich für den Einsatz in einem Batteriemanagementsystem eignen. Dafür müssen diese Methoden sensitiv, zuverlässig, robust und automatisierbar sein. Um die Einsatzmöglichkeit in einer technischen Anwendung zu demonstrieren, wird eine Methode in eine Laderegelung implementiert und im Rahmen einer Langzeitstudie getestet.

Die Detektion erfolgt auf Grundlage von Anomalien in Spannung und Impedanz. In umfangreichen Experimenten werden eine Vielzahl von Zellen kritisch und unkritisch geladen, dementsprechend mit und ohne induzierte Lithium-Metallabscheidung. Ziel ist es, das Polarisationsverhalten für beide Fälle zu studieren und Methoden zur Diagnose abzuleiten. Es werden introspektive und retrospektive Detektionsmethoden entwickelt, welche Lithium-Metallabscheidung während und nach der Ladephase identifizieren. Zunächst wird das Verhalten bei unkritischen Ladephasen charakterisiert und Anomalien anhand einer signifikanten Abweichung von diesem Verhalten identifiziert. Zur Referenz wird die Coulomb-Counting-Methode verwendet. Hierbei wird die ge- und entladene Ladungsmenge mit hoher Genauigkeit gemessen. Ein Überschuss der geladenen Ladungsmenge diagnostiziert irreversible Ladungsverluste, die aufgrund der experimentellen Durchführung der Arbeit primär auf LM zurückgeführt werden können.

Der Fokus liegt auf der Analyse der Impedanz, da deren gezielte Frequenzanregung die Untersuchung einzelner Transportprozesse zulässt und somit i) die physikochemische Interpretation des Zellverhaltens vereinfacht und ii) die Sensitivität erhöht wird. Zu diesem Zweck werden die verwendeten Zellen mittels Charakterisierungsmethoden im Frequenzbereich untersucht, um die Anregungsfrequenzen relevanter Transportprozesse zu identifizieren. Alle Methoden werden sowohl an kommerziellen Voll- als auch an graphitischen Halbzellen angewendet. Die Experimente an Letzteren sollen sicherstellen, dass die Anomalien an der Elektrode auftreten, an welcher der Degradationsmechanismus stattfindet. Mit der impedanzbasierten retrospektiven Methode wird eine adaptive Laderegelung umgesetzt, welche den Ladestrom in Abhängigkeit des Detektionsergebnisses im Rahmen einer Langzeitstudie regelt. Die Alterungsanalyse der Zellen erfolgt mittels Kapazitätsmessung, elektrochemischer Impedanzspektroskopie und differentieller Spannungsanalyse.

Es wurden zwei retrospektive und eine introspektive Detektionsmethode entwickelt, die sich für den Einsatz in einem Batteriemanagementsystem eignen. Die Sensitivität der etablierten, retrospektiven Methode der differentiellen Spannungsanalyse wurde mittels Modellunterstützung erhöht, sodass bei einem irreversiblen Ladungsverlust von lediglich 0,064 % der Nennkapazität die Lithium-Metallabscheidung zu 97 % detektiert wird. Der Vorteil dieser Methode ist deren Einfachheit, da keine zusätzlichen Sensoren benötigt werden. Mit der retro- und introspektiven Impedanzanalyse wurden die Prozesse identifiziert, welche am stärksten durch Lithium-Metallabscheidung betroffen sind. Die Impedanzrelaxationsmethode wurde erfolgreich in eine Laderegelung implementiert, womit im Vergleich zu konventionellen Ladeverfahren eine deutliche Reduktion der Ladedauer, bei marginal beschleunigter

Alterung, erzielt wurde. Die Langzeitstudie zeigt, dass die Sensitivität der Methode so weit gesteigert wurde, dass Lithium-Metallabscheidung detektiert wird, bevor irreversible Alterung auftritt. Für die introspektive Impedanzanalyse wurde die Sensitivität noch weiter gesteigert. Da diese Methode die Detektion während der Ladephase ermöglicht, kann sie auch für Online-Laderegelungen eingesetzt werden.

Abstract

The electrification of private transport is crucial for achieving the climate goals of the Paris Agreement and the associated reduction of greenhouse gases. In order to increase the attractiveness of battery-electric vehicles, it is necessary to increase the life expectancy of lithium-ion batteries, reduce their costs and improve their fast-charging capability. The latter is mainly limited by the degradation mechanism of lithium deposition, which occurs at the graphitic electrode. In this process, cyclable lithium is lost, leading to accelerated ageing and should therefore be prevented. This work aims to extend the understanding of this mechanism and to develop operando detection methods suitable for use in a battery management system. For this purpose, these methods must be sensitive, reliable, robust and must work automatically. To demonstrate the possibility of use in a technical application, one detection method will be implemented in a charging control system and tested in a long-term study.

Detection is based on anomalies in voltage and impedance. In extensive experiments, a large number of cells are charged critically and non-critically, accordingly with and without induced lithium deposition. The aim is to study the polarisation behaviour for both cases and to derive methods for diagnosis. Introspective and retrospective detection methods are developed to identify lithium deposition during and after the charging phase. First, the behaviour during non-critical charging phases is characterised and anomalies are identified based on a significant deviation from this behaviour. For reference, the coulomb-counting method is used. Here, the amount of charged and discharged charge is measured with high accuracy. An excess of the charged charge quantity diagnoses irreversible charge losses, which can be primarily attributed to LM due to the experimental conditions in this work.

The focus lies on the analysis of impedance as the targeted frequency excitation allows the investigation of individual transport processes, and thus i) simplifies the physicochemical interpretation of cell behaviour and ii) increases sensitivity. Therefore, the used cells will be investigated by characterisation methods in the frequency domain to identify the excitation frequencies of relevant transport processes. All methods will be applied on both commercial full cells and graphitic half cells. The experiments on the latter ensure that the anomalies occur at the electrode where the degradation mechanism takes place. The impedance-based retrospective method is used for adaptive charge control, which controls the charge current as a function of the detection result in a long-term experiment. The degradation analysis of the cells is carried out using capacity measurement, electrochemical impedance spectroscopy and differential voltage analysis.

Two retrospective methods and one introspective detection method are developed, which are suitable for use in a battery management system. The sensitivity of the state-of-the-art, retrospective method of differential voltage analysis is increased by means of model support, so that with an irreversible charge loss of only 0.064 % of the nominal capacity, lithium deposition is detected with a probability of 97 %. The advantage of this method is its simplicity as no additional sensors are needed. With retro- and introspective impedance analysis, the processes most affected by lithium deposition are identified. The impedance relaxation method is successfully implemented in a charging control system, resulting in a significant reduction in charging time compared to conventional charging methods, with marginally accelerated ageing. The long-term study shows that the sensitivity of the method is increased to such an extent that lithium metal deposition is detected before irreversible ageing occurs. For introspective impedance analysis, the sensitivity is increased even further. Since this method enables detection during the charging phase, it can also be used for online charging controls.

Danksagung

Diese Arbeit fasst die wichtigsten Forschungsergebnisse zusammen, die ich während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Elektrische Energiesysteme gewinnen konnte. In diesen viereinhalb Jahren habe ich die Arbeit am Lehrstuhl sehr genossen und bin jeden Tag gerne ins Büro gekommen. Vielen Dank an alle Kolleginnen und Kollegen für die schöne Zeit!

Besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer. Nicht nur für das Vertrauen und die tollen Arbeitsbedingungen während meiner Zeit als Doktorand, sondern auch für die spannenden Vorlesungen im Master-Studium, die Möglichkeit der Teamprojekt- und Masterarbeit am Lehrstuhl sowie für die Stelle als Hilfwissenschaftler. Darüber hinaus möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr.-Ing. Kai Peter Birke für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Dominic Birner möchte ich ebenfalls herzlich danken. Zum einen, weil er mich über all die Jahre äußerst kompetent bei all den Messungen und Experimenten unterstützt hat und zum anderen, weil er als Fahrrad-Spezialist stets dafür gesorgt hat, dass ich sicher zur Arbeit radeln konnte. Vielen Dank an Stefan Hofmann für die zuverlässige Unterstützung bei der Assemblierung von Experimentalzellen und vielen Dank an Prof. Dr. Mukundan Thelakkat für die Bereitstellung des Labors und der Glovebox. Außerdem möchte ich mich herzlich bei Petra Nestmann bedanken, die mir den Großteil der organisatorischen Arbeit abgenommen hat, sodass ich mich ganz auf die Forschung konzentrieren konnte.

Vielen Dank an meine Masteranden Leonard Jahn, Felix Roth und Maximilian Schamel, die allesamt hervorragende Arbeit geleistet haben. Ich habe mich sehr darüber gefreut, dass wir Leonard und Max als Kollegen gewinnen konnten. Bei Leonard möchte ich mich insbesondere für die tatkräftige Unterstützung bei LaTeX bedanken und bei Max über das sehr gewissenhafte Lektorat dieser Arbeit. Im Besonderen möchte ich mich bei Patrick Mößle bedanken. Einerseits für das Lektorat der gesamten Arbeit, aber vor allem dafür, dass er mir über vier Jahren ein treuer und sympathischer Bürokollege war und ein guter Freund geworden ist.

Zu guter Letzt möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Partnerin Sarah Becker bedanken, die mich sehr gewissenhaft beim Korrekturlesen unterstützt hat und mir eine wichtige mentale Stütze in der stressigen, letzten Phase meiner Promotion war.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	IV
Formelzeichen	VI
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung und Struktur der Arbeit	2
2 Grundlagen	5
2.1 Aufbau und Komponenten von Lithium-Ionen-Batterien	6
2.1.1 Anode	7
2.1.2 Kathode	10
2.1.3 Elektrolyt	11
2.1.4 Separator und Stromableiter	12
2.2 Grundlegende Definitionen	13
2.3 Thermodynamik von Lithium-Ionen-Batterien	14
2.4 Transportprozesse und Überspannungen	15
2.4.1 Ladungsdurchtritt an der Doppelschicht	15
2.4.2 Stofftransport im Elektrolyt	17
2.4.3 Stofftransport im Feststoff	18
2.4.4 Temperaturabhängigkeit von Transportprozessen	19
2.5 Degradation von Lithium-Ionen-Batterien	19
2.5.1 Degradation des Elektrolyten und der Kathode	20
2.5.2 Degradation der Anode	20
3 Grundlagen der Lithium-Metallabscheidung	22
3.1 Reversibilität	24
3.2 Makroskopische Ausprägungen der Lithium-Metallabscheidung	25
3.3 Effekte auf das Zellverhalten	26
3.3.1 Anodenpotential	26
3.3.2 Zellspannung	27
3.3.3 Dilatation	29
3.3.4 Temperatur	30
3.3.5 Impedanz	31
3.4 Alterungseffekte	32
4 Experimentelles und Methoden der Zellcharakterisierung	34
4.1 Experimentelles	34
4.1.1 Versuchsobjekte	34
4.1.2 Messumgebung	35

4.2	Methoden	36
4.2.1	Kapazitätsmessung	36
4.2.2	Differentielle Spannungsanalyse	36
4.2.3	Coulomb-Wirkungsgrad	38
4.2.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	39
4.2.5	Validierung von Impedanzspektren	41
4.2.6	Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten	41
4.3	Ergebnisse der Zellcharakterisierung im Frequenzbereich	44
4.3.1	Graphit-Halbzelle	45
4.3.2	Kommerzielle Vollzelle	48
5	Retrospektive Detektion von Lithium-Metallabscheidung	51
5.1	Überblick retrospektiver Detektionsmethoden	51
5.2	Experimentelle Durchführung	52
5.3	Detektion mittels differentieller Spannungsanalyse	54
5.3.1	Stand der Forschung	54
5.3.2	Voruntersuchungen an Graphit-Experimentalzellen	55
5.3.3	Modellgestützte Analyse des Spannungsverhaltens	57
5.3.4	Automatisierte Detektion mittels Spannungsanalyse	61
5.3.5	Ergebnisse und Diskussion	64
5.3.6	Messanforderungen	66
5.3.7	Zusammenfassende Bewertung	70
5.4	Detektion mittels Impedanzanalyse	71
5.4.1	Analyse des relaxierenden Impedanzverhaltens	72
5.4.2	Automatisierte Detektion mittels Impedanzanalyse	77
5.4.3	Ergebnisse und Diskussion	79
5.4.4	Zusammenfassende Bewertung	81
6	Introspektive Detektion von Lithium-Metallabscheidung	82
6.1	Stand der Forschung	82
6.2	Methodik und experimentelle Durchführung	84
6.3	Theorie der Impedanzeffekte	86
6.4	Ergebnisse	87
6.4.1	Impedanzverhalten der Graphit-Halbzelle	88
6.4.2	Impedanzverhalten der Vollzelle	92
6.4.3	Zusammenfassende Bewertung	94
7	Adaptive Schnellladeregelung	96
7.1	Einführung in die Schnellladung von Lithium-Ionen-Batterien	96
7.2	Ladestrategien	97
7.3	Methodik und experimentelle Durchführung	99
7.4	Ergebnisse und Diskussion	101
7.4.1	Laderegelung	101
7.4.2	Alterungsanalyse	104
7.5	Studie zu Messanforderungen	106
7.6	Zusammenfassende Bewertung	108

8 Zusammenfassung und Ausblick	109
8.1 Ausblick	112
Literaturverzeichnis	113
Abbildungsverzeichnis	126
Tabellenverzeichnis	132
Anhang	133
A Messumgebung	133
B Ergänzende Ergebnisse	136
C Lebenslauf	142
D Publikationsliste	143

Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
C-Rate	Stromrate
BEV	batterieelektrischer Personenkraftwagen, engl. <i>battery electric vehicle</i>
BMS	Batteriemanagementsystem
CC	Konstantstrom, engl. <i>constant current</i>
CCCV	Konstantstrom - Konstantspannung, engl. <i>constant current constant voltage</i>
CPE	Konstantphasenelement, engl. <i>constant phase element</i>
CV	Konstantspannung, engl. <i>constant voltage</i>
DOL	Lithierungsgrad, engl. <i>degree of lithiation</i>
DRT	Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten, engl. <i>distribution of relaxation times</i>
DVA	differentielle Spannungsanalyse, engl. <i>differential voltage analysis</i>
eDRT	erweiterte Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten, engl. <i>extended distribution of relaxation times</i>
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
LAM _{NE}	Verlust von anodischem Aktivmaterial, engl. <i>loss of active anode material</i>
LAM _{PE}	Verlust von kathodischem Aktivmaterial, engl. <i>loss of active cathode material</i>
LD	Ladungsdurchtritt
LFP	Lithiumeisenphosphat
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LLI	Verlust zyklisierbaren Lithiums, engl. <i>loss of lithium inventory</i>
LM	Lithium-Metallabscheidung
MSCC	Multistufen Konstantstrom, engl. <i>Multistage constant current</i>
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
OCP	Ruhepotential, engl. <i>open circuit potential</i>
OCV	Ruhspeisung, engl. <i>open circuit voltage</i>
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SOC	Ladezustand, engl. <i>state of charge</i>
SOH	Alterungszustand, engl. <i>state of health</i>
SRV	Signal-Rausch-Verhältnis

Abkürzung	Bezeichnung
------------------	--------------------

XFC	extreme Schnellladung, engl. <i>Extreme Fast Charge</i>
-----	---

Formelzeichen

Symbol	Bezeichnung	Einheit
Φ	Elektrisches Potential	V
Ψ	Toleranzwert	–
Θ	Parametervektor	–
α_{Ox}	Ladungsdurchtrittskoeffizient der Oxidation	–
α_{Red}	Ladungsdurchtrittskoeffizient der Reduktion	–
η_C	Coulomb-Wirkungsgrad	%
η	Überspannung	V
$\eta_{Diff,s}$	Überspannung durch Feststoffdiffusion	V
η_{Keim}	Überspannung der Keimbildung metallischen Lithiums	V
η_{LD}	Überspannung durch Ladungsdurchtritt	V
κ_l	ionische Leitfähigkeit	S/m
λ	Regularisierungsparameter	–
ω	Winkelgeschwindigkeit	rad/s
Φ_{NE}	Potential der negativen Elektrode	V
$\Phi_{NE,OCF}$	Ruhepotential der negativen Elektrode	V
Φ_{PE}	Potential der positiven Elektrode	V
$\Phi_{PE,OCF}$	Ruhepotential der positiven Elektrode	V
ρ	Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme	–
σ	Leitfähigkeit	S/m
τ	Zeitkonstante	s
a_{Ox}	Aktivität oxidierender Spezies	–
a_{Red}	Aktivität reduzierender Spezies	–
C	Kapazität des Kondensators	F
c_l	Konzentration in der flüssigen Phase	mol/m ³
c_s	Konzentration in der festen Phase	mol/m ³
C_{ini}	Initiale Kapazität	Ah
c_m	Spezifische Kapazität	Ah/kg
C_{mess}	Gemessene Kapazität	Ah
C_N	Nennkapazität	Ah
D_l	Diffusionskonstante in flüssiger Phase	m ² /s
D_s	Diffusionskonstante in fester Phase	m ² /s
E_A	Aktivierungsenergie	J
e_m	Energiedichte	Wh/kg

Symbol	Bezeichnung	Einheit
F	Faraday-Konstante	As/mol
f	Frequenz	Hz
ΔG	Freie Gibbs'sche Enthalpie	J
h	Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten	Ω
I	Strom	A
I_{ch}	Ladestrom	A
I_{dch}	Entladestrom	A
I_{N}	Nennstrom	A
j_0	Austauschstromdichte	A/m ²
j_{LD}	Stromdichte beim Ladungsdurchtritt	A/m ²
j	Stromdichte	A/m ²
k	Reaktionsrate	m/s
k_{B}	Boltzmann-Konstante	J/K
k_{LM}	Detektionsparameter	–
L	Induktivität	H
N	Flussdichte	mol/m ² /s
n	Stoffmenge	mol
N_{Diff}	Flussdichte durch Diffusion	mol/m ² /s
N_{Mig}	Flussdichte durch Migration	mol/m ² /s
n_f	Anzahl der gemessenen Frequenzpunkte	–
n_τ	Anzahl der Zeitkonstanten in der DRT	–
Q	Ladungsmenge	Ah
Q_1	Degradationsindikator 1	Ah
Q_2	Degradationsindikator 2	Ah
Q_{ch}	Geladene Ladungsmenge	Ah
Q_{dch}	Entladene Ladungsmenge	Ah
Q_{i}	Irreversible Wärme	J
Q_{irr}	Irreversibel verlorene Ladungsmenge	Ah
Q_{r}	Reversible Wärme	J
Q_{rev}	Reversibel abgeschiedene Ladungsmenge	Ah
R	Widerstand	Ω
R_0	ohmscher Widerstand	Ω
R_G	Allgemeine Gaskonstante	Ω
R_{i}	Innenwiderstand der Batterie	Ω

Symbol	Bezeichnung	Einheit
T	Temperatur	K
$t_{\text{LM-Peak}}$	Zeitpunkt des durch Lithium-Metallabscheidung hervorgerufenen Peaks im Verlauf der differentiellen Spannung	s
t_{Rel}	Relaxationszeit	s
t	Zeit	s
t_{Det}	Detektionsdauer	s
\dot{U}	Ableitung der Spannung nach der Zeit	V/s
U	Spannung	V
U^0	Gleichgewichtsspannung	V
U_{OCV}	Leerlaufspannung	V
U_{ES}	Entladeschlussspannung	V
U_{LS}	Ladeschlussspannung	V
U_{N}	Nennspannung	V
Z	Impedanz	Ω
z	Anzahl ausgetauschter Elektronen	–
Z_{LD}	Impedanz des Ladungsdurchtritts	Ω
Z_{Diff}	Impedanz der Diffusion	Ω
Z_{Ion}	Impedanz der ionischen Migration	Ω
Z_{SEI}	Impedanz der solid electrolyte interphase	Ω

1 Einleitung

Die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) ist aus der modernen Gesellschaft nicht mehr wegzudenken. Als essentielle Komponente in Smartphones ist diese Technologie integraler Bestandteil des täglichen Lebens vieler Menschen. Parallel dazu konnte die LIB in Laptops, Werkzeugen oder Haushaltsgeräten erfolgreich kommerzialisiert werden. Die hohe Effizienz, Dynamik, Energie- und Leistungsdichte machen diesen elektrochemischen Energiespeicher für so viele Anwendungen interessant. Sie sind ebenfalls erforderlich für das Gelingen der Energiewende, um bei Lastspitzen der erneuerbaren Energieerzeugung schnell einzuspeichern und im Bedarfsfall wieder auszuspeichern. Neben dem Sektor der Stromerzeugung umfasst die Energiewende auch den Mobilitätssektor, der im Jahr 2021 mit 27,1 % einen signifikanten Anteil am Endenergieverbrauch in Deutschland aufweist [1]. Die CO₂-Emissionen sind aufgrund des erheblichen Anteils fossiler Energieträger von 92,8 % enorm. Die Elektrifizierung des Verkehrs hätte somit eine bedeutende Dekarbonisierung zur Folge, vorausgesetzt, die elektrische Energie wird erneuerbar erzeugt. Zusätzlich ließe sich der Primärenergiebedarf reduzieren, da ein batterieelektrischer Personenkraftwagen, engl. *battery electric vehicle* (BEV), im Vergleich zum PKW mit Verbrennungsmotor deutlich effizienter ist.

Der Anteil BEV im Straßenverkehr steigt zwar kontinuierlich, trotzdem machen diese im Jahr 2022 lediglich 17,7 % der Neuzulassungen aus [2]. Für die meisten repräsentativen Umfragen, wie z.B. [3], stellen die hohen Anschaffungskosten den primären Entscheidungsgrund gegen den Kauf eines Elektroautos dar. Abseits davon ist die lange Ladedauer ein weiteres, oft genanntes Argument [3]. Aktuell liegen die Spitzenwerte einer Schnellladung bis 80 % bei 18 min [4]. Erklärtes Ziel der US-amerikanischen Energiebehörde USDOE ist es, die Ladedauer bis 2028 auf 15 min zu reduzieren [5].

Neben der Überhitzung des Batteriesystems bei hohen Ladeströmen aufgrund von Joule'scher Wärme, stellt der Degradationsmechanismus der Lithium-Metallabscheidung (LM) den wesentlichen Faktor dar, der den Ladestrom limitiert. Bei diesem Prozess nimmt das Lithium nicht an der gewünschten Speicherreaktion teil, sondern scheidet sich in metallischer Phase an der Oberfläche der negativen Elektrode ab. Die metallische Abscheidung ist teilweise irreversibel, sodass nutzbares Lithium verloren geht und die Kapazität der Batterie verringert. Darüber hinaus kann es zur Ausbildung dendritischer Strukturen kommen, welche einen internen Kurzschluss hervorrufen können, was wiederum zum Brand oder gar zur Explosion der Batterie führen kann und in diesem Fall eine Gefahr für Mensch und Umwelt darstellt.

Wünschenswert ist daher eine frühe, entsprechend sensitive und zuverlässige Detektion der LM, damit der Kapazitätsverlust minimiert wird und sicherheitskritische Zustände vollständig vermieden werden. Für eine operando Detektion im Batteriesystem muss die zugrunde liegende Methode zerstörungsfrei und automatisch funktionieren, sodass sie in einem Batteriemanagementsystem (BMS) implementiert werden kann. Da der Anschaffungspreis den primären Entscheidungsgrund gegen den Kauf eines Elektroautos darstellt, müssen die Zusatzkosten der notwendigen Sensorik auf ein Minimum reduziert werden. Bei der Entwicklung von Schnellladeregelungen auf Grundlage von Detektionsmethoden wird sich somit in einem Spannungsfeld zwischen Ladedauer, Kosten sowie Alterung und Sicherheit bewegt.

1.1 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Mit dieser Arbeit werden im Wesentlichen drei Ziele verfolgt. Diese werden an dieser Stelle kurz zusammengefasst und im weiteren Verlauf des Kapitels konkretisiert.

1. Das Verständnis des Batterieverhaltens bei Ladevorgängen sowie des Degradationsprozesses der Lithium-Metallabscheidung erweitern.
2. Die Entwicklung von zerstörungsfreien und automatisierbaren operando Detektionsmethoden für LM auf Grundlage der Analyse von Polarisationseffekten.
3. Die Implementierung und Demonstration eines Detektionsverfahrens in einer Laderegelung.

Zunächst wird der Aufbau und die Funktionsweise der LIB in Kapitel 2 erläutert. Hierbei liegt der Fokus zum einen auf der negativen Elektrode, da hier die LM stattfindet und zum anderen auf den in der Batterie ablaufenden Transportprozessen. Diese rufen die Polarisationseffekte hervor, auf deren Grundlage die Detektion erfolgen soll. In dieser Arbeit wird das Polarisationsverhalten insbesondere anhand der Zellimpedanz analysiert. Während sich die Spannung aus der Summe aller Polarisationsanteile zusammensetzt, erlaubt die Impedanzmessung eine bessere Trennung der Effekte und Transportprozesse unter Voraussetzung einer geschickten Wahl der Anregungsfrequenz [6]. In Abschnitt 4.3 erfolgt die Charakterisierung der verwendeten Batterie mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie und der Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten mit dem Ziel, die Anregungsfrequenzen relevanter Prozesse zu identifizieren.

Der Stand der Forschung zum Thema der Lithium-Metallabscheidung wird in Kapitel 3 ausführlich zusammengefasst. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf den bisher beobachteten Effekten, die durch LM hervorgerufen werden. Zahlreiche Gruppen konnten bereits reproduzierbare Anomalien in Verbindung mit LM beobachten, z.B. auf Grundlage der Spannung [6–11], der Ausdehnung der Zelle [12–18] und der Impedanz [6; 19; 20]. Den spannungsbasierten Methoden fehlt es gemäß Waldmann et al. [21] und Koletić et al. [11] an Sensitivität und gemäß Campbell et al. [10] an Zuverlässigkeit. Dementsprechend eignet sich die Methode bei aktuellem Stand der Forschung nicht für den Einsatz in einer technischen Anwendung, weil LM nicht in jedem Fall und nur bei großen Mengen diagnostiziert werden kann. Die Methoden auf Grundlage der Dilatation sind nicht universell für alle Zellformate möglich [18] und benötigen einen zusätzlichen Sensor, der mit hohen Kosten verbunden ist. Impedanzbasierte Detektion ist insbesondere für die introspektive Detektion vielversprechend [19; 20], jedoch handelt es sich hierbei um eine wenig erforschte Methode. Woran es allen Methoden mangelt, ist die Möglichkeit einer automatischen Detektion, sodass die Nutzung in einem BMS ausgeschlossen ist.

Zur Charakterisierung der verwendeten Batterie wird eine Vielzahl von Methoden angewandt, die in Kapitel 4 zusammengefasst sind. Mit deren Hilfe werden kurz- und langfristige Alterungseffekte offenbart und die Folgen der LM analysiert.

Die Struktur und Ziele dieser Arbeit sind übersichtlich in dem Organigramm in Abbildung 1.1 zusammengefasst. Die bisher umrissenen Inhalte der Kapitel 2, 3 und 4 fassen im Wesentlichen das bisherige Wissen zusammen und stellen den Ausgangspunkt und die Grundlage dieser Arbeit dar.

Der Schwerpunkt liegt auf der Entwicklung von Detektionsmethoden für LM. Ziel dabei ist, die Weichen für eine Integration in eine technische Anwendung zu stellen. Zu diesem Zweck muss die Methode zum einen zerstörungsfrei sein, was bedeutet, dass die Zelle nicht geöffnet werden muss und auch nach der Diagnose noch funktionstüchtig ist. Zum anderen muss die Methode automatisierbar sein, damit sie in ein BMS integriert werden kann. Darüber hinaus ist eine möglichst hohe Sensitivität und Zu-

verlässigkeit gefordert, um LM bei möglichst geringen Ausmaßen zu detektieren und die Alterung zu minimieren. Das Problem des detektionsbasierten Ansatzes einer Laderegelung ist, dass der Degradationsmechanismus stattfinden muss, damit er diagnostiziert werden kann. Die Sensitivität soll so weit erhöht werden, dass LM bereits bei der Entstehung zuverlässig detektiert wird und irreversible Verluste nahezu vollständig vermieden werden. Mit jeder Methode wird das Verhalten der Batterie während und nach Ladephasen mit LM (kritisch) und ohne LM (unkritisch) analysiert. Die Herangehensweise in dieser Arbeit ist es, zunächst das Verhalten während und nach unkritischen Ladephasen zu charakterisieren und über Abweichungen von diesem Verhalten auf LM zu schließen. Zur Validierung wird stets mindestens eine etablierte Referenzmethode zur Detektion verwendet.

Jede entwickelte Methode wird sowohl an graphitischen Halbzellen als auch an kommerziellen Vollzellen angewandt. Die Untersuchung an Halbzellen dient einerseits der Validierung der Methoden, indem gezeigt wird, dass die Polarisierungseffekte an der Elektrode auftreten, an denen LM stattfindet. Und es dient andererseits der Charakterisierung des kritischen Verhaltens, da die Polarisierungseffekte durch LM stärker zur Geltung kommen. Es sollen sowohl retrospektive als auch introspektive Methoden entwickelt werden. Retrospektive Verfahren diagnostizieren den Alterungsmechanismus nach der Ladephase, während introspektive Verfahren die Diagnose während der Ladephase vornehmen. Die etablierteste retrospektive Methode ist die Analyse des Spannungsverhaltens. Diese hat den Vorteil, dass keine zusätzliche Sensoren in das Batteriesystem integriert werden müssen. Deswegen wird die spannungsbasierte Detektion weiterentwickelt, mit dem Ziel, die Sensitivität und Zuverlässigkeit zu erhöhen. Darüber hinaus wird in Kapitel 5.4 eine neue retrospektive Methode entwickelt, welche Anomalien in dem Verlauf der Impedanz während der Relaxation erkennt und auf dieser Grundlage LM diagnostiziert. Die Analyse der Impedanzen bei den charakteristischen Anregungsfrequenzen der Prozesse ermöglicht zwei wesentliche Vorteile gegenüber der Spannungsmethode: i) Es erlaubt eine physikochemische Interpretation und trägt zum besseren Verständnis des Batterieverhaltens bei und ii) mit hoher Wahrscheinlichkeit steigert es die Sensitivität, da der am meisten durch LM betroffene Prozess identifiziert werden kann und die Effekte deutlicher zu Geltung kommen.

Dieser Vorteil wird auch für die introspektive Detektion in Kapitel 6 genutzt, welche LM ebenfalls auf Basis des Impedanzverhaltens diagnostiziert. Um die zusätzlichen Kosten aufgrund der Sensorik zu begrenzen, werden für alle Methoden die Anforderungen an die Messtechnik evaluiert.

Die entwickelten Detektionsmethoden werden in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellt und stellen, wie in Abbildung 1.1 dargestellt, den Kern dieser Arbeit dar.

Im finalen Teil wird die retrospektive Detektionsmethode auf Grundlage der Impedanz für eine adaptive Laderegelung genutzt und im Rahmen einer Langzeitstudie getestet. Das primäre Ziel ist es, eine Regelung zu entwerfen, die im Vergleich zu konventionellen Verfahren zu einer deutlich reduzierten Ladedauer führt, ohne die Alterung wesentlich zu beschleunigen. In regelmäßigen Abständen werden die verwendeten Batterien mit verschiedenen Methoden charakterisiert, um Kapazitäts- und Leistungsverlust über die Zeit darzustellen und zu bewerten. Die Anwendung der Methode in einer Langzeitstudie an mehreren Versuchsobjekten soll die Anwendbarkeit demonstrieren und die Detektionsmethode validieren.

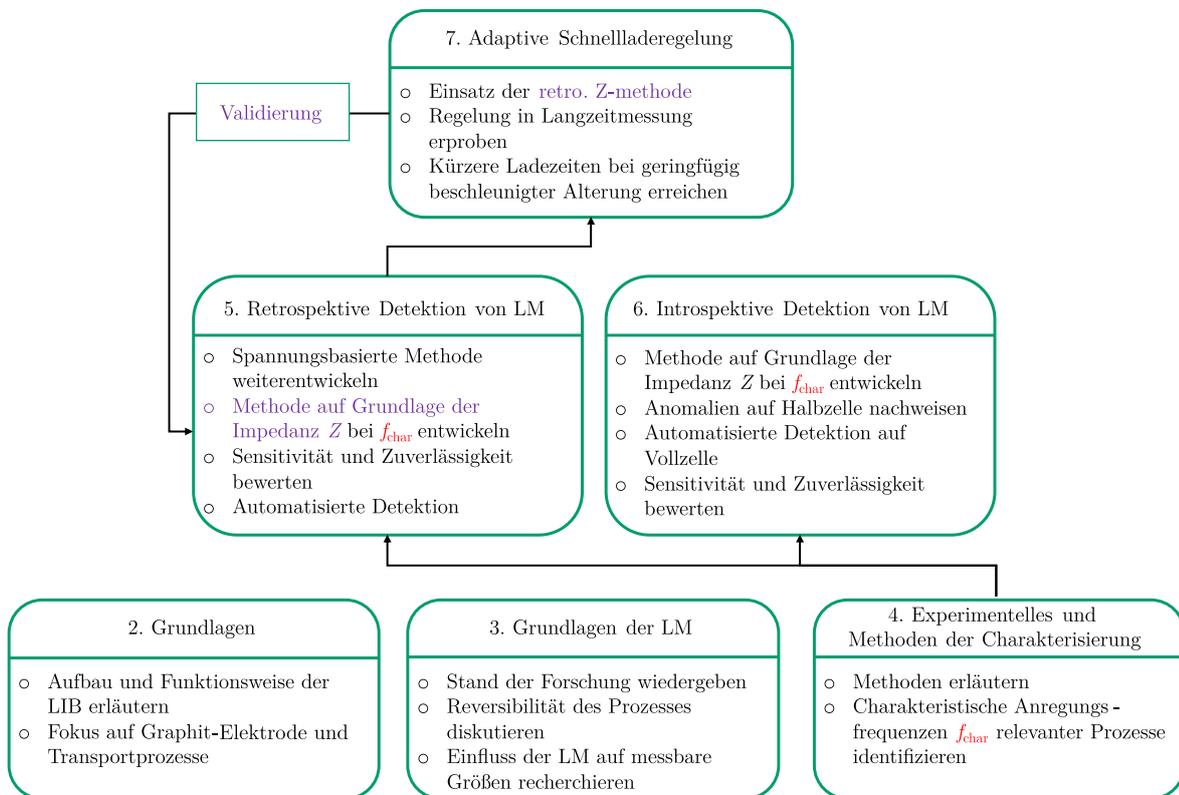


Abbildung 1.1: Organigramm zum Aufbau und der Zielsetzung dieser Arbeit.

2 Grundlagen

Nachdem bereits in den 1970er Jahren erste Ideen für eine LIB festgehalten wurden [22; 23], gelang es Sony im Jahr 1991 diese Technologie zu kommerzialisieren. Dieser elektrochemische Energiespeicher basiert auf dem im 18. Jahrhundert von Luigi Galvani und Alessandro Volta entdeckten Prinzip der Galvanischen Zelle [24]. Anhand von Redoxreaktionen wird die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie ermöglicht. Galvanische Zellen lassen sich in Primär- und Sekundärzellen unterteilen. Während Primärzellen lediglich die Umwandlung der bereits gespeicherten chemischen Energie in elektrische Energie zulassen, kann bei Sekundärzellen die Energiewandlung umgekehrt und die Zelle wieder aufgeladen werden. Alternative Bezeichnungen der Sekundärzelle sind Sekundärbatterie oder Akkumulator. Die LIB stellt eine Sekundärzelle dar, wird aber oftmals als Batterie bezeichnet.

Redoxreaktionen sind charakterisiert durch parallel ablaufende Oxidations- und Reduktionsprozesse. Bei der Oxidation verliert der Reaktand ein Elektron, bei der Reduktion nimmt er eines auf. In der LIB laufen die beiden Reaktionen räumlich getrennt ab. Mit Hilfe des speziellen Aufbaus, welcher in diesem Kapitel erläutert wird, kann der Elektronenaustausch der Redoxreaktionen für technische Zwecke genutzt werden.

Die wesentlichen Bestandteile der LIB sind in Abbildung 2.1 dargestellt und im Folgenden zusammengefasst:

- Positive und negative Elektrode (Kathode und Anode): An deren Oberfläche finden die Redoxreaktionen statt.
- Separator: Verhindert den direkten Kontakt der Elektroden und somit den internen Elektronentransport, dementsprechend den internen Kurzschluss.
- Stromableiter: Ermöglicht den externen und technisch nutzbaren Elektronentransport.
- Elektrolyt: Ermöglicht den internen Transport von ionischen Ladungsträgern.

Die Elektroden und der Separator weisen eine poröse Struktur auf und sind vollständig mit Elektrolyt geflutet. Im Separator wird somit der ionische Ladungstransport ermöglicht. Bei den Elektroden führt die Porosität dazu, dass die Oberfläche und dementsprechend die Anzahl der Reaktionsplätze maximiert werden, und dass auch ableiternahe Schichten von Li^+ -Ionen erreicht werden und an der Reaktion teilnehmen können. Eine mit Elektrolyt geflutete Elektrode stellt eine Halbzelle dar, die gemäß ihrer elektrochemischen Reaktion ein Potential aufweist. Die Spannung U der Vollzelle

$$U = \Phi_{\text{PE}} - \Phi_{\text{NE}} \quad (2.1)$$

resultiert aus der Potentialdifferenz der positiven und negativen Elektrode Φ_{PE} und Φ_{NE} . Die Spannung U der Batterie stellt die Triebkraft dar, welche die Elektronen über den externen Stromkreis fließen lässt und bei Zuschaltung eines Verbrauchers elektrische Energie an diesen abgegeben werden kann. Im Fall der in Abbildung 2.1 dargestellten Entladung gibt die Anode Elektronen ab, welche über den externen Stromkreis zur Kathode wandern. Die Li^+ -Ionen gehen im Elektrolyt in Lösung und bewegen sich in solvatisierter Form durch die poröse Anode und den Separator zur Kathode. An der Oberfläche

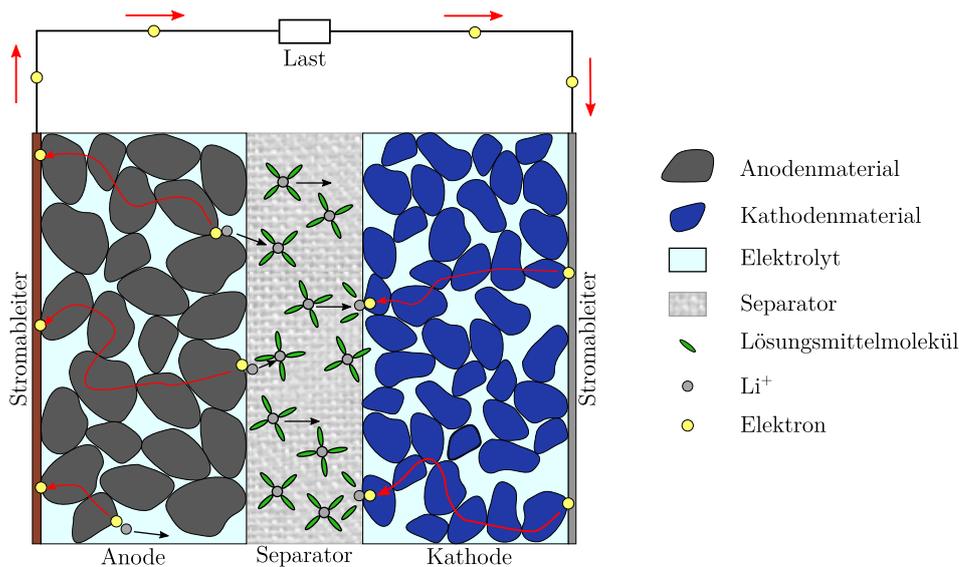


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise der LIB am Beispiel des Entladevorgangs.

der positiven Elektrode angekommen, reagieren die Li^+ -Ionen mit den Elektronen und lagern sich in das Aktivmaterial der Kathode ein. Der Fachbegriff dieser Einlagerung lautet *Interkalation*. Wird am externen Stromkreis eine Spannung größer als die der Ruhespannung angelegt, dreht sich der Prozess um und die Zelle wird geladen.

2.1 Aufbau und Komponenten von Lithium-Ionen-Batterien

In Abbildung 2.2 a) ist der schematische Aufbau einer gewickelten Rundzelle dargestellt. Die Elektrodenfolien, bestehend aus dem Aktivmaterial aufgetragen auf die Stromableiter, werden als rechteckige Folien gefertigt. Eine Separatorfolie wird zwischen die Elektroden gelegt, um einen internen Kurzschluss zu vermeiden. Eine zusätzliche Separatorfolie wird außen zur Isolation positioniert. Anschließend wird der Aufbau zusammengerollt und in ein Gehäuse integriert. Das Gehäuse ist mit der Anode leitend verbunden. Die wesentlichen Vorteile der Rundzelle sind die einfache Produktion und somit günstige

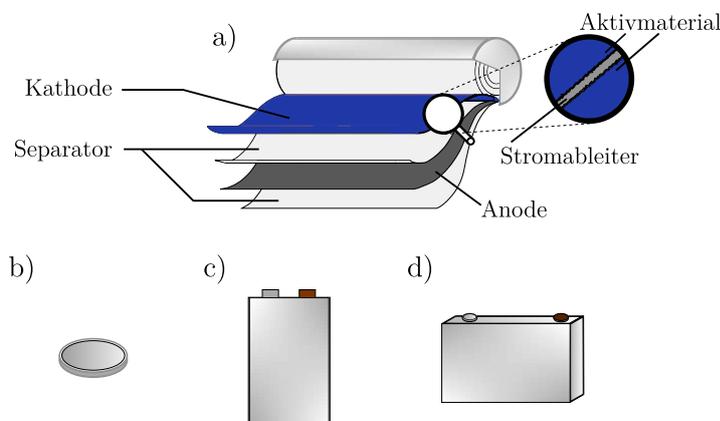


Abbildung 2.2: Aufbau der Rundzelle im Detail in a) und Darstellung alternativer Zellformate: Knopfzelle b), Pouch-Zelle c), Prismatische Zelle d).

Herstellungskosten. Demgegenüber steht ein relativ hoher Innenwiderstand, weil die Wege ionischer und elektrischer Ladungsträger verhältnismäßig lang sind [25]. Neben der Rundzelle sind die Knopfzelle (Abbildung 2.2 b)), die Pouch-Zelle (Abbildung 2.2 c)) und die prismatische Zelle (Abbildung 2.2 d)) etablierte Zellformate.

2.1.1 Anode

In der Elektrochemie ist die Anode als die Elektrode definiert, an der die Oxidation stattfindet und Elektronen abgegeben werden. Abweichend davon hat sich in der Batterietechnik die Konvention entwickelt, dass die Elektrode mit dem geringeren Potential die Anode darstellt. Das meist verwendete Anodenmaterial ist graphitischer Kohlenstoff [26; 27]. Graphit ist charakterisiert durch die Schichtstruktur des Kristallgitters [26], den Graphenlagen, illustriert in Abbildung 2.3. Bei diesem Material interkaliert das Lithium zwischen den Graphenlagen. Elektroden, die den Ladungsträger auf diese Weise speichern, werden als *Insertionselektroden* bezeichnet. Diese Elektrodenart zeichnet sich durch eine besonders hohe Zyklenstabilität, respektive Langlebigkeit aus, da sich die Kristallstruktur des Wirtsmaterials bei der Lithiierung und Delithiierung nicht verändert und relativ geringer Ausdehnung unterliegt. Graphit weist eine spezifische Kapazität c_m von 372 mAh/g [25; 26; 28] bei einem Potentialbereich zwischen 50–200 mV geg. Li/Li⁺ auf [25]. Diese beiden Größen sind entscheidend für die spezifische Energiedichte der Batterie. Für die Anode ist ein möglichst geringes Potential vorteilhaft, weil sich dann gemäß Gleichung (2.1) eine hohe Spannung ergibt. Je höher die spezifische Kapazität, desto weniger Aktivmaterial wird für die geforderte, effektive Kapazität C der Vollzelle benötigt, was sich wiederum positiv auf die spezifische Energiedichte auswirkt. Diese berechnet sich gemäß

$$e_m = \frac{C \cdot U_N}{m}, \quad (2.2)$$

aus der Kapazität C , der Nennspannung U_N , die der mittleren Spannung der Vollzelle entspricht, und der Masse der Vollzelle m .

Neben Graphit gilt Silicium als äußerst vielversprechendes Aktivmaterial. Dessen Zyklisierung geht jedoch mit einer sehr starken Ausdehnung von bis zu 270% einher und führt dementsprechend zu hohen mechanischen Belastungen und schneller Alterung [29]. Das Potential liegt mit ca. 400 mV [29] über dem von Graphit, was sich nachteilig auf die Zellspannung auswirkt. Der entscheidende Vorteil gegenüber Graphit ist die deutlich höhere spezifische Kapazität von 3579 mAh/g [30], womit trotz des relativ hohen Potentials eine höhere spezifische Energiedichte der Vollzelle erreicht werden kann. Deshalb gilt dieses Aktivmaterial als das der nächsten Generation [31].

Die höchste spezifische Energiedichte wird mit Lithium-Metall als Anodenmaterial erreicht. Die spezifische Kapazität von 3860 mAh/g [25] ist höher als die von Silicium und das Potential ist mit 0V geg. Li/Li⁺ niedriger als das von Graphit. Bei der Lithium-Metall-Anode handelt es sich um eine *Metallelektrode*. Da sich diese Elektrode bei der Delithiierung auflöst und bei der Lithiierung neues Lithium metallisch abscheidet, geht mit der Zyklisierung dieser Elektrode ebenfalls eine starke Volumenausdehnung einher. Analog zur Silicium-Elektrode führt das zu mechanischer Beanspruchung der Zelle und daher zu Alterung. Die oftmals nadelartige, dendritische Abscheidung von Lithium führt zu einem weiteren wesentlichen Alterungsmechanismus dieser Elektrode. Wenn die Dendriten den Separator durchdringen, führt dies zum internen Kurzschluss und kann zum Totalversagen der Zelle führen. Dementsprechend ist die Zyklenstabilität geringer als die der Silicium-Anode. Trotzdem ist diese Elektrode aufgrund der herausragenden Energiedichte äußerst vielversprechend, weswegen sie als

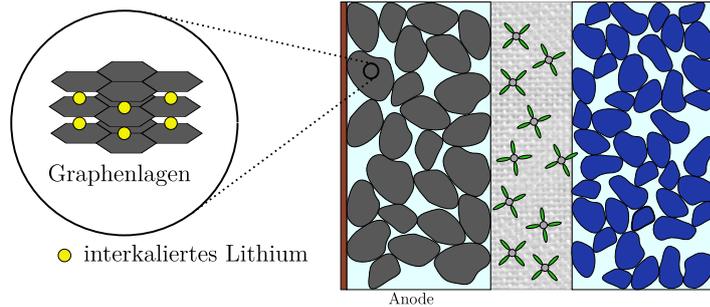


Abbildung 2.3: Veranschaulichung der hexagonalen Kristallstruktur von Graphit mit den Graphenschichten und der Interkalation von Lithium.

Tabelle 2.1: Graphitische Interkalationsstufen in Abhängigkeit des Lithierungsgrades x [32; 33].

Interkalationsstufe	1L	4L	3L	2L	2	1
x	0,04	0,167	0,22	0,33	0,5	1

das Aktivmaterial der übernächsten Generation gilt [31].

Beim aktuellen Stand der Technik zeigt die Graphit-Elektrode den besten Kompromiss aus spezifischer Kapazität, Potential und Zyklenstabilität. Außerdem sind die Kosten relativ gering und das Vorkommen abundant, daher wird dieses Aktivmaterial standardmäßig genutzt [29].

Die Interkalation von Li^+ -Ionen in das Aktivmaterial erfolgt gemäß der Reaktionsgleichung



in die schichtartige Graphen-Struktur des Materials. Die Graphenlagen werden während der Lithierung nicht gleichmäßig, sondern in periodischen Abständen befüllt, wie in Abbildung 2.4 dargestellt. Bei einem Lithierungsgrad, engl. *degree of lithiation* (DOL), von 50 % ($x = 0,5$) liegt die Interkalationsstufe 2 vor, was der Summenformel LiC_{12} entspricht. In diesem Zustand ist jede zweite Schicht befüllt. Die Interkalationsstufe wird auch als *Stage* bezeichnet und der Prozess der periodischen Befüllung von Graphenlagen *staging*. Die Ursachen für das *staging*-Verhalten sind gemäß Winter et al. [26]:

- Die Zunahme des Gitterabstands der Graphenschicht bei einer Lithierung und die Tatsache, dass es aufgrund der wirkenden Van-der-Waals-Kräfte einer Energie bedarf, um diesen Abstand auszuweiten.
- Abstoßende Wechselwirkungen der Li-Spezies im Gitter, was dazu führt, dass eine geordnete Einlagerung energetisch günstiger ist als eine zufällige.

In der vollständig lithiierten Graphit-Elektrode liegt die Interkalationsstufe 1 vor, was der Summenformel LiC_6 entspricht. Eine Zusammenfassung der Interkalationsstufen und den dort vorliegenden Lithierungsgraden ist Tabelle 2.1 zu entnehmen. Die Zahl gibt an, wie viele Graphenlagen sich zwischen den lithiierten Schichten befinden. Der Buchstabe „L“ bedeutet, dass das Lithium in der Schicht ungeordnet vorliegt. Zwischen den diskreten Interkalationsstufen liegen jeweils zwei koexistierende Phasen vor, welche charakteristische Potentialplateaus hervorrufen.

Wird das Anodenmaterial über den Lithierungsgrad von 100 % hinaus lithiiert, scheidet sich das Lithium metallisch auf der Oberfläche der Graphit-Partikel ab. Da es sich hierbei um einen Alterungsmechanismus handelt, der zu einem beschleunigten Kapazitätsverlust führt, gibt es zwei konstruktive Maßnahmen, um die sogenannte Lithium-Metallabscheidung zu verhindern. Zum einen wird die Anode

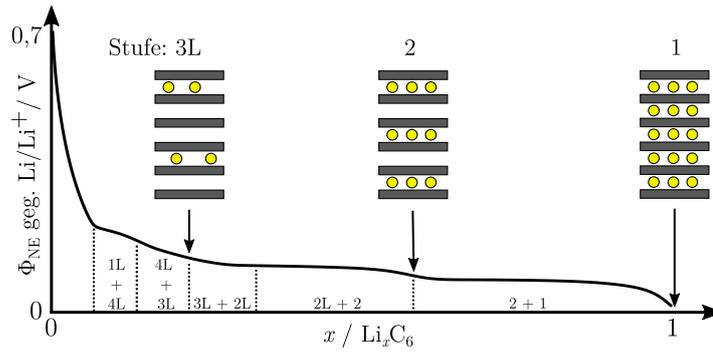


Abbildung 2.4: Potentialverlauf der Anode mit Darstellung ausgewählter Interkalationsstufen gemäß dem Rüdorff-Hofmann Modell [35] und charakteristischen Potentialplateaus aufgrund koexistierender Phasen.

in der Vollzelle überdimensioniert. Hierbei wird die Flächenbelastung der Anode, was der verfügbaren Kapazität pro Fläche entspricht, größer ausgelegt als die der Kathode. Daraus resultiert, dass die Anode in der Vollzelle nicht vollständig lithiiert wird. Dieser Puffer wird als *Überdimensionierung* bezeichnet und reduziert das Risiko einer Überladung der Anode erheblich. Zum anderen wird die Anodenfolie etwas größer als die Kathodenfolie dimensioniert und ein sogenannter *Überhang* ausgelegt [34]. Hiermit soll verhindert werden, dass aufgrund von Ungenauigkeiten in der Produktion der Vollzelle die Kathodenfolie über die Anodenfolie hinausragt. In diesem Fall käme es beim Laden der Zelle zu sehr hohen Stromdichten an dieser Stelle, wodurch das Risiko einer lokalen LM gesteigert würde.

Solid Electrolyte Interphase

Das Anodenpotential von Graphit zwischen 50–200 mV geg. Li/Li^+ liegt unterhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters des Elektrolyten. Daher reagiert der Elektrolyt an der Oberfläche der Elektrode mit den Li^+ -Ionen zu einer Passivierungsschicht, der sogenannten Solid Electrolyte Interphase (SEI) [25; 28; 36]. Bei dieser parasitären Reaktion geht zyklisierbares Lithium irreversibel verloren, was zu einem Kapazitätsverlust der Batterie führt. Darüber hinaus stellt es für den ionischen Transportweg einen Widerstand dar, weil Li^+ -Ionen die Passivierungsschicht passieren müssen.

Die SEI bildet sich insbesondere bei der ersten Ladung der Zelle, wenn Li^+ -Ionen erstmalig von der Kathode zur Anode transportiert werden. Dieser Prozess der initialen Zyklisierung mit dem Ziel, die Passivierungsschicht kontrolliert zu erzeugen, wird als *Formierung* bezeichnet. Die äußerst geringe elektrische Leitfähigkeit der SEI verhindert weitgehend, dass weitere Li^+ -Ionen an der Oberfläche der SEI reduziert werden. Da die Leitfähigkeit jedoch nicht null ist, wird die Reaktion nicht gänzlich verhindert. Außerdem führen mechanische Belastungen durch Volumenausdehnung des Aktivmaterials zu Rissen in der SEI, wodurch sich erneut ein direkter Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektrodenoberfläche einstellt [36]. Aus diesen Gründen wächst die SEI mit der Zeit kontinuierlich weiter, das Wachstum verlangsamt sich aber stetig, sodass die Schicht das Aktivmaterial und den Elektrolyt vor weiteren Reaktionen schützt. In kommerziellen Zellen werden dem Elektrolyt Additive beigemischt, welche die Eigenschaften der SEI verbessern und somit Lebensdauer, Leistungsfähigkeit und Sicherheit der LIB maßgeblich erhöhen [28; 36].

2.1.2 Kathode

An der positiven Elektrode werden Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen in vielfältiger Weise verwendet. Die erste Gruppe bilden die Schichtoxide, die in Variationen von LiMO_2 mit $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}$ eingesetzt werden können [28]. Bei dieser Materialklasse ist der Kristall schichtartig angeordnet und das Lithium kann sich auf einer zweidimensionalen Ebene innerhalb der Schichten bewegen. Die kommerziell erfolgreichste Verbindung ist Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC) mit der Summenformel $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$ mit x als Grad der Delithiierung. Dieses Aktivmaterial weist ein relativ hohes Potential von durchschnittlich 3,9 V [25] auf, was im Fall der Kathode im Gegensatz zur Anode von Vorteil ist, da sich die Zellspannung bei hohen Kathodenpotentialen gemäß Gleichung (2.1) erhöht. In Abbildung 2.5 ist die Potentialkurve in Abhängigkeit des technisch nutzbaren Lithierungsgrades dargestellt. Die theoretische spezifische Kapazität beträgt 274 mAh/g [28]. Aus Gründen der Strukturstabilität kann das Lithium nicht vollständig deinterkaliert werden, sodass sich in der Praxis eine spezifische Kapazität von ca. 150 mAh/g ergibt [25; 28; 37]. Die Mischung der genannten Metalle bietet bei diesem Aktivmaterial einen guten Kompromiss aus Hochstromfähigkeit (Kobalt), Kapazität (Nickel) sowie Sicherheit und Stabilität (Mangan) [28; 37]. Die Bestrebung in der Forschung ist es, den Anteil von Kobalt und Mangan zu reduzieren und den Nickelanteil zu erhöhen, um Kosten zu senken und die Kapazität zu steigern. Die zweite Gruppe bilden Phosphate der Zusammensetzung LiMPO_4 mit $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$. Hier ist Lithiumeisenphosphat (LFP), mit der Summenformel LiFePO_4 , die etablierteste Verbindung. Es kristallisiert in einer Olivin-Struktur, bei der sich die Bewegungsfreiheit des Lithiums auf eindimensionale, tunnelartige Pfade beschränkt. Die wesentlichen Vorteile dieses Aktivmaterials sind geringe Kosten, hohe thermische Stabilität, hohe Sicherheit und geringe Alterung. Mit einem mittleren Potential von 3,45 V [25] und einer spezifischen Kapazität von 160 mAh/g, weist es eine relativ geringe Energiedichte auf, was ein wesentlicher Nachteil dieses Materialtyps ist. Darüber hinaus ist die elektrische und ionische Leitfähigkeit gering, letztere aufgrund der lediglich eindimensionalen Bewegungsrichtung von Lithium im Aktivmaterial. Der Schwerpunkt der Forschung liegt in der Verbesserung der elektrischen und ionischen Leitfähigkeit. Zwei mögliche Ansätze sind die Partikel mit Kohlenstoff zu beschichten, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen oder die Partikel zu verkleinern, um Diffusionswege im Aktivmaterial zu verkürzen [28; 29]. Charakteristisch für LFP ist die flache Potentialkurve über einen weiten DOL-Bereich, wie in Abbildung 2.5 dargestellt.

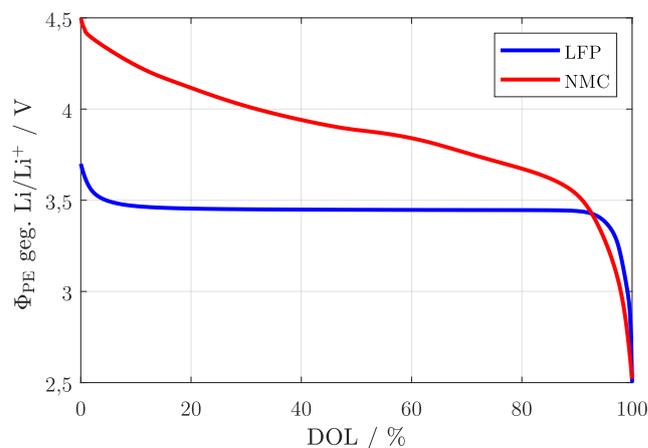


Abbildung 2.5: Potentialverlauf von zwei gängigen Kathodenmaterialien in Abhängigkeit des Lithierungsgrades.

2.1.3 Elektrolyt

Der Elektrolyt stellt den Transport ionischer Ladungsträger sicher und ist deshalb von zentraler Bedeutung. Er besteht aus drei Materialklassen, i) dem Lösungsmittel, ii) dem Leitsalz und iii) den Additiven. Das Lösungsmittel darf kein Wasser enthalten, da sich dieses in dem vorliegenden Potentialbereich zersetzen würde und Wasserstoff entstünde [28]. Daher werden Mischungen aus organischen Lösungsmitteln verwendet, unter anderem Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC). Diese Carbonate weisen unterschiedliche Eigenschaften auf. Durch die Vermischung kann das Verhalten des Lösungsmittels an folgende Anforderungen angepasst werden [28]:

- Es sollte Lithium-Salze in hohen Konzentrationen lösen können.
- Es sollte eine hohe Viskosität aufweisen, um eine möglichst hohe ionische Leitfähigkeit zu gewährleisten.
- Es sollte eine ausreichend hohe elektrochemische Stabilität aufweisen, damit es möglichst wenig mit den Zellkomponenten reagiert.
- Es sollte über einen möglichst weiten Temperaturbereich in flüssiger Phase vorliegen und eine niedrige Schmelz- und hohe Siedetemperatur aufweisen.
- Außerdem sollte das Lösungsmittel möglichst sicher und günstig sein.

Oft wird eine Mischung aus EC und DMC im Verhältnis 1:1 umgesetzt.

Das Leitsalz stellt die zweite notwendige Materialklasse des Elektrolyten dar. Dessen Hauptaufgabe ist es, Li^+ -Ionen bereitzustellen, um die ionische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Mögliche Salze sind Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), Lithium bis-trifluoromethansulfonimid (LiTFSI) oder Lithiumbisoxalatoborat (LiBOB). Hauptsächlich wird LiPF_6 verwendet [25]. Die Leitfähigkeit κ ist stark von der Konzentration c_1 und der Temperatur abhängig [38]. Bei Umgebungstemperatur liegt das Optimum der Konzentration bei ca. $0,9 \text{ mol/L}$, wie Abbildung 2.6 zeigt. Außerdem wird deutlich, dass sich die Leitfähigkeit mit ansteigender Temperatur erhöht.

Die Additive sind die dritte Materialklasse der Elektrolyte. Diese werden nur in geringem Maße hinzugefügt und können verschiedenen Zwecken dienen. Zum Beispiel wird dem Elektrolyt Vinylidencarbonat

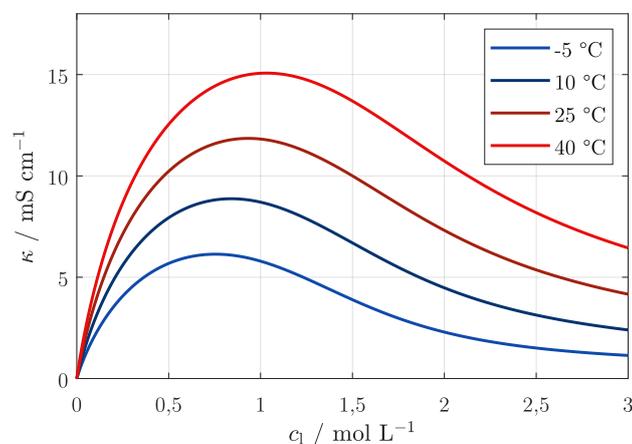


Abbildung 2.6: Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von Temperatur und Konzentration des Leitsalzes für EC:DMC (1:1). Daten aus [38].

(VC) beigemischt, um die Qualität der bei der Formierung entstehenden SEI zu verbessern [39]. Des Weiteren kommen Additive zum Einsatz, die den Flammpunkt erhöhen und somit die Sicherheit des Systems verbessern [25].

Neben dem hier vorgestellten Flüssigelektrolyt können ebenso Gel-Elektrolyte, Polymerelektrolyte und Festkörperelektrolyte verwendet werden. In der aktuellen Forschung liegt insbesondere die Weiterentwicklung von Festkörperelektrolyten im Fokus, die eine deutlich geringere ionische Leitfähigkeit aufweisen, dafür mehr Sicherheit versprechen.

2.1.4 Separator und Stromableiter

Der poröse Separator ist mit dem Elektrolyt befüllt und benetzt und befindet sich zwischen den Elektroden. Er muss in erster Linie als elektrischer Isolator fungieren, einen internen Kurzschluss verhindern und gleichzeitig eine ionische Leitfähigkeit bereitstellen. Um den internen Kurzschluss zu vermeiden, ist mechanische Stabilität erforderlich, damit der Separator aufgrund der Ausdehnung der Elektroden oder des Dendritenwachstums nicht aufreißt. Damit diese Funktion langfristig gewährleistet werden kann, ist außerdem chemische Stabilität erforderlich. Der Separator muss porös und so dünn wie möglich sein, damit die ionische Leitfähigkeit möglichst hoch ist, aber dick genug, um die Schutzwirkung aufrechtzuerhalten. Gängig sind Dicken von ca. 25 μm und eine Porosität von ca. 40 % [25; 28]. Entscheidend ist außerdem eine gleichmäßige Porosität, damit keine inhomogenen Stromdichten auftreten, die wiederum zu beschleunigter Alterung führen [25; 28]. Die Porengröße muss mit $< 1 \mu\text{m}$ relativ gering sein, damit i) die Partikel der Elektroden nicht in die Struktur gelangen und diese verstopfen und ii) eventuell entstehende Dendriten den Separator nicht penetrieren [28]. Des Weiteren ist thermische und elektrochemische Stabilität gefordert, damit ein Betrieb bis zu 70 $^{\circ}\text{C}$ gewährleistet werden kann und sich der Separator nicht zersetzt [25]. Als Materialien kommen meistens Polyethylen oder Polypropylen zum Einsatz.

Die Stromableiter, oder auch Kollektoren genannt, sind metallische Folien, auf denen das Aktivmaterial aufgebracht ist. Sie haben die Aufgabe, die Elektronen von den Elektroden zum externen Stromkreis zu transportieren, deshalb müssen sie eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Gleichzeitig sollen sie möglichst dünn sein, damit die Masse und das Volumen der Batterie möglichst gering bleibt. Für Batterieanwendungen, bei denen möglichst viel Energie gespeichert werden soll, werden die Ableiter mit 6–8 μm relativ dünn ausgelegt. Für Anwendungen, bei denen viel Leistung gefordert wird, werden die Ableiter mit 8–10 μm dicker ausgelegt, um den elektrischen Widerstand zu reduzieren [25]. Außerdem müssen die Metallfolien eine ausreichend hohe elektrochemische Stabilität aufweisen und an die Elektroden und deren Potentialbereich angepasst werden. An der Kathode wird Aluminium verwendet, weil es eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist, verhältnismäßig günstig ist und eine geringe Dichte hat. An der Anode kann kein Aluminium verwendet werden, weil es unterhalb von 1 V mit Lithium zu LiAl reagiert. Daher wird für die Mehrzahl der Anoden Kupfer als Ableitermaterial verwendet.

2.2 Grundlegende Definitionen

Konventionelle Ladeverfahren

Um LIB zu laden oder zu entladen, wird gewöhnlich zunächst mit Konstantstrom, engl. *constant current* (CC)-Verfahren bis zur entsprechenden Spannungsgrenze ge- bzw. entladen und dann mit Konstantspannung, engl. *constant voltage* (CV)-Verfahren fortgesetzt. Hierbei handelt es sich per Definition um das Konstantstrom - Konstantspannung, engl. *constant current constant voltage* (CCCV)-Ladeverfahren.

Nennkapazität

Die Nennkapazität einer Batterie entspricht der Ladungsmenge, die innerhalb der Spannungsgrenzen bei Nennstrom I_N und 25 °C minimal entnommen werden kann und ist im Datenblatt der Batterie aufgeführt. Der Nennstrom I_N wird wiederum vom Hersteller definiert.

Kapazität

In dieser Arbeit ist die Kapazität definiert als die zuletzt gemessene Kapazität C_{mess} der Batterie bei Nennstrom I_N und bei 25 °C. Diese kann entsprechend des Alterungszustands der Batterie von der Nennkapazität abweichen. Das Prozedere der Messung wird in Kapitel 4.2.1 beschrieben.

C-Rate

Die Stromrate (C-Rate) ist als das Verhältnis von Strom I und Kapazität C_{mess} definiert:

$$\text{C-Rate} = \frac{I}{C_{\text{mess}}}. \quad (2.4)$$

Sie gibt an, in welcher Zeit die komplette Kapazität der Zelle ge- bzw. entladen wird und hat dementsprechend die Einheit h^{-1} . Bei 1C wird die Zelle innerhalb einer Stunde einmal entladen, bei 2C doppelt so schnell und dementsprechend innerhalb einer halben Stunde.

Ladezustand

Der Ladezustand, engl. *state of charge* (SOC),

$$\text{SOC} = \frac{Q}{C_{\text{mess}}} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

entspricht dem Verhältnis der in der Vollzelle enthaltenen Ladungsmenge Q zu der Kapazität C_{mess} . Gemäß der Definition von C_{mess} wird der SOC in dieser Arbeit auf die zuletzt gemessene Kapazität C_{mess} bezogen.

Lithiierungsgrad

Der DOL ist der Lithiierungsgrad, engl. *degree of lithiation*, und das Pendant zum SOC auf Halbzellebene. Er berechnet sich folgendermaßen

$$\text{DOL} = \frac{Q_{\text{HZ}}}{Q_{\text{HZ,max}}} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

aus der in der Elektrode befindlichen Ladungsmenge Q_{HZ} bezogen auf die maximale Ladungsmenge $Q_{\text{HZ,max}}$, die in der Halbzelle in dem technisch nutzbaren Spannungsbereich gespeichert werden kann.

Alterungszustand

Der Alterungszustand, engl. *state of health* (SOH), wird in dieser Arbeit definiert als Verhältnis der

zuletzt gemessenen Kapazität C_{mess} zu der initial gemessenen Kapazität C_{ini} :

$$\text{SOH} = \frac{C_{\text{mess}}}{C_{\text{ini}}} \cdot 100\%. \quad (2.7)$$

2.3 Thermodynamik von Lithium-Ionen-Batterien

Mit der Thermodynamik werden Systeme im Gleichgewicht beschrieben. Für galvanische Zellen ist dies der Fall, wenn kein Strom anliegt und keine Ausgleichsprozesse mehr stattfinden. In diesem Zustand gibt die Zelle die Gleichgewichtsspannung

$$U^0 = -\frac{\Delta G}{Q} \quad (2.8)$$

ab, welche sich aus der Gibbs'schen freien Enthalpie ΔG und der umgesetzten Ladungsmenge Q ergibt. ΔG beschreibt, wie viel der chemisch gespeicherten Energie maximal in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Die Gibbs'sche freie Enthalpie ist negativ, wenn die Reaktion exergonisch ist und dementsprechend freiwillig abläuft, was für die gewünschten Reaktionen in einer galvanischen Zelle der Fall ist [24]. Daher wird ein zusätzliches negatives Vorzeichen benötigt, damit die Spannung positiv ist. Die umgesetzte Ladungsmenge Q ist gemäß der Faraday-Gleichung

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad (2.9)$$

abhängig von der Stoffmenge n , der Anzahl pro Reaktion ausgetauschter Elektronen z und der Faraday-Konstante F . Mit der Faraday-Gleichung (2.9) wird Gleichung (2.8) umgeformt zu:

$$U^0 = -\frac{\Delta G}{n \cdot z \cdot F}. \quad (2.10)$$

Die Gibbs'sche freie Enthalpie

$$\Delta G = \Delta G_{\text{S}} + R_{\text{G}} \cdot T \cdot \ln \frac{\sum a_{\text{Ox}}}{\sum a_{\text{Red}}} \quad (2.11)$$

leitet sich ab von der Gibbs'schen freien Enthalpie bei Standardbedingungen ΔG_{S} , der allgemeinen Gaskonstante R_{G} , der Temperatur T und der Aktivität der an der Redoxreaktion beteiligten Spezies a_{Ox} und a_{Red} . Die Aktivität a entspricht in reinen Stoffen 1, in flüssigen Lösungen der wirksamen Konzentration der Spezies $c_{1,i}$ und in idealen Gasen dem Partialdruck der Spezies p_i [24]. Wird nun die Gleichung (2.11) für ΔG in Gleichung (2.10) eingesetzt, resultiert daraus die Nernst-Gleichung

$$U^0 = U_{\text{S}}^0 + \frac{R_{\text{G}} \cdot T}{n \cdot z \cdot F} \cdot \ln \frac{\sum a_{\text{Ox}}}{\sum a_{\text{Red}}} \quad (2.12)$$

mit deren Hilfe die Gleichgewichtsspannung anhand der Aktivität der oxidierenden und reduzierenden Spezies berechnet werden kann. U_{S}^0 entspricht der Gleichgewichtsspannung bei Standardbedingungen, d.h. alle Reaktanden liegen mit einer Konzentration von 1 mol/l vor. Für den Fall der Elektroden in einer Batterie ändert sich demnach die Gleichgewichtsspannung mit der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Spezies. Daraus resultiert, dass die Gleichgewichtsspannung der Batterie vom Lithierungsgrad der Elektroden und somit vom Ladezustand abhängt. Die Gleichgewichtsspannung ist in der Batterie nicht messbar, da aufgrund von Selbstentladung kontinuierlich Ströme fließen und sich

das System folglich nie im Gleichgewicht befindet. Daher ist die Verwendung der Ruhespannung, engl. *open circuit voltage* (OCV), gebräuchlicher. Diese entspricht näherungsweise der Gleichgewichtsspannung und berechnet sich

$$U^0 \approx U_{OCV} = \Phi_{PE,OCV} - \Phi_{NE,OCV} \quad (2.13)$$

aus dem Ruhepotential, engl. *open circuit potential* (OCP), der negativen $\Phi_{PE,OCV}$ und dem OCP der positiven Elektrode $\Phi_{NE,OCV}$ [40].

2.4 Transportprozesse und Überspannungen

Bisher wurde die Batterie im Ruhezustand beschrieben, bei der die Klemmenspannung U der Batterie der Leerlaufspannung U_{OCV} entspricht. Werden Ströme I aufgebracht, kommt es gemäß Abbildung 2.7 aufgrund von Innenwiderständen R_i der Zelle zu Überspannungen η_i . Die Klemmenspannung der Batterie ergibt sich in diesem Zustand folgendermaßen:

$$U = U_{OCV} + \sum_i \eta_i = U_{OCV} + \sum_i R_i \cdot I. \quad (2.14)$$

Im Ladefall hat der Strom ein positives Vorzeichen, sodass sich U erhöht, im Entladefall ist es umgekehrt. Ursache für die Überspannungen sind diverse, im Folgenden beschriebene Transportprozesse. Die Widerstände der elektrischen und ionischen Transportprozesse sind nicht konstant, sondern abhängig von der Temperatur, dem Strom, dem SOC und dem SOH der Batterie.

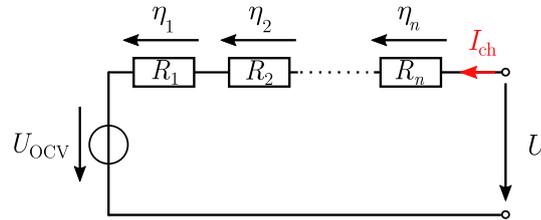


Abbildung 2.7: Einfaches Ersatzschaltbild einer LIB.

Über das Aktivmaterial und den Ableiter erfolgt der Elektronentransport. Beide Komponenten weisen einen elektrischen Widerstand auf, sodass es beim Stromfluss zu einer instantan auftretenden Ohm'schen Überspannung kommt. Im Vergleich zu den anderen Transportprozessen ist die hierdurch auftretende Überspannung relativ gering.

2.4.1 Ladungsdurchtritt an der Doppelschicht

Der Ladungsdurchtritt beschreibt den Fluss elektrischer Ladung über die Grenzschicht Elektrode | Elektrolyt. Zum Beispiel, dass ionische Ladungsträger im Elektrolyt mit Elektronen in der Elektrode reduzieren, und für den Fall einer Insertionselektrode interkalieren. Die resultierende Stromdichte j_{LD} ist gemäß der Butler-Volmer-Gleichung

$$j_{LD} = j_0 \cdot \left(\exp \left\{ \frac{\alpha_{Ox} \cdot z \cdot F}{R_G \cdot T} \cdot \eta_{LD} \right\} - \exp \left\{ -\frac{\alpha_{Red} \cdot z \cdot F}{R_G \cdot T} \cdot \eta_{LD} \right\} \right) \quad (2.15)$$

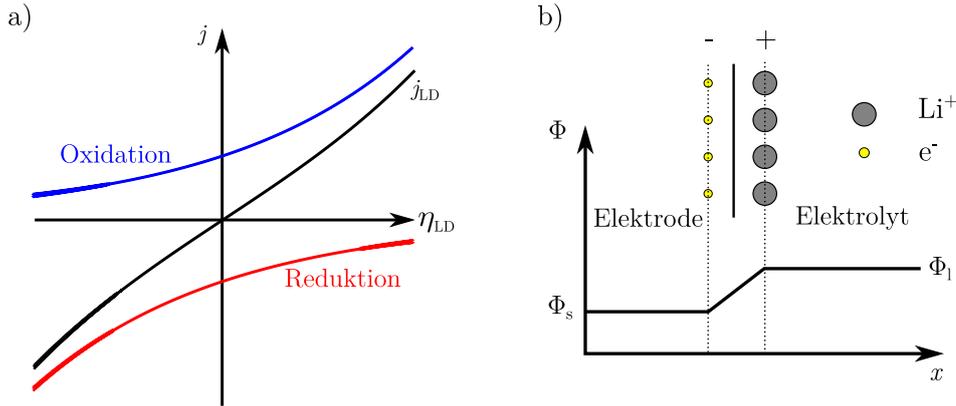


Abbildung 2.8: Stromdichte der Oxidation, der Reduktion und der Gesamtreaktion in Abhängigkeit der Überspannung η_{LD} in a). Anordnung der Ladungsträger an der Grenzschicht Elektrode | Elektrolyt zur elektrochemischen Doppelschicht nach Helmholtz in b).

abhängig von der Austauschstromdichte j_0 , den Ladungsdurchtrittskoeffizienten für Oxidation und Reduktion α_{Ox} und α_{Red} und der Ladungsdurchtrittsüberspannung η_{LD} . Die Ladungsdurchtrittskoeffizienten beschreiben die Symmetrie von Oxidations- und Reduktionsreaktion, bzw. Hin- und Rückreaktion. Im Allgemeinen treten an Elektroden stets beide Reaktionen auf. Die effektive Stromdichte entspricht der Summe von Oxidation und Reduktion, wie in Abbildung 2.8 a) dargestellt ist. Selbst wenn keine Überspannung anliegt und $j_{LD} = 0$ ist, treten Hin- und Rückreaktionen auf, welche sich jedoch neutralisieren. Dieser Zustand wird in der Kinetik als *dynamisches Gleichgewicht* bezeichnet. Die Austauschstromdichte berechnet sich wie folgt:

$$j_0 = F \cdot k_{Ox}^{\alpha_{Ox}} \cdot k_{Red}^{\alpha_{Red}} \cdot c_{s,O}^{\alpha_{Ox}} \cdot c_1^{\alpha_{Ox}} \cdot (c_{s,max} - c_{s,O})^{\alpha_{Red}}. \quad (2.16)$$

Hier beschreiben k_{Ox} und k_{Red} die Reaktionsraten von Oxidation und Reduktion, $c_{s,O}$ die Konzentration an der Oberfläche des Feststoffes und $c_{s,max}$ die maximal mögliche Konzentration im Feststoff. Anhand dieser Gleichung wird der Zusammenhang zwischen der Austauschstromdichte und den Konzentrationen in flüssiger und fester Phase deutlich. Je höher die Konzentration an der Oberfläche des Feststoffes, desto geringer ist die Anzahl vakanter Stellen und desto geringer werden j_0 und j_{LD} .

Neben dem Ladungsdurchtritt tritt an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt ein weiterer Effekt auf, es bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht. Es gibt zahlreiche Modelle, mit denen die Anordnung der Li^+ -Ionen vor der Grenzschicht beschrieben werden. In diesem Beispiel ist das einfache Helmholtzmodell angeführt. Positive und negative Ladungsträger stehen sich gemäß Abbildung 2.8 b) sehr dicht gegenüber, in einem Abstand von etwa dem halben Durchmesser der Solvathülle [41], was physikalisch einem Kondensator entspricht. Die Doppelschicht liegt an der gesamten Oberfläche der Elektrode vor, die aufgrund ihrer hochporösen Struktur extrem groß ist. Der geringe Abstand der Ladungsträger und die große Oberfläche führen zu einer äußerst hohen Kapazität. Dieser Effekt führt nicht zu einer höheren Überspannung durch den Ladungsdurchtritt, aber er beeinflusst die Dynamik entscheidend. Da die Kapazität physikalisch parallel zum Widerstand des Ladungsdurchtritts vorliegt, resultiert daraus im elektrotechnischen Sinne ein RC-Glied und dementsprechend ein PT1-Verhalten. Überspannungen steigen demnach exponentiell an und nähern sich asymptotisch einem Endwert entsprechend des angelegten Stroms und dem Widerstand. Die Zeitkonstante für den Ladungsdurchtritt liegt im Millisekunden- bis Sekundenbereich [25; 41; 42].

2.4.2 Stofftransport im Elektrolyt

Im Elektrolyt treten drei Transportmechanismen auf: i) Konvektion, ii) Migration und iii) Diffusion. Der Einfluss der Konvektion ist äußerst gering, deswegen kann dieser Mechanismus vernachlässigt werden. Somit setzt sich die Flussdichte N einer Spezies i geladener Teilchen

$$N_i = N_{\text{Mig},i} + N_{\text{Diff},i} \quad (2.17)$$

aus der Migration N_{Mig} und der Diffusion N_{Diff} zusammen. Bei der Migration ist die treibende Kraft der Teilchenbewegung ein Potentialgradient im Elektrolyt. Da es sich um geladene Teilchen handelt, erfahren diese aufgrund ihrer Ladung eine Kraft im elektrischen Feld. Neben dem Gradienten des Potentials über die Weglänge x ist die Flussdichte der Migration

$$N_{\text{Mig},i} = -c_{1,i} \cdot u_i \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} = -\kappa_{1,i} \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} \quad (2.18)$$

von der Konzentration c_1 und der Beweglichkeit u , bzw. von der ionischen Leitfähigkeit κ_1 der Spezies i abhängig.

Bei der Diffusion stellt ein Konzentrationsgradient die treibende Kraft der Teilchenbewegung dar. Gemäß dem ersten Fick'schen Gesetz

$$N_{\text{Diff},i} = -D_{1,i} \frac{\partial c_{1,i}}{\partial x} \quad (2.19)$$

ist die diffusionsbedingte Flussdichte proportional zur Diffusionskonstante D_1 und dem Konzentrationsgradienten der Spezies i . Wird die Flussdichte mit der Faraday-Konstante F und der Anzahl ausgetauschter Elektronen z multipliziert, ergibt sich die Stromdichte:

$$j_i = F \sum_i z_i \cdot N_i = -z_i \cdot F \left(\kappa_{1,i} \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} + D_{1,i} \frac{\partial c_{1,i}}{\partial x} \right). \quad (2.20)$$

Bei dieser Form der Nernst-Planck-Gleichung wird der Einfluss des Potential- und Konzentrationsgradienten auf die Stromdichte deutlich. Umgekehrt bedeutet dies, dass sich bei einem von außen aufgeprägtem Strom ein Konzentrations- und Potentialgradient einstellt und eine Überspannung erzeugt. Wird der Strom unterbrochen, ist die Überspannung jedoch nicht gleich null. Grund dafür ist der Ausgleichsprozess des Konzentrationsgradienten durch Diffusion. Dieser Prozess wird mit dem zweiten Fick'schen Gesetz beschrieben

$$\frac{\partial c_{1,i}}{\partial t} = D_{1,i} \frac{\partial^2 c_{1,i}}{\partial x^2} \quad (2.21)$$

und zeigt die Abhängigkeit der Konzentration von der Zeit. Diese Gesetzmäßigkeit führt zu einem exponentiellen Abklingverhalten der Konzentrationsunterschiede und der Überspannung.

2.4.3 Stofftransport im Feststoff

Im Gegensatz zum Elektrolyt ist im Feststoff des Aktivmaterials die Diffusion der einzige Mechanismus der Teilchenbewegung. Analog zum Elektrolyt wird der Diffusionsprozess mit dem ersten und zweiten Fick'schen Gesetz beschrieben

$$N_{\text{Diff},i} = -D_{s,i} \frac{\partial c_{s,i}}{\partial x} \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial c_{s,i}}{\partial t} = D_{s,i} \frac{\partial^2 c_{s,i}}{\partial x^2} \quad (2.23)$$

mit der Diffusionskonstante D_s und der Konzentration c_s der Spezies i im Feststoff. Hier ist die Diffusionskonstante weitaus geringer als im Elektrolyt, deswegen dauert es nach einem Strompuls länger, bis sich der Konzentrationsgradient ausgeglichen hat. In Abbildung 2.9 a) ist der Konzentrationsgradient von Lithium über den Radius eines Graphit-Partikels für zwei Fälle schematisch dargestellt.

Der erste Fall zeigt den Konzentrationsverlauf direkt nach einem Ladepuls, bei dem das Graphit lithiiert wird. Bei der Interkalation werden die vakanten Stellen an der Oberfläche des Graphit-Partikels gefüllt. Der entstehende Konzentrationsgradient führt dazu, dass das Lithium ins Partikelinnere diffundiert. Insbesondere beim Schnellladen ist die Diffusion langsamer als der Ladungsdurchtritt, sodass sich der radiale Konzentrationsgradient im Partikel verstärkt. Abbildung 2.9 a) zeigt den Verlauf der Konzentration direkt nach Abschluss eines Ladevorgangs $c_{s,\text{ch}}(r)$. Das Potential des Graphitpartikels ist lediglich von der Konzentration an der Oberfläche abhängig, sodass zu diesem Zeitpunkt ein niedriges Potential $\Phi_{\text{NE, ch}}$ vorliegt, wie in Abbildung 2.9 b) dargestellt ist.

Im zweiten Fall wurde die Batterie für eine ausreichend lange Zeit relaxiert, sodass sich die Konzentration im Partikel nach der Relaxation $c_{s,\text{Rel}}(r)$ equilibriert hat. Dementsprechend stellt sich gemäß Abbildung 2.9 b) ein höheres Potential $\Phi_{\text{NE, Rel}}$ ein, was zu einer geringeren Zellspannung führt. Die Potentialdifferenz zwischen $\Phi_{\text{NE, ch}}$ und $\Phi_{\text{NE, Rel}}$ entspricht der Diffusionsüberspannung im Feststoff der Anode $\eta_{\text{Diff, NE}}$. Diese klingt abhängig vom Potentialverlauf des Aktivmaterials und der Diffusion näherungsweise exponentiell ab.

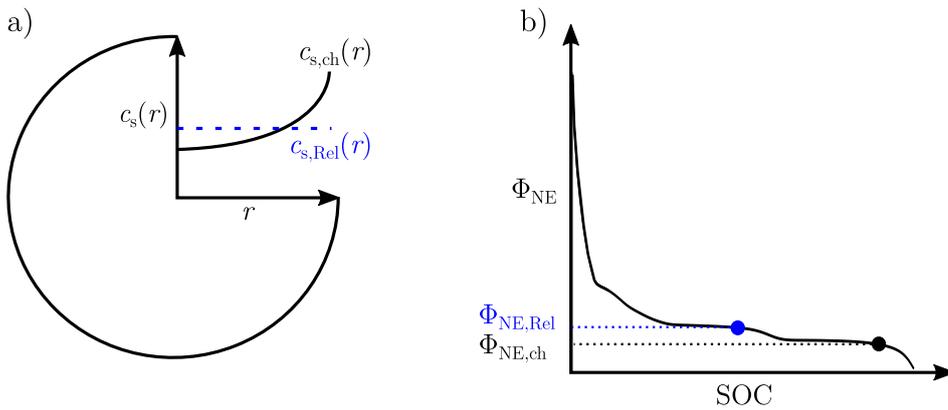


Abbildung 2.9: Konzentration der Lithium-Spezies über den Radius des Graphit-Partikels direkt nach dem Ladevorgang (ch) und nach vollständiger Relaxation (Rel) in a). Potential der negativen Elektrode direkt nach dem Ladevorgang und nach vollständiger Equilibrierung in b).

2.4.4 Temperaturabhängigkeit von Transportprozessen

Die Dynamik der vorgestellten Transportprozesse hängt entscheidend von der Temperatur ab. Der Elektronentransport in den Stromsammlern verschlechtert sich mit steigender Temperatur, weil die Gitterschwingungen des Leiters ansteigen und Wechselwirkungen der Elektronen mit den Atomrümpfen wahrscheinlicher werden. Alle anderen Prozesse laufen bei höheren Temperaturen schneller und mit weniger Verlusten ab. Der exponentielle Zusammenhang zwischen Transportrate k und Temperatur T wird mit der Arrhenius-Gleichung

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right), \quad (2.24)$$

unter Berücksichtigung des Präexponentialfaktors k_0 , der Boltzmann-Konstante k_B und der Aktivierungsenergie E_A beschrieben. Letztere beschreibt eine Energiebarriere, die für den Transportprozess überwunden werden muss. Analog zur Transportrate kann die Funktion der Leitfähigkeit

$$\sigma_i = \sigma_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.25)$$

oder des Widerstands

$$R_i = R_{i,0} \cdot \exp\left(\frac{E_{A,i}}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.26)$$

eines Prozesses i über die Temperatur dargestellt werden. Dementsprechend erhöht sich die vom Transportprozess i hervorgerufene Überspannung exponentiell mit sinkender Temperatur.

2.5 Degradation von Lithium-Ionen-Batterien

Die Alterung von LIB ist unumgänglich, weil fortwährend irreversible Nebenreaktionen in der Zelle ablaufen. Es wird zwischen kalendarischer und zyklischer Alterung unterschieden. Beide Fälle führen zu einer Verringerung der Kapazität und einem Anstieg des Innenwiderstandes.

Hauptursache für die kalendarische Alterung sind irreversible Nebenreaktionen an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzschicht [43; 44]. Diese sind, genau wie die gewünschten Reaktionen, gemäß der Arrhenius-Gleichung (2.24) in exponentieller Weise von der Temperatur abhängig. Daraus folgt übersichtlich eine verdoppelte Alterungsrate bei einem Temperaturanstieg von 10 °C [25]. Neben der Temperatur und der Zeit ist außerdem der SOC ein entscheidender Einflussfaktor. Gemäß Keil et al. [45] und Kassem et al. [44] wirkt sich ein hoher Ladezustand negativ auf die kalendarische Lebensdauer aus.

Zyklische Degradation wird durch das Laden und Entladen der Batterie hervorgerufen. Gemäß Waldmann et al. [46] stellt eine Betriebstemperatur von 25 °C ein Optimum für gemäßigte C-Raten dar. Dieses Optimum kann sich jedoch für verschiedene Anwendungsfälle verschieben. Entscheidenden Einfluss auf die zyklische Alterung haben außerdem die applizierten Stromraten und der genutzte SOC-Bereich. Geringe Lade- und Entladeströme und der Verzicht von sehr hohen und sehr niedrigen Ladezuständen wirken sich positiv auf die Lebensdauer der LIB aus [45; 47–51]. Hohe Ströme führen wiederum zu mechanischem Stress, Partikelbruch und signifikanten Veränderungen der Elektrodenmorphologie [52; 53].

Zellalterung lässt sich darüber hinaus in thermodynamische und kinetische Degradation einteilen. Ther-

modynamische Alterung betrifft lediglich die Ruhespannung der Zelle [54]. Der Verlust von Aktivmaterial oder zyklisierbarem Lithium führt dazu, dass sich die Ruhespannungskennlinie im Betriebsbereich der Spannungsgrenzen verändert [40; 54; 55]. Bei der kinetischen Degradation erhöht sich der elektrische Widerstand der Zelle, der bei Stromfluss zu höheren Spannungsverlusten führt.

2.5.1 Degradation des Elektrolyten und der Kathode

Bei LIB werden nach aktuellem Stand der Technik Elektroden eingesetzt, deren Potentiale außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegen. Das führt bei beiden Elektroden zu parasitären Reaktionen und zur Zersetzung des Elektrolyten. Auf der Anode bildet sich die in Unterabschnitt 2.1.1 beschriebene SEI aus und an der Kathode oxidiert der Elektrolyt und hinterlässt Salzablagerungen [56]. Hohe Zellspannungen und Betriebstemperaturen beschleunigen die Zersetzung des Elektrolyten, wodurch i) zyklisierbares Lithium verloren geht, ii) die Viskosität zunimmt und iii) der Elektrolyt austrocknet [56]. Daraus resultiert i) Kapazitätsverlust, ii) ein Anstieg des Widerstands und iii) Aktivmaterialverlust, da einzelne Poren aufgrund der Austrocknung nicht mehr vom Elektrolyt benetzt werden können und somit für Li^+ -Ionen unerreichbar sind. Anodenseitig wird die Reduktion des Elektrolyten mit der Zeit verlangsamt, weil die SEI den Elektrolyt vor direktem Kontakt mit der Elektrode schützt [57; 58]. Kathodenseitig wird die Oxidation durch hohe Potentiale begünstigt, sodass dieser Degradationsmechanismus für LFP-Elektroden vernachlässigbar gering ist.

In dieser Arbeit werden ausschließlich LIB mit LFP-Kathode verwendet. Bei dieser Elektrode stellt die Auflösung des Eisens ein Problem dar, welches an die Anode diffundiert und sich dort ablagert [59–61]. Damit kommt es bei diesem Prozess zum Verlust von kathodischem Aktivmaterial, engl. *loss of active cathode material* (LAM_{PE}). Aufgrund des relativ geringen Potentials entstehen bei dieser Elektrode jedoch keine Deckschichten und auch Zersetzungsreaktionen mit dem Elektrolyten fallen gering aus. Bei Batterien mit einer Graphit | LFP Zellechemie ist die Degradation der Anode der dominante Aspekt der Zellalterung [44; 47; 60; 62; 63]. Aus diesem Grund wird für diese Arbeit bewusst eine Zelle mit LFP-Elektrode ausgewählt, damit kathodenseitige Alterung weitestgehend ausgeschlossen werden kann.

2.5.2 Degradation der Anode

Die Ausbildung und das Wachstum der in den Unterabschnitten 2.1.1 und 2.5.1 ausführlich beschriebenen SEI gilt als die Hauptursache der anodischen Degradation [39; 57; 58]. Die Zyklisierung führt zu einer Volumenausdehnung des Aktivmaterials von bis zu 10 % [26; 29], was die Ursache von mehreren Degradationsmechanismen ist. Zum einen kann die SEI aufreißen, was dazu führt, dass der Elektrolyt in die Risse diffundiert, mit dem Lithium aus dem Aktivmaterial reagiert und sich folglich neue Passivierungsschichten bilden. Zum anderen können einzelne Partikel aufgrund der ständigen Dilatation den elektrischen Kontakt zu anderen Partikeln oder zum Ableiter verlieren [57]. Als Konsequenz kann das Aktivmaterial der isolierten Partikel nicht mehr für den Speicherprozess genutzt werden, was zum Verlust von anodischem Aktivmaterial, engl. *loss of active anode material* (LAM_{NE}), führt.

Ein weiterer Grund für diverse Alterungsmechanismen ist die Einlagerung von solvatisierten Li^+ -Ionen in die Graphenlagen, was primär durch die Lagerung bei hohen Zellspannungen hervorgerufen wird [64]. Dies erzeugt mechanische Spannungen im Aktivmaterial, sodass es zum Partikelbruch oder zur Abblätterung von Schichten kommt, wodurch sowohl Aktivmaterial als auch zyklisierbares Lithium verloren gehen. Darüber hinaus kommt es aufgrund der Elektrolytreduktion innerhalb des Partikels zur Gas-

bildung, was als besonders schädlich eingeschätzt wird [57].

Wird das Anodenpotential von 1,5 V überschritten, beginnt der Stromableiter der Anode zu korrodieren [57]. Dies führt zu einem erhöhten Innenwiderstand bis zum Kontaktverlust zwischen Ableiter und Aktivmaterial. Die Folge ist eine inhomogene Stromdichte über die Elektrode, was wiederum zu lokal sehr hohen Überspannungen führt und Bedingungen für die Lithium-Metallabscheidung schafft [57]. Die Untersuchung von LM ist in dieser Arbeit von zentraler Bedeutung, deswegen wird dieser Degradationsmechanismus im folgenden Kapitel ausführlich behandelt.

3 Grundlagen der Lithium-Metallabscheidung

Bei Temperaturen unter 25 °C ist Lithium-Metallabscheidung (LM) der dominante Degradationsmechanismus bei zyklischer Alterung [46]. LM wird nur beim Laden der Batterie, insbesondere beim Schnellladen hervorgerufen und sollte deshalb bei der Entwicklung von Schnellladeregungen berücksichtigt werden. Beim Laden der Batterie wird die Kathode delithiiert und die Graphit-Anode lithiiert, was bedeutet, dass Li^+ -Ionen von der Kathode zur Anode wandern. Kommt es zur LM, teilt sich dieser Stoffstrom auf, sodass der Anteil x der Li^+ -Ionen wie gewünscht in das Graphit interkaliert



und sich der Anteil y , mit $y = 1 - x$, der Li^+ -Ionen metallisch an der Oberfläche des Graphit-Partikels gemäß folgender Reaktionsgleichung abscheidet:



Die Abscheidung des Lithiums erfolgt nicht an der Oberfläche der SEI, da Elektronen für die Reduktion benötigt werden und die elektrische Leitfähigkeit der Passivierungsschicht sehr gering ist. Stattdessen bildet sich die LM an der Oberfläche des Graphit-Partikels. Es wird thermodynamisch ermöglicht, wenn das Oberflächenpotential der negativen Elektrode

$$\Phi_{\text{NE}} \stackrel{!}{<} \Phi_{\text{Li}/\text{Li}^+} - \eta_{\text{Keim}}(T, I_{\text{ch}}) \quad (3.3)$$

unter das Standardelektrodenpotential des Lithiums $\Phi_{\text{Li}/\text{Li}^+}$ abzüglich der Keimbildungsüberspannung η_{Keim} der LM-Reaktion fällt [65]. Die Aktivierungsenergie für die Keimbildung ist abhängig von der Ladestromdichte [66], dementsprechend dem Ladestrom I_{ch} und der Temperatur gemäß der Arrhenius-Gleichung (2.24). Die Abhängigkeit des Standardelektrodenpotentials des Lithiums von der Temperatur ist relativ gering und wird daher vernachlässigt. Das Anodenpotential an der Oberfläche des Partikels

$$\Phi_{\text{NE}} = \Phi_{\text{NE,OCF}} + I_{\text{ch}} \cdot (\underline{Z}_{\text{Diff,s}} + \underline{Z}_{\text{LD}}) = \Phi_{\text{NE,OCF}} + \eta_{\text{Diff,s}}(I_{\text{ch}}) + \eta_{\text{LD}}(I_{\text{ch}}) \quad (3.4)$$

ist die Summe aus dem Ruhepotential der negativen Elektrode $\Phi_{\text{NE,OCF}}$ und den durch den Ladestrom I_{ch} hervorgerufenen Überspannungen der Feststoffdiffusion $\eta_{\text{Diff,s}}$ und des Ladungsdurchtritts η_{LD} gemäß Abbildung 3.1. Die Ruhespannung der Anode ist abhängig vom DOL, wie in Abbildung 3.1 a) veranschaulicht ist. Die Überspannungen von Diffusion und Ladungsdurchtritt sind gemäß der Arrhenius-Gleichung (2.24) abhängig von der Temperatur. Der Ladungsdurchtritt ist darüber hinaus gemäß Butler-Volmer-Gleichung (2.15) abhängig von der Stromstärke und der Konzentration im Feststoff, dementsprechend dem DOL. Die Diffusionsüberspannung ist ebenfalls vom DOL abhängig [67], damit ergibt sich folgende Bedingung für LM:

$$\Phi_{\text{NE,OCF}}(\text{DOL}) - \eta_{\text{Diff,s}}(T, I_{\text{ch}}, \text{DOL}) - \eta_{\text{LD}}(T, I_{\text{ch}}, \text{DOL}) \stackrel{!}{<} \Phi_{\text{Li}/\text{Li}^+} - \eta_{\text{Keim}}(T, I_{\text{ch}}). \quad (3.5)$$

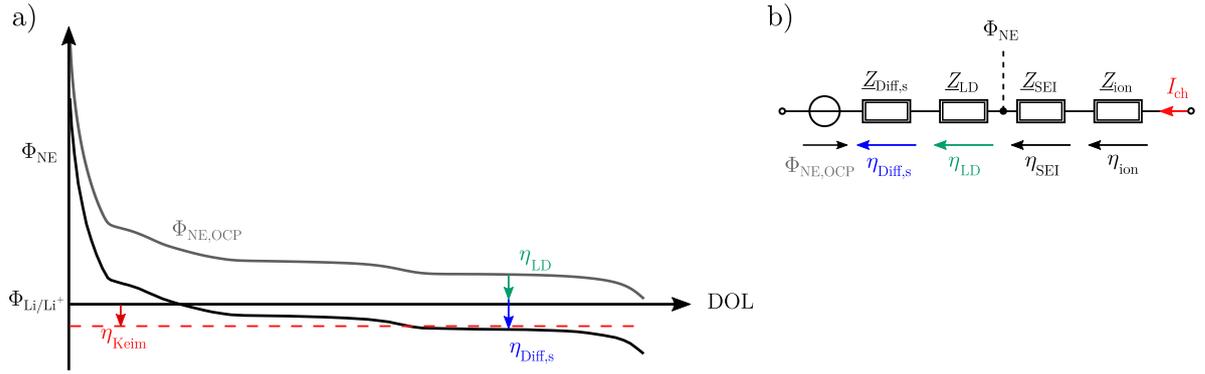


Abbildung 3.1: Potential der negativen Elektrode während des Ladevorgangs in a). Ersatzschaltbildmodell einer Graphit-Halbzelle in b).

Demzufolge gibt es drei entscheidende Faktoren, die während des Betriebs zu LM führen:

1. Lithierungsgrad, bzw. Ladezustand: Hohe Lithierungsgrade des Graphits bei hohem SOC führen zu einem verringerten Ruhepotential der Anode und damit zu einer geringen tolerierbaren Überspannung durch Feststoffdiffusion und Ladungsdurchtritt. Gleichzeitig steigt die Diffusionsüberspannung mit dem DOL, und auch die Ladungsdurchtrittsüberspannung steigt bei hohen Lithierungsgraden [67]. Um diesem Problem vorzubeugen, wird die in Unterabschnitt 2.1.1 erläuterte Überdimensionierung ausgelegt, sodass die Anode im Betriebsbereich der Batterie nicht vollständig lithiert wird und das Ruhepotential der Anode stets über 80 mV liegt.
2. Ladestrom: Gemäß dem Ersatzschaltbild in Abbildung 3.1 a) führen hohe Ladeströme zu höheren Überspannungen aufgrund von Feststoffdiffusion und Ladungsdurchtritt und treiben somit das Potential an der Oberfläche der negativen Elektrode in den kritischen Bereich. Die Keimbildungsüberspannung η_{Keim} wird ebenfalls erhöht [66], der Anstieg von $\eta_{Diff,s}$ und η_{LD} ist jedoch stärker. Zum Verständnis ist noch eine zweite Erklärung gegeben: hohe Ströme führen zwangsläufig zu einem hohen Stoffstrom von Li^+ -Ionen zur Anode. Bei einem kritisch hohen Ladestrom ist die Flussdichte des Ladungsdurchtritts N_{LD} oder der Diffusion im Feststoff $N_{Diff,s}$ geringer als die Flussdichte im Elektrolyt N_1 , sodass es zu einer Akkumulation von Li^+ -Ionen an der Elektrodenoberfläche kommt. Demnach führt

$$N_1 > N_{Diff,s} \quad \text{oder} \quad N_1 > N_{LD} \quad (3.6)$$

zu einer Akkumulation und kann letztendlich dazu führen, dass sich die Li^+ -Ionen metallisch an der Oberfläche abscheiden.

3. Temperatur: Die Reaktionsraten aller physikochemischer Prozesse sind gemäß der Arrhenius-Gleichung (2.24) von der Temperatur abhängig. Das führt zu einer Verlangsamung der Prozesse bei tiefen Temperaturen und dementsprechend zu höheren Widerständen, die wiederum bei gleichem Ladestrom zu höheren Überspannungen führen. Insbesondere die Feststoffdiffusion wird mit sinkender Temperatur verlangsamt und wird zum begrenzenden Faktor [68], sodass die oberflächennahen Schichten besetzt bleiben. In der Folge können keine weiteren Li^+ -Ionen interkalieren, sondern werden sich an der Oberfläche akkumulieren und metallisch abscheiden.

Jeder Einfluss allein führt dabei nicht zu LM, es ist stets eine Wechselwirkung aller Faktoren, welche das Anodenpotential in den kritischen Bereich herabsetzt [69].

3.1 Reversibilität

Theoretisch ist der Prozess der LM vollständig reversibel. In der Realität konnten jedoch einige Studien belegen, dass es einen signifikanten irreversiblen Anteil gibt [8; 70; 71]. Ist nach einem Ladevorgang nur eine geringe Menge Lithium metallisch abgeschieden und befindet sie sich, wie in Abbildung 3.2 a) dargestellt, vollständig innerhalb der SEI, sollte die LM vollständig reversibel sein, da es nicht mit dem Elektrolyt in Berührung kommt mit welchem es irreversibel reagieren würde. Wird der Ladestrom unterbrochen, relaxiert das Anodenpotential auf Werte größer null und das metallische Lithium löst sich wieder auf. Es gibt zwei wesentliche Prozesse, welche zu der Auflösung führen, die in Abbildung 3.2 b) für den Fall der Relaxation dargestellt sind:

1. *Stripping*: Das Lithium oxidiert



und geht danach mit dem Elektrolyt in Lösung [8; 21; 72–74]. Insbesondere beim Entladen ist dies der dominante Prozess, bei dem das Lithium in den Elektrolyt gezogen, bzw. *gestripped*, wird. Chen et al. [74] kommen sogar zu dem Schluss, dass dies auch bei der Relaxation der dominante Prozess ist. Für den Fall der Entladung bewegt sich das Ion zur Kathode [8; 72; 74]. Für den Fall der Relaxation geht das Ion entweder in Lösung oder bewegt sich zur Partikeloberfläche des Graphits und interkaliert über den Ladungsdurchtritt [72; 74].

2. *Chemische Interkalation*: Bei diesem Prozess findet kein Ladungsdurchtritt statt, das Lithium diffundiert aufgrund des Konzentrationsgradienten direkt in die Graphit-Struktur [21; 73]:

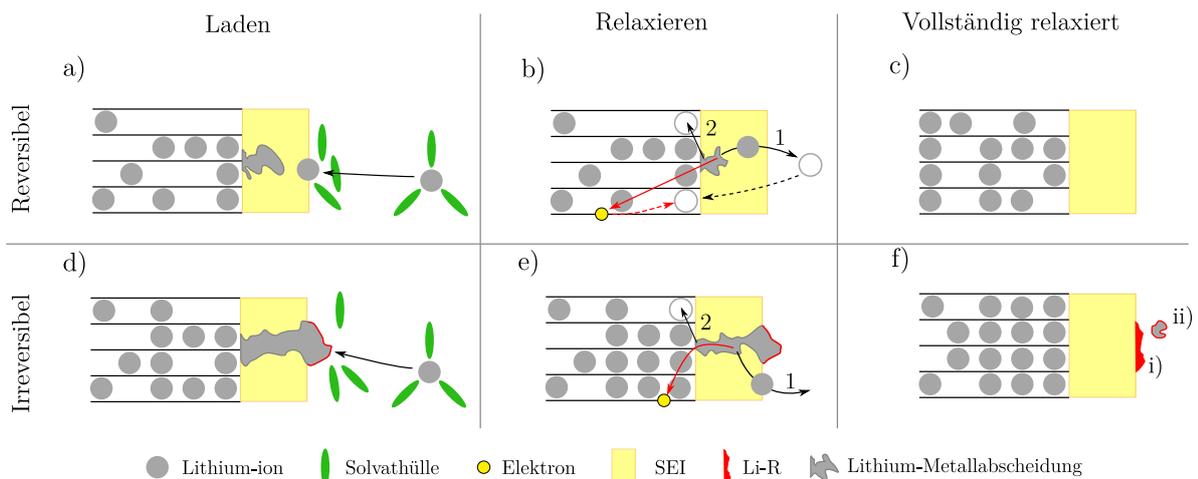
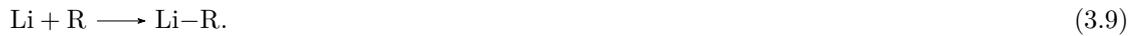


Abbildung 3.2: Verschiedene Zustände der LM. Reversible LM innerhalb der SEI während der Lade-phase in a). Auflösung von LM während der Relaxation in b). Vollständig aufgelöste LM in c). Teilweise irreversible LM außerhalb der SEI während der Lade-phase in d). Partielle Auflösung reversibler LM während der Relaxation in e). Ausbildung irreversibler LM in Form von zusätzlicher Deckschichtbildung und *dead Lithium* in f).

Kommt es hingegen zu einer kritischen Menge von LM, sodass der Dendrit, wie in Abbildung 3.2 d) dargestellt, die SEI durchdringt und mit dem Elektrolyt in Kontakt kommt, reagiert das Lithium irreversibel mit dem Elektrolyt R [65; 75]:



Dieser irreversible Prozess ist in Abbildung 3.2 d) dargestellt. Wird die Batterie von diesem Zustand aus entladen oder relaxiert, kann sich gemäß Abbildung 3.2 f) eine zusätzliche SEI-Deckschicht ausbilden (i) und sich ein Lithium-Agglomerat ablösen, welches von einer Passivierungsschicht umgeben ist und somit elektrisch isoliert als totes Lithium, engl. *Dead Lithium*, im Elektrolyt schwimmt (ii) [8; 74; 76; 77]. Beide Prozesse führen zu einem Verlust von zyklisierbarem Lithium und zu einem Anstieg des Zellwiderstandes aufgrund anwachsender Passivierungsschichten. Darüber hinaus können beide Effekte zur Verstopfung von Poren führen [21], wodurch Regionen der Elektrode unzugänglich für Li^+ -Ionen werden.

Burns et al. [70] berechneten die Reversibilität mithilfe hochpräziser Messung des Coulomb-Wirkungsgrads zu Werten zwischen 97 % und 98 %. Petzl und Danzer [8] führten eine breiter angelegte Studie durch und berechneten eine deutlich geringere Reversibilität zwischen 65 % und 95 %. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Reversibilität verringert, wenn i) zu einem höheren SOC und ii) bei geringeren Temperaturen geladen wird, weil sich die Menge des insgesamt abgeschiedenen Lithiums vergrößert.

3.2 Makroskopische Ausprägungen der Lithium-Metallabscheidung

Die Bedingungen innerhalb der Zelle können lokal sehr unterschiedlich sein. So kommt es bei Pouch-Zellen vermehrt an den Rändern der Elektroden zur LM, unter anderem deshalb, weil sich die Elektrode in diesem Bereich weniger stark erwärmt und LM damit begünstigt wird [21]. Außerdem können die Stromdichten an den Rändern signifikant erhöht sein [78], weswegen der in Unterabschnitt 2.1.1 erläuterte Überhang ausgelegt wird, um LM vorzubeugen. Die Erscheinung von metallischem Lithium an den Rändern wird als *marginale* LM definiert [21].

Eine andere, häufige Erscheinungsform ist die *lokale* LM, bei der sich rundliche Abscheidungen auf der Elektrode bilden. Insbesondere an den Stromsammlern kann dieses Phänomen oft beobachtet werden, was mit einer erhöhten Stromdichte begründet wird [21]. Die Ursache für die rundliche Form könnte nach Jalkanen et al. [79] auf Gasungsprozesse zurückgeführt werden. Gasblasen könnten dazu führen, dass der Elektrolyt aus diesem Bereich verdrängt wird, und sich somit an den Grenzen der Blasen eine stark erhöhte Stromdichte einstellt, wodurch LM begünstigt wird. Da Gasungsprozesse primär bei hohen Temperaturen induziert werden [79–81], ist die *lokale* LM eine Erscheinung, die hauptsächlich nach dem Schnellladen bei höheren Temperaturen ($> 45^\circ\text{C}$) beobachtet werden kann [79; 81; 82].

Die dritte Erscheinungsform ist die flächige Abscheidung des metallischen Lithiums über die gesamte Elektrode und ist somit definitionsgemäß die einzige Form der Lithium-Metallabscheidung, die auch *Lithium-Plating* genannt werden sollte [21]. Diese Form tritt primär bei geringen Temperaturen ($< 0^\circ\text{C}$) auf, die dazu führen, dass die Überspannungen der Anode während des Ladens über die gesamte Fläche ansteigen und das Anodenpotential über die gesamte Fläche unter den kritischen Wert von 0 V geg. Li/Li^+ fällt.

3.3 Effekte auf das Zellverhalten

Der Ansatz dieser Arbeit zur Entwicklung von Detektionsmethoden ist, das Zellverhalten ohne LM zu charakterisieren, um Anomalien anhand einer Abweichung von diesem Verhalten zu identifizieren, welche auf LM hinweisen. Die Kenntnis von reproduzierbaren Anomalien ist notwendig für eine sensitive und zuverlässige Detektion. Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die bereits beschriebenen Anomalien in Zusammenhang mit LM. Es werden Spannungs-, Dilatations- und Impedanz- sowie thermische Effekte während des Ladevorgangs und der darauffolgenden Relaxation oder Entladung zusammengefasst.

3.3.1 Anodenpotential

Wenn das Spannungsverhalten der Vollzelle in Zusammenhang mit LM charakterisiert werden soll, ist es hilfreich zunächst das Potentialverhalten der Graphit-Elektrode zu untersuchen, da hier der Mechanismus stattfindet. Die Untersuchung des Anodenpotentials bietet einen besseren Fokus auf die Effekte, die durch LM hervorgerufen werden, da sie nicht von den Prozessen der Kathoden überlagert wird. Das Potentialverhalten der Anode während der Lithiierung bis hin zu kritischen Zuständen wur-

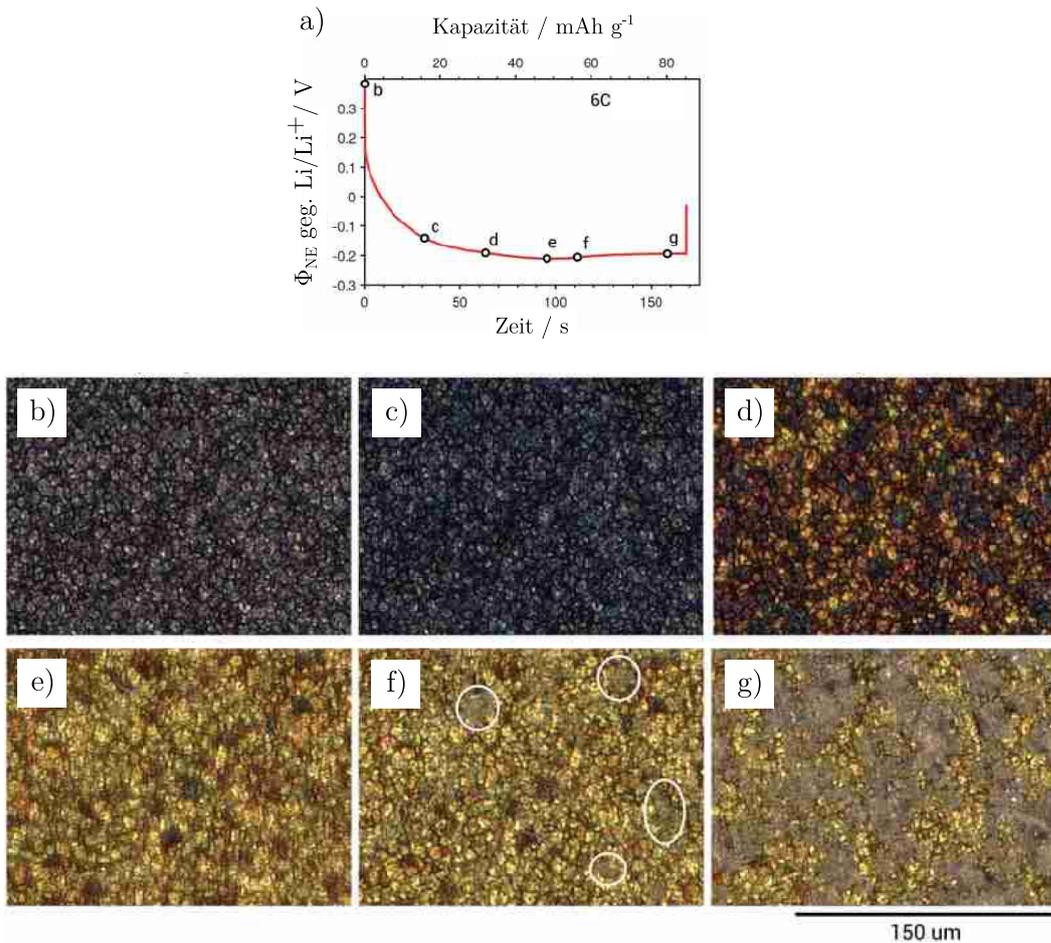


Abbildung 3.3: Potentialverlauf der Graphit-Anode während einer Lithiierung mit 6C in a) und mikroskopische Aufnahmen der Elektrodenoberfläche bei verschiedenen Zuständen des Lithiierungsvorgangs in b) bis g) (modifiziert aus [74]).

de in einigen Studien untersucht [74; 76; 83–86]. Uhlmann et al. [76] und Gao et al. [85] beobachten in Zusammenhang mit LM einen Knick im Potentialverlauf, bei dem sich die negative Steigung der Kurve stark erhöht. Gao et al. [85] nehmen an, dass die Überwindung der Barriere zur Keimbildung zu diesem Verhalten führt. Uhlmann et al. [76] vermuten hingegen, dass die vorherige Interkalation von Li^+ -Ionen in die äußeren Schichten der Elektrode zu einem stark abfallenden Potential führt, primär aufgrund von Diffusionsüberspannungen. Wenn die LM beginnt, ist dies mit einem verringerten Anstieg der Diffusionsüberspannungen verbunden, weil sich die Ionen teilweise metallisch abscheiden und nicht mehr interkalieren. In der Arbeit von Uhlmann et al. [76] wurde jedoch keine Referenzelektrode verwendet, sodass die Polarisierungseffekte der Lithium-Gegenelektrode das Ergebnis stark beeinflussen. Chen et al. [74] und Xu et al. [86] führten ebenfalls Lithiierungsvorgänge an Graphit-Halbzellen durch. Beide Gruppen verwendeten zusätzlich Referenzelektroden, sodass die gemessene Potentialkurve annähernd dem Potential auf der Oberfläche der Elektrode entspricht. Bei kritischen Lithiierungsphasen mit Anodenpotentialen unterhalb von 0 V geg. Li/Li^+ , konnten beide Gruppen ein Minimum in dem gemessenen Potentialverlauf beobachten, wie in Abbildung 3.3 a) dargestellt ist. Zusätzlich wurden mikroskopische Aufnahmen des Graphits während der Lithiierung erzeugt, die in Abbildung 3.3 b) bis g) dargestellt sind. Beide Gruppen konnten dabei das Minimum im Potentialverlauf mit dem Beginn der sichtbaren metallischen Deckschichtbildung in Verbindung bringen, jedoch keine Erklärung für diese Beobachtung geben.

Schindler [83] konnte ebenfalls ein Minimum im Potentialverlauf bei kritischen Lithiierungsvorgängen beobachten. Der Grund für den Wiederanstieg des Potentials sei eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche aufgrund der anwachsenden Dendriten, was gemäß der Butler-Volmer-Gleichung (2.15) zu geringeren Ladungsdurchtrittsüberspannungen führt.

Wird die Zelle nach dem kritischen Ladevorgang relaxiert oder entladen, kommt es zur Auflösung der reversiblen LM durch chemische Interkalation oder *Stripping*, was das Potentialverhalten ebenfalls beeinflusst. Die Relaxation nach erfolgter LM haben zahlreiche Gruppen untersucht [74; 76; 83; 87]. Uhlmann et al. [76] zeigen für unkritische Fälle ein charakteristisches, exponentiell abklingendes Anodenpotential. Mit ansteigender Stromrate wird eine zunehmend stärkere Abweichung von diesem gewöhnlichen, exponentiellen Verhalten beobachtet. Wenn das Anodenpotential 0 V geg. Li/Li^+ wieder überschreitet, zeigt sich die Anomalie in Form einer gebremsten Relaxation bis hin zu einem Potentialplateau nach besonders kritischen Fällen. Die Ursache für dieses Verhalten liegt an dem Mischpotential [76], welches sich einstellt, wenn zwei elektrochemische Reaktionen parallel ablaufen. In diesem Fall ist es die Inter- und Deinterkalation am Graphit und die Abscheidungs- und *Stripping*-Reaktion an der metallischen Phase.

3.3.2 Zellspannung

Die Anomalien im Potentialverhalten der Graphit-Halbzelle während und nach der LM können theoretisch ebenfalls in der Vollzelle beobachtet werden. Hierbei werden die Effekte jedoch von dem Polarisationsverhalten der Kathode überlagert, sodass es praktisch nur bedingt möglich ist, die Anomalien zu detektieren.

Adam et al. [88] haben das Spannungsverhalten während Ladephasen mit unterschiedlichen Stromraten an hochenergetischen NMC | Graphit Zellen untersucht. Kritisches und unkritisches Verhalten wurde unter Zuhilfenahme der ersten und zweiten Ableitung der Spannung charakterisiert. Dabei verwendete die Gruppe eine Experimentierzelle, welche die Messung des Anodenpotentials ermöglichte und somit besser zwischen kritischen und unkritischen Fällen differenziert werden konnte.

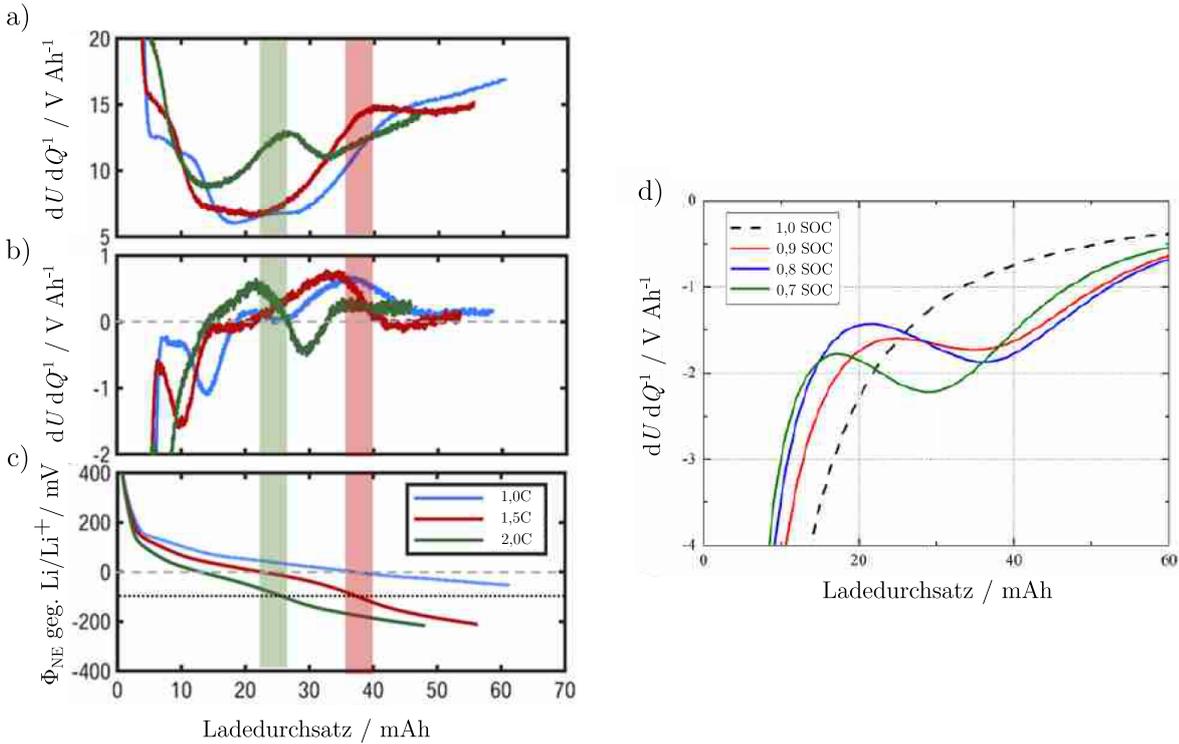


Abbildung 3.4: Spannungs- und Potentialanalyse während des Ladens in a) bis c). Erste Ableitung der Spannung nach der geladenen Ladungsmenge in a), zweite Ableitung in b) und das Anodenpotential in c). Grüne und rote Streifen markieren den Bereich, in dem die für LM charakteristischen Signale beobachtet werden (modifiziert aus [88]). Spannungsanalyse während der Entladung nachdem zu unterschiedlichen Ladezuständen geladen wurde in d) (modifiziert aus [8]).

Für unkritische Ladefälle zeigt die erste Ableitung der Spannung in Abbildung 3.4 a) zunächst einen hohen Wert, der bei mittleren SOCs ein Minimum erreicht und bei hohen SOCs wieder ansteigt. Für kritische Ladefälle hingegen wird ein lokales Maximum bei mittleren SOCs festgestellt. Zusätzlich führte dieser Effekt zu einem Unterschreiten der Nulllinie in der dritten Ableitung der Spannung, wie in Abbildung 3.4 b) ersichtlich ist. Beide Effekte treten gemäß Abbildung 3.4 c) zeitgleich mit der Unterschreitung des Anodenpotentials von ca. -100 mV auf, dem für diese Zellkonfiguration kritischen Anodenpotential für die LM. Nach Aussage der Autoren tritt LM aufgrund der Keimbildungsüberspannung und aufgrund von Messfehlern der Referenzelektrode erst 100 mV unterhalb von 0 V geg. Li/Li^+ auf. Die Ursache für diese Anomalie ist der Potentialsprung der Graphit-Anode aufgrund des Phasenwechsels von LiC_{12} und LiC_6 zu metallischem Lithium. Das charakteristische globale Minimum im Anodenpotentialverlauf [74; 83–86] konnte in der Studie von Adam et al. [88] nicht beobachtet werden. Die Effekte in der ersten und zweiten Ableitung der Spannung konnten bisher lediglich von dieser Gruppe und für die von ihnen gewählte Zellkonfiguration nachgewiesen werden und lässt vermuten, dass die Effekte in anderen Systemen nicht wie beschrieben auftreten.

Retrospektiv hingegen zeigt sich eine reproduzierbare Anomalie [6–11; 15; 19; 71; 72; 89; 90]. Smart et al. [7] konnten als erste ein ungewöhnliches Spannungsverhalten nach kritischen Ladephasen und während der Entladung nachweisen. Dabei prägt sich bei ihren Versuchen für Fälle mit LM ein deutlich erhöhtes Spannungsniveau zu Beginn der Entladung aus. Die Ursache ist der *Stripping*-Prozess, der zu einem geringen Anodenpotential führt und gemäß Gleichung (2.1) zu einer hohen Zellspannung führt. Petzl und Danzer [8] konnten die Anomalie dieses charakteristischen Spannungsniveaus durch Berech-

nung der ersten Ableitung der Spannung nach der Ladungsmenge verstärken. Die Anomalie wird als lokales Minimum sichtbar, wie in Abbildung 3.4 d) zu sehen ist. Ursache für das lokale Minimum in der ersten Ableitung ist der Phasenwechsel von metallischem Li zu LiC_{12} und LiC_6 . Dieser Effekt kann auf identische Weise in der Ableitung nach der Zeit beobachtet werden [6; 9–11; 15; 72]. Die Relaxation nach unkritischer Ladephase kann mit einer exponentiell abklingenden differentiellen Spannung charakterisiert werden.

Dass diese Anomalie mit der LM korreliert, haben Waldmann et al. [71] und von Lüders et al. [9] gezeigt. Waldmann et al. [71] konnten nach Zyklisierungstests bei 5°C und 0°C , bei denen das charakteristische Spannungssignal beobachtet werden konnte, post mortem anhand von Glimmentladungsspektroskopie LM auf der Elektrodenoberfläche nachweisen. Von Lüders et al. [9] haben die Relaxation nach kritischen Ladevorgängen mittels Spannungsanalyse und Neutronen Diffraction untersucht. Letztere Methode ermöglicht die Bestimmung des anodischen DOL. In der Studie konnte gezeigt werden, dass bei Ladevorgängen, bei denen das charakteristische LM-Signal beobachtet werden konnte, gleichzeitig ein signifikanter Anstieg des anodischen DOL während der Relaxation gemessen werden konnte. Dies deutet auf die chemische Interkalation oder die Interkalation von Li^+ -Ionen hin, die vorher aufgrund des *Stripping*-Prozesses gelöst wurden.

3.3.3 Dilatation

Neben LM-bedingten Effekten im Spannungsverhalten können Anomalien im Dilatationsverhalten der Vollzelle beobachtet werden [12–15; 17; 32; 91]. Beide Aktivmaterialien verändern ihre Gitterabstände in Abhängigkeit des DOL. Bei der Graphit-Anode beträgt die Ausdehnung 10% [26; 29], wohingegen die Ausdehnung der gängigen Kathodenmaterialien vernachlässigbar ist. Das Graphit kontrahiert während der Delithierung und expandiert während der Lithierung, was beim Laden zu einem Anstieg der Zelldicke führt. Bei unverspannten Pouch-Zellen kann während kritischen Ladevorgängen eine außergewöhnlich starke Ausdehnung beobachtet werden [12; 14; 17], wie Abbildung 3.5 a) zeigt. Der Grund hierfür ist, dass bei der metallischen Abscheidung von Lithium ca. viermal mehr Volumen benötigt wird als bei der Interkalation in das Aktivmaterial [12]. Für verspannte Zellen kann dieser Effekt jedoch nicht nachgewiesen werden [18].

Zudem kann bei CCCV-Ladevorgängen ein Maximum der Ausdehnung in der CV-Phase beobachtet werden [12; 14; 17]. Als Ursache wird der beginnende Oxidationsprozess des metallischen Lithiums bereits während der CV-Phase genannt, welcher wiederum dazu führt, dass sich Lithium-Schichten auf-

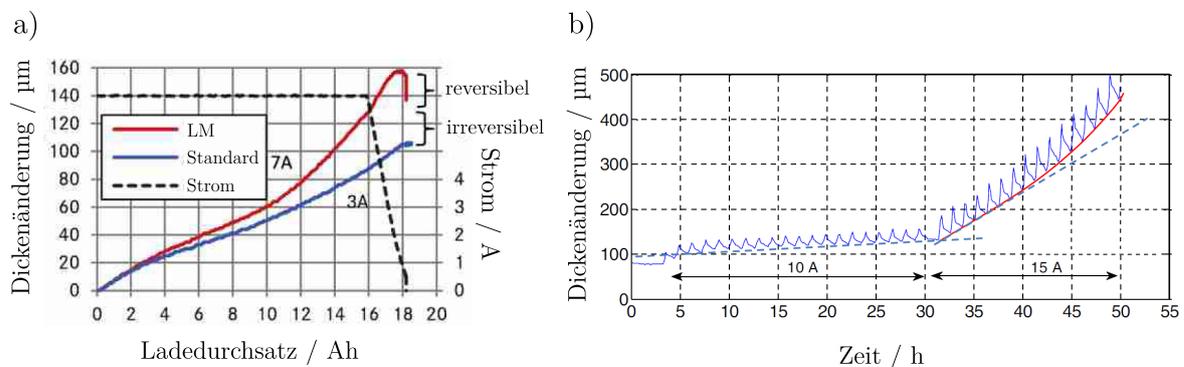


Abbildung 3.5: Dilatationseffekte während der Schnellladung in a) (modifiziert aus [12]) und langfristige Dilatationseffekte in b) (modifiziert aus [13]).

lösen und die Elektrode kontrahiert. Analog zur CV-Phase kann diese Kontraktion auch während der Relaxation beobachtet werden. Das Dilatationsverhalten während der Relaxation nach Ladevorgängen wird ausgiebig von Bauer et al. [32] und Bauer [92] charakterisiert. Dabei hängt das Verhalten stark von dem SOC ab, bei dem der Ladevorgang abgebrochen wird. Die Ursache der Dickenänderung während der Relaxation ist stets die Equilibrierung von Konzentrationsgradienten im Feststoff, welche insbesondere nach Schnellladevorgängen vorliegen. Bei niedrigen SOC's liegen direkt nach dem Ladevorgang die Interkalationsstufen 4L bis 2 vor, die sich während der Relaxation teilweise zu der Interkalationsstufe 3L vereinheitlichen. Aufgrund der für die Interkalationsstufen charakteristischen Schichtabstände führt diese Equilibrierung zu einer Expansion der durchschnittlichen Schichtdicke und somit zu einer Expansion der Zelle. Bei hohen SOC's liegen nach dem Ladevorgang die Interkalationsstufen 3L bis 1 im Aktivmaterial vor, die sich während der Relaxation teilweise zu der Interkalationsstufe 2 vereinheitlichen. In diesem Fall führt die Equilibrierung zu einer Kontraktion der Zelle. Nach kritischen Ladevorgängen, wenn zusätzlich zu den Interkalationsstufen metallisches Lithium vorliegt, kontrahiert die Zelle deutlich stärker [15]. Zusätzlich können in der ersten Ableitung der Dilatation nach der Zeit zwei verschiedene Kontraktionsgeschwindigkeiten festgestellt werden [18], welche zum einen auf die Oxidation von Li-Schichten und zum anderen auf die Equilibrierung von Konzentrationsgradienten im Feststoff der Anode hindeuten.

In der Zelldicke können darüber hinaus Langzeiteffekte aufgrund von LM beobachtet werden. Birkenmeier et al. [13] und Grimsmann et al. [16] konnten eine irreversible Dickenänderung der Zelle nach kritischen Ladevorgängen nachweisen. Dies führt, wie Abbildung 3.5 b) zeigt, zu einer stetigen Expansion der Zelle. Irreversibler LM führt gemäß Abschnitt 3.1 unter anderem zu weiterer Deckschichtbildung, wodurch die Zelle langfristig dicker wird.

3.3.4 Temperatur

Wärmequellen in LIB können im Wesentlichen in reversible und irreversible Wärme unterteilt werden, die während der Zyklisierung zu Temperaturänderungen führen [93–95]. Die reversible Wärme Q_r entsteht aufgrund elektrochemischer Reaktionen, die mit einer Entropieänderung dS verbunden sind und gemäß der Gleichung [95]

$$Q_r = T \cdot dS \quad (3.10)$$

berechnet werden kann. Die irreversible Wärme Q_i ergibt sich aus der Reaktionsenthalpie und den Joule'schen Verlusten aufgrund von Innenwiderständen R_i der Batterie. Letzteres kann wie folgt berechnet werden [95; 96]:

$$Q_i = I^2 \cdot R_i \cdot dt. \quad (3.11)$$

In der Literatur wird der irreversible Term oftmals lediglich als Verlustterm aufgrund von Überspannungen an Grenzschichten verstanden und die Joule'sche Wärme zusätzlich eingeführt, welche die rein Ohm'schen Verluste des Ladungstransports durch Elektrolyt und Feststoff berücksichtigt [94; 97]. Der Einfachheit halber werden in dieser Arbeit beide Effekte unter dem Begriff der irreversiblen Wärme zusammengefasst.

Die reversible Wärme ist entscheidend von dem SOC und dem Aktivmaterial abhängig und kann einen wärmenden und einen kühlenden Effekt haben, je nach Vorzeichen der Entropieänderung [94]. Die irreversible Wärme ist bei gegebenem Innenwiderstand der Zelle lediglich vom Strom und der Zeit

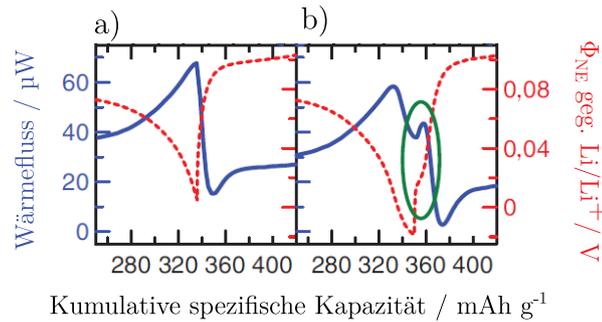


Abbildung 3.6: Thermisches Verhalten und Potentialverlauf während der Zyklisierung einer Graphit-Halbzelle ohne LM in a) und mit LM in b) (modifiziert aus [70]).

abhängig. Unabhängig vom Vorzeichen führt der Strom I zu einem positiven Wärmestrom und nach der Zeit t zu einer Wärmemenge. Downie et al. [70] haben in einem aufwendigen Experiment mit hochsensibler Messtechnik die Wärmeströme innerhalb einer Halbzelle mit Graphit als Arbeitselektrode und Lithiumfolie als Gegenelektrode gemessen. Abbildung 3.6 zeigt die Messkurven des Potentials und Wärmeflusses für das Ende einer Lithiierungsphase und den Anfang der Delithiierung. Der unkritische Fall in Abbildung 3.6 a) mit Potentialen größer null zeigt einen leicht höheren Wärmefluss gegen Ende der Lithiierung als beim kritischen Fall in b). Schmid [95] konnte sogar eine positive Entropieänderung dS bei der LM nachweisen, was zu einer Kühlung der Zelle führt. Damit wird LM zu einem sich selbst verstärkenden Mechanismus, da geringe Zelltemperaturen weitere metallische Abscheidungen begünstigen.

Der nachfolgende *Stripping*-Prozess wurde ebenfalls von Downie et al. [70] untersucht. Hierbei konnte im Wärmestrom ein lokales Maximum beobachtet werden, was in Abbildung 3.6 b) grün markiert ist. Die Oxidation des abgeschiedenen Lithiums führt wiederum offensichtlich zu einer Erwärmung der Zelle. Dieser Effekt konnte ebenfalls von Schmid [95] nachgewiesen werden.

3.3.5 Impedanz

Die Einflüsse der LM auf die Impedanz waren lange Zeit in der Forschung eher unterrepräsentiert. Die erste Studie über Anomalien auf die Impedanzrelaxation nach kritischen Ladephasen veröffentlichte Schindler et al. [6] im Jahr 2016. In den letzten Jahren von 2020 bis 2022 wurde dem Thema zunehmend Aufmerksamkeit geschenkt [19; 20; 86; 98; 99], weil insbesondere beim Ladevorgang eindeutige Anomalien aufgrund LM sichtbar werden. Bis auf Brown et al. [98] zeigen alle Gruppen [19; 20; 86; 99] eine abfallende Impedanz mit beginnender LM. Koseoglou et al. [20] stellt die Hypothese auf, dass die anwachsenden Lithium-Dendriten die SEI durchdringen und die Impedanz der SEI somit sukzessive verringert wird. Für Koleti et al. [19] liegt die Ursache darin, dass sich parallel zum Ladungsdurchtritt ein zweiter Pfad öffnet, der des Abscheidungsprozesses, und dieser die Gesamtimpedanz verringert.

Die Effekte von sich auflösender LM auf die Impedanz während der Relaxation wurde bisher nur von Schindler et al. [6] herausgearbeitet. Es zeigt sich eine verlangsamte und lineare Relaxation nach erfolgter LM, wobei nach unkritischem Ladeverfahren ein exponentieller Verlauf zu beobachten ist. Der exponentielle Verlauf der Impedanz nach unkritischer Ladephase wird primär damit begründet, dass sich die Zelle abkühlt, da sie sich während des Ladevorgangs erwärmt hat. Für den davon abweichenden Verlauf bei LM wird hingegen kein Grund aufgeführt.

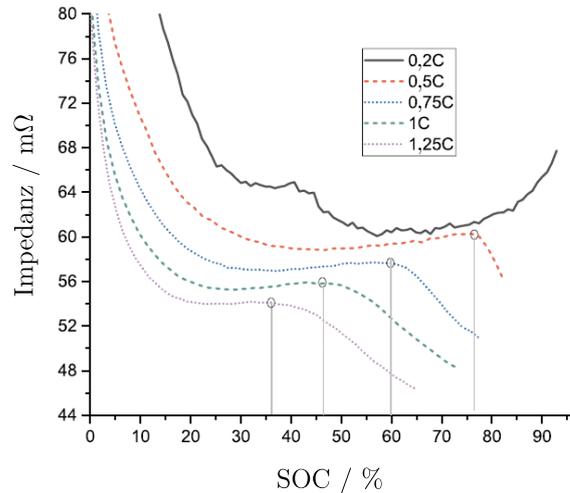


Abbildung 3.7: Impedanzverhalten beim Laden einer LIB mit variierender C-Rate mit und ohne LM (modifiziert aus [19]).

3.4 Alterungseffekte

Allgemein führt irreversible LM zu Kapazitätsverlust, einem Anstieg des Innenwiderstandes und zu Sicherheitsrisiken. Bei der Reaktion des metallischen Lithiums mit dem Elektrolyt gehen beide Spezies gemäß Gleichung (3.9) eine irreversible Bindung ein, tragen zur weiteren Deckschichtbildung bei [100] und führen zu einer Austrocknung des Elektrolyten [21]. Das in der Deckschicht gebundene Lithium kann nicht mehr zyklisiert werden und dementsprechend führt irreversible LM zunächst zum Verlust von Lithium [19; 54; 101; 102]. Der Verlust zyklisierbaren Lithiums, engl. *loss of lithium inventory* (LLI) führt dazu, dass sich die Elektrodenbalancierung insofern verändert, dass die Anode in einem niedrigeren DOL-Bereich zyklisiert wird, wodurch das weitere Fortschreiten der LM etwas abgeschwächt wird. Die Ausbildung von *dead Lithium*, eingeführt in Abschnitt 3.1, kann außerdem dazu führen, dass die von der Passivierungsschicht umschlossenen Lithium-Agglomerate in Poren wandern und diese verstopfen [21]. Dadurch werden ganze Regionen des Aktivmaterials nicht mehr vom Elektrolyt erreicht und somit deaktiviert. Dieser Prozess führt zum Degradationsmodus LAM_{NE} [54]. Die zusätzliche Deckschichtbildung, die Austrocknung des Elektrolyten sowie die Verstopfung von Poren durch *dead Lithium* führen darüber hinaus zum Anstieg des Innenwiderstandes [46; 100; 101]. Erhöhte Widerstände resultieren wiederum in erhöhte Überspannungen an der Anode, wodurch sich LM selbst verstärkt [103]. Bauer et al. [104] arbeiteten jedoch heraus, dass bei der LM der Kapazitätsverlust der entscheidende Alterungseffekt ist.

Erhöhte Sicherheitsrisiken aufgrund von LM ergeben sich aufgrund der erhöhten Wahrscheinlichkeit des thermischen Durchgehens der Zelle. Dabei kommt es zu einer sich selbst beschleunigenden Erhitzung des Systems, was zum Brand und auch zur Explosion führen kann, aber in jedem Fall zum Totalversagen der Zelle [105]. Ursachen für das thermische Durchgehen einer LIB können hohe Temperaturen, Überladung und interne sowie externe Kurzschlüsse sein [21]. Da metallisches Lithium häufig dendritisch wächst [74; 106; 107], kann LM dazu führen, dass der Separator penetriert wird und die Zelle intern kurzschließt. In der Folge wird innerhalb von Sekunden eine hohe thermische Energie freigesetzt, welche die gesamte, elektrochemisch gespeicherte Energie übersteigt.

Selbst ohne internen Kurzschluss wird das thermische Durchgehen von LM begünstigt, wie Fleischhammer et al. [108] mittels *accelerating rate calorimeter* (ARC) Tests zeigten. Hierbei wird die Temperatur

des Versuchsobjekt sukzessive erhöht und dabei untersucht, bei welcher Temperatur sich eine Selbsterwärmung einstellt. Bei Zellen, die bei -10 °C zyklisiert wurden und sich dementsprechend metallisches Lithium abgeschieden hat, konnte bereits bei einer Betriebstemperatur zwischen 30 °C und 53 °C eine Selbsterwärmungsrate von bis zu 1 °C/min festgestellt werden [108]. Bei ungealterten Zellen beginnt die Selbsterwärmung erst bei Temperaturen zwischen 100 °C und 150 °C . Unter diesen Bedingungen beginnt die Auflösung der SEI. Darüber hinaus ist die Selbsterwärmungsrate bei durch LM gealterten Zellen deutlich höher als bei ungealterten Zellen. Der Grund für die Selbsterwärmung bei geringeren Temperaturen und die höhere Selbsterwärmungsrate, ist die Reaktion von metallischem Lithium mit dem Elektrolyt.

4 Experimentelles und Methoden der Zellcharakterisierung

In diesem Kapitel werden i) die Eckdaten über Versuchsobjekte und verwendete Messgeräte und ii) die verwendeten Methoden zur Charakterisierung der Zelle zusammengefasst und iii) die Ergebnisse der Charakterisierung im Frequenzbereich vorgestellt. Die experimentellen Durchführungen der Studien sind in den jeweiligen Kapiteln zusammengefasst. Anhand der Methoden wird die Alterung der Zellen aufgrund der Schnellladeexperimente analysiert. Neben der Kapazitätsmessung wird die thermodynamische Alterung mittels differentieller Spannungsanalyse bewertet. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) gibt Aufschluss über die kinetische Alterung. Außerdem wird die Herangehensweise zur Bestimmung des Coulomb-Wirkungsgrads beschrieben, welche Aufschluss über irreversible Ladungsverluste eines Ladevorganges gibt. Die Methoden im Frequenzbereich dienen primär der Identifikation von charakteristischen Anregungsfrequenzen relevanter Transportprozesse. Diese werden in den Schnellladeexperimenten dazu genutzt, um die Effekte auf separate Transportwiderstände zu studieren. Im letzten Abschnitt 4.3 werden die Ergebnisse der Charakterisierung im Frequenzbereich ausführlich diskutiert.

4.1 Experimentelles

4.1.1 Versuchsobjekte

Vollzelle

Primär werden in dieser Arbeit kommerzielle Rundzellen des Modells A123 APR18650m1A vom Hersteller A123 Systems untersucht. In Abbildung 4.1 a) ist ein Foto von der Batterie dargestellt. Alle relevanten Spezifikationen der Zelle sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Es wird bewusst eine Zellchemie mit LFP gewählt, da i) die flache OCP-Kurve die Analyse von anodenseitigen Spannungseffekten vereinfacht und ii) die Elektrode gemäß Unterabschnitt 2.5.1 nur geringe Alterung erfährt, sodass die Degradationseffekte der Vollzelle näherungsweise vollständig auf die Graphit-Anode zurückgeführt werden können.

Tabelle 4.1: Spezifikationen der Batterie vom Hersteller A123 Systems.

Batterie	A123 APR18650m1A
Format	Zylindrisch
Zellchemie	C LFP
Kapazität	1,1 Ah
Spannungsgrenzen	2,0 - 3,6 V
Anwendung	Hochleistung

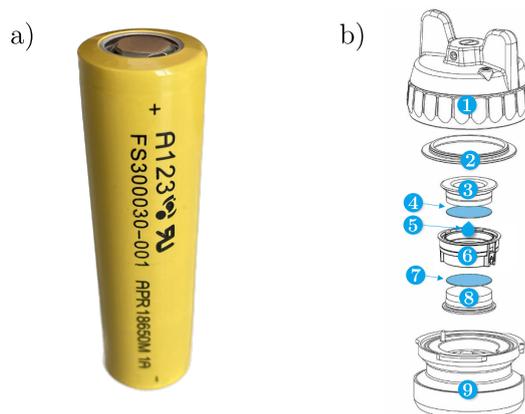


Abbildung 4.1: Foto der A123 APR18650m1A in a). Explosionsansicht der *PAT-Cell* in b). Quelle der Abbildung b): EL-Cell®.

Experimentalzelle

Für die Experimentalzellen wird das *PAT-Cell* Experimentalzellgehäuse von EL-Cell® verwendet, dargestellt in Abbildung 4.1 b). Die zu untersuchenden Elektroden werden den Vollzellen entnommen. Dafür werden sie in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre disassembliert, um ungewünschte Reaktionen der Elektrode mit der Umgebungsluft zu verhindern. Beide Seiten der Elektrodenfolie sind mit Graphit bedeckt. Um in der *PAT-Cell* optimale Leitfähigkeit zwischen der Kontaktfläche des Gehäuses und dem Ableiter der Elektrode zu gewährleisten, wird eine Seite der Elektrodenfolie metallisch blank poliert. Dafür wird das Lösungsmittel N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) verwendet. Danach wird eine runde Probe der Elektrode mit einem Durchmesser von 18 mm ausgestanzt (7) und auf den unteren Plunger (8) gelegt – dies ist die Arbeitselektrode. Als Gegenelektrode (4) wird eine geometrisch identische Lithiumfolie auf den oberen Plunger (3) gebracht. Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wird die Isolationshülse (6) mit dem integrierten Separator und der Lithium-Ring Referenzelektrode positioniert. Der Separator besteht aus Glasfaser und wird mit 200 μL Elektrolyt (1 mol/L in 1:1 EC:DMC) (5) durchtränkt. Der Verbund aus Plungern und Isolationshülse wird in den Boden des Zellgehäuses (9) gelegt, und mit dem Schraubdeckel (1) und der Isolationsscheibe (2) gasdicht verschlossen. Anschließend wird die montierte Experimentalzelle aus der Glovebox ausgeschleust.

4.1.2 Messumgebung

Für die Zyklisierungen, die Charakterisierung im Zeitbereich und die spannungsbasierte Detektion der kommerziellen Zellen wird der Zelltester Arbin LBT 5V-25A verwendet. Die Impedanzmessungen an den kommerziellen Zellen erfolgen am Impedanzspektroskop Zahner Zennium Pro. Alle Messungen mit kommerziellen Zellen werden in der Klimakammer Binder MK 115 durchgeführt, um reproduzierbare Testbedingungen zu gewährleisten. Die Klimakammer regelt die Temperatur in einem Bereich von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für die experimentelle Durchführung der impedanzbasierten Detektion ist zudem eine Hard- und Software für eine Schalteinheit entwickelt worden, die eine schnelle und automatisierte Umschaltung des Zelltesters und des Impedanzspektroskops zulässt. Das Schaltbild dieses Messsystems, bestehend aus Zelltester, Impedanzspektroskop, Klimakammer, Schalteinheit und Versuchsobjekten, kann in Abbildung A.1 im Anhang A eingesehen werden.

Für die Experimentalzellen erfolgen die Zyklisierungen, die Charakterisierung im Zeitbereich und die spannungsbasierte Detektion am Arbin LTBX20084. Das Gamry Interface 1010E wird für jegliche Impedanzmessungen an Experimentalzellen verwendet. Beide Systeme sind über eine kommerziell erhältliche Schnittstelle miteinander verbunden. Als Klimakammer wird die Binder KT 53 verwendet, welche die Temperatur in einem Bereich von 4 °C bis 100 °C regelt. Nähere Informationen zu den Spezifikationen der Messgeräte sind den Tabellen A.1 bis A.4 im Anhang A zu entnehmen.

4.2 Methoden

4.2.1 Kapazitätsmessung

Für den Betrieb der Zelle ist die Kenntnis der noch verfügbaren Kapazität von entscheidender Bedeutung, sodass diese in regelmäßigen Abständen gemessen wird. Die gemessene Kapazität hängt von der Temperatur und der Entladestromrate ab [25]. Aus diesem Grund werden die Messungen stets unter identischen Bedingungen durchgeführt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Vor der Messung wird die Batterie für mindestens 8 Stunden bei 25 °C relaxiert, damit sich eine homogene Temperaturverteilung einstellt. Darauf folgt eine Vollladung der Zelle mit CCCV-Verfahren. Gemäß den Herstellerangaben wird mit 1C bis zur Ladeschlussspannung U_{LS} von 3,6 V geladen. Darauf folgt die CV-Phase, bis der Ladestrom den Wert von $C/10$ unterschreitet. Danach wird mit einer 1C Entladerate bis zur Entladeschlussspannung U_{ES} von 2 V entladen. Die auf diese Weise entnommene Ladungsmenge Q_{dch} entspricht der gemessenen, noch verfügbaren Kapazität C_{mess} der Batterie. Anhand dieser Messgröße wird gemäß Gleichung (2.7) der SOH der Zelle bestimmt.

4.2.2 Differentielle Spannungsanalyse

Mit der Kapazitätsmessung kann die Zellalterung anhand der verlorenen Kapazität bestimmt werden, eine Aussage über die Ursache der Alterung kann jedoch nicht getroffen werden. Die differentielle Spannungsanalyse ist deutlich zeitaufwändiger als die Kapazitätsmessung, jedoch ermöglicht sie die Identifikation der Degradationsmodi, welche nach Birkl et al. [54] wie folgt zusammengefasst werden:

- Verlust von zyklisierbarem Lithium (LLI).
- Verlust von anodischem Aktivmaterial (LAM_{NE}).
- Verlust von kathodischem Aktivmaterial (LAM_{PE}).

Die drei Modi wirken sich jeweils unterschiedlich auf die Ruhespannungskennlinie aus [40; 54; 109], sodass anhand der Kennlinie rückwirkend auf die einzelnen Modi geschlossen werden kann. Daher wird für die Methode die Ruhespannungskennlinie der Batterie benötigt. In dieser Arbeit wird die pseudo-OCV aufgenommen, welche in guter Näherung der tatsächlichen Ruhespannung entspricht [110]. Dafür wird die Zelle mit sehr geringer C-Rate von $C/20$ ge- und entladen, sodass die Überspannungen vernachlässigbar gering sind. Alternativ wird eine ausreichend hohe Anzahl an SOC's ausgewählt, zu denen geladen wird und der Spannungswert nach einer ausreichend langen Relaxationszeit als Ruhespannung verwendet. Zwischen den SOC-Stützstellen wird interpoliert, um eine möglichst fein aufgelöste OCV zu erhalten. Je höher die Anzahl der Stützstellen und je länger die Relaxation, desto präziser kann die OCV dargestellt werden. Einen Vergleich über Vor- und Nachteile dieser Herangehensweisen ist in [110] gegeben.

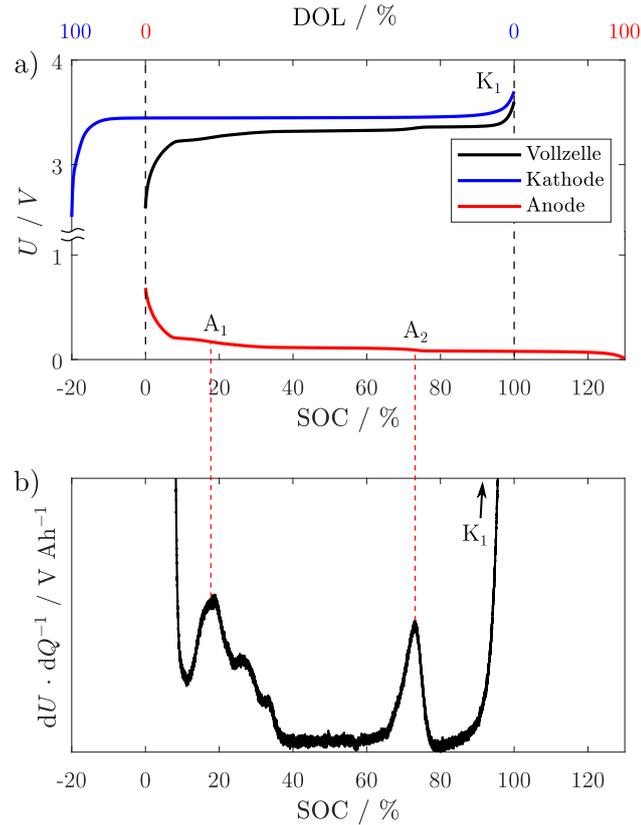


Abbildung 4.2: Spannungverlauf der Vollzelle in Abhängigkeit des SOC und Potentialverlauf der Halbzellen in Abhängigkeit des DOL mit Kennzeichnung charakteristischer Merkmale in a). Ableitung der Vollzellspannung nach der Ladungsmenge in b).

Die SOC-abhängige Ruhespannung der Vollzelle

$$U_{OCV}(SOC) = \Phi_{PE,OCF}(DOL) - \Phi_{NE,OCF}(DOL) \quad (4.1)$$

setzt sich aus dem Ruhpotential der positiven Elektrode $\Phi_{PE,OCF}$ und der negativen Elektrode $\Phi_{NE,OCF}$ zusammen, welche beide vom DOL abhängen. Wie in Abbildung 4.2 a) dargestellt, werden die Elektroden im vom Hersteller vorgeschriebenen Spannungsbereich nicht vollständig ausgenutzt. Aufgrund von Formierungsprozessen in den ersten Zyklen wird zyklisierbares Lithium für die Ausbildung der SEI verbraucht, was zur Folge hat, dass die Kathode nicht vollständig delithiiert wird. Außerdem wird die Anode gemäß den Ausführungen in Unterabschnitt 2.1.1 überdimensioniert, sodass diese nicht vollständig lithiiert wird. Die differentielle Spannungsanalyse, engl. *differential voltage analysis* (DVA) ist ein etabliertes Verfahren, mit dem das DOL-Fenster, welches für die jeweilige Elektrode im Betriebsbereich genutzt wird, identifiziert werden kann. Notwendig dafür ist die Identifikation von mindestens zwei Merkmalen, welche für die Elektrode charakteristisch sind. Für die Anode bieten sich die Interkalationsstufen an. Zum einen kann der *Stage 4L*-Übergang bei ca. 18% SOC (A_1) und zum anderen der *Stage 2*-Übergang bei ca. 72% (A_2) dafür genutzt werden. Für die LFP-Kathode ist dies praktisch unmöglich, da das Material aufgrund des flachen Ruhpotentialverlaufs keine charakteristischen Merkmale besitzt. Lediglich der Potentialanstieg im vollständig delithiierten Zustand kann als Merkmal (K_1) in der Vollzellkennlinie verwendet werden. Bei anderen Zellchemien, wie z.B. NMC | Graphit, ist die Bestimmung der Elektrodenbalancierung beider Elektroden möglich. Gemäß Birkl et al. [54]

kann anhand der Veränderung der Elektrodenbalancierung auf LLI, LAM_{NE} und LAM_{PE} geschlossen werden. Für die in dieser Arbeit verwendete Zellchemie LFP | Graphit kann aufgrund der fehlenden Merkmale der Kathode nur auf LAM_{NE} und LLI geschlossen werden. Eine Verringerung der Ladungsmenge zwischen den beiden Anoden-Merkmalen A₁ und A₂ kann auf eine verringerte Kapazität der Anode und damit auf LAM_{NE} zurückgeführt werden [40; 54; 61]. Aufgrund der Überdimensionierung der Anode führt LAM_{NE} nicht unmittelbar zu Kapazitätsverlust, wodurch dieser Alterungsmodus mit einer Kapazitätsmessung nicht diagnostiziert werden kann. Eine Verringerung der Ladungsmenge zwischen dem Anoden-Merkmal A₂ und dem Kathoden-Merkmal K₁ resultiert aus einer Verschiebung der Elektrodenkennlinien zueinander, was auf LLI zurückgeführt werden kann [40; 54; 61].

4.2.3 Coulomb-Wirkungsgrad

Wie bereits in Abschnitt 2.5 ausführlich beschrieben, treten neben den gewünschten elektrochemischen Speicherprozessen auch parasitäre Alterungsprozesse sowie Selbstentladung auf. Alterungsprozesse treten primär beim Laden auf, was dazu führt, dass die geladene Ladungsmenge Q_{ch} größer als die entladene Ladungsmenge Q_{dch} ist. Selbstentladung führt dazu, dass weniger Ladung entnommen werden kann. Daher kann mit dem Coulomb-Wirkungsgrad

$$\eta_C = \frac{Q_{\text{dch}}}{Q_{\text{ch}}}, \quad (4.2)$$

der sich aus dem Verhältnis von ge- und entladener Ladungsmenge berechnen lässt, das Ausmaß von parasitären Reaktionen und Selbstentladung quantifiziert werden [41; 43; 56; 70; 111]. Für den Fall, dass die Zyklusdauer fürs Laden und Entladen nicht allzu lang ist, kann die Selbstentladung vernachlässigt werden und dementsprechend kann die über parasitäre Reaktionen irreversibel verlorene Ladungsmenge

$$Q_{\text{irr}} = Q_{\text{ch}} - Q_{\text{dch}} \quad (4.3)$$

über die Differenz von ge- und entladener Ladungsmenge berechnet werden [103]. Diese Methode zur Messung von irreversiblen Ladungsverlust mittels des buchhalterischen *Aufzählens* von ge- und entladener Ladungsmenge, ist in dieser Arbeit definiert als *Coulomb-Counting*. Voraussetzungen für eine valide Messung von η_C und Q_{irr} ist eine sehr genaue Strommessung [43], da die Ladungsmenge

$$Q = \int I \cdot dt \quad (4.4)$$

mittels Integration des gemessenen Stroms berechnet wird. Außerdem muss vor und nach dem Zyklus der exakt gleiche elektrochemische Zustand der Batterie vorliegen [41]. Letzteres reagiert sehr sensitiv auf die Temperatur und die Entladerate. Daher muss sichergestellt sein, dass die Zelltemperatur vor dem Zyklus vollständig equilibriert ist, dass stets mit dem identischen CCCV-Prozedere entladen wird, und dass die CV-Phase bei einem möglichst geringen Entladestrom abgebrochen wird, um die Zelle so gut es geht auf den SOC von 0% zu entladen.

4.2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die EIS ist eine etablierte Methode, mit der die Polarisations-eigenschaften von elektrochemischen Systemen untersucht werden können. Damit eignet sich die Methode unter anderem auch dafür, kinetische Alterungseffekte zu untersuchen [49; 60; 103; 104; 112]. Für die EIS wird das System, z.B. eine LIB, aus dem stationären Arbeitspunkt angeregt und das Verhalten analysiert. Es wird zwischen potentiostatischer und galvanostatischer Anregung unterschieden. Bei der potentiostatischen Anregung wird das System mit einem periodischen Spannungssignal angeregt und der resultierende Strom gemessen. Umgekehrt wird bei der galvanostatischen Anregung, dargestellt in Abbildung 4.3 a), mit einem Strom angeregt und die Spannung gemessen. Diese Vorgehensweise hat sich für LIB etabliert, da i) der Ladezustand während einer Periode konstant bleibt und ii) die Impedanz der Batterie relativ gering ist und das potentiostatische Verfahren bei schlecht gewählter Amplitude zu kritisch hohen Strömen führen kann. Im Normalfall wird mit einem sinusförmigen Stromsignal $i(t)$ definierter Frequenz angeregt, was in einer ebenfalls sinusförmigen Spannungsantwort $u(t)$ mit Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ gemäß Abbildung 4.3 a) resultiert. Die Impedanz des Systems

$$\underline{Z}(f) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \cdot e^{j\Delta\varphi} = |Z| \cdot e^{j\Delta\varphi} = \operatorname{Re}(\underline{Z}(f)) + j \cdot \operatorname{Im}(\underline{Z}(f)) \quad (4.5)$$

ergibt sich aus der Anregung $i(t)$ und der Systemantwort $u(t)$. Die Impedanz entspricht im regelungstechnischen Sinne einer Übertragungsfunktion, was voraussetzt, dass das System während der Messung linear, zeitinvariant (LZI-System) und kausal ist.

1. *Linearität* ist erfüllt, wenn die Superposition von mehreren Eingangssignalen x_i zu einem gleichermaßen superponierten Ausgangssignal $y(t)$ der Form

$$y(t) = \alpha y_1(t) + \beta y_2(t) = H\{\alpha x_1(t) + \beta x_2(t)\} \quad (4.6)$$

mit der Übertragungsfunktion H des Systems führt. Dies ist für LIB keinesfalls immer gegeben, da z.B. die Strom-Spannungs-Charakteristik des Ladungsdurchtritts gemäß der Butler-Volmer-Gleichung (2.15) bei hohen Strömen eine exponentielle Abhängigkeit aufweist. Deshalb wird die Stromamplitude in der Praxis nicht zu groß gewählt. Als Richtwert hat sich etabliert, dass die resultierende Spannungsamplitude den Wert von 10 mV nicht überschreiten sollte [20; 24; 113].

2. *Zeitinvarianz* ist erfüllt, wenn die Systemeigenschaften während der Messperiode konstant bleiben. Dies ist insbesondere für die Anregung mit niedrigen Frequenzen nicht immer gegeben, da die Selbstentladung den Ladezustand verändert oder nicht vollständig abgeklungene Polarisations-effekte von vorherigen Belastungsschritten die Zellspannung verändert. Für Letzteres empfiehlt sich eine ausreichend lange Relaxationszeit vor der Messung. Besonders herausfordernd ist es, die Bedingung der Zeitinvarianz für den Ladevorgang zu erfüllen. Hierfür muss auf niedrige Frequenzen vollständig verzichtet werden.
3. *Kausalität* ist für jedes physikalische System gegeben und ist erfüllt, wenn ein Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung besteht.

Für elektrochemische Systeme hat sich die Darstellung des Impedanzspektrums im Nyquist-Diagramm etabliert, dargestellt in Abbildung 4.3 b). Hierbei wird der negative Imaginärteil der Impedanz über dem Realteil dargestellt. Bei LIB wird aufgrund der primär auftretenden kapazitiven Prozesse der Imaginärteil gespiegelt. Außerdem werden die Achsen gleich skaliert, wodurch die Interpretierbarkeit

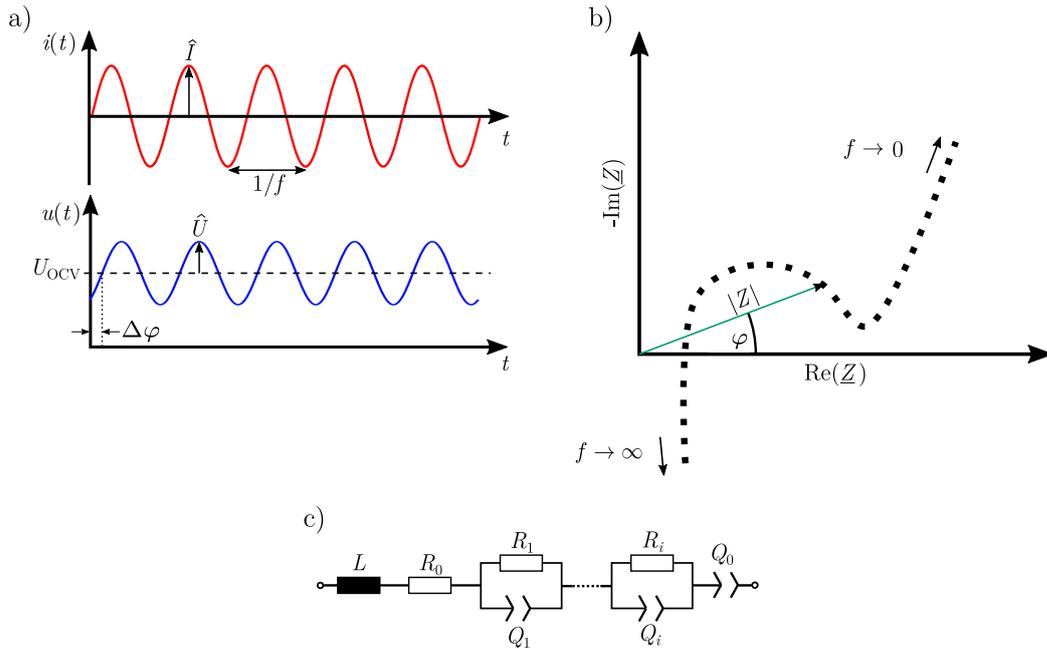


Abbildung 4.3: Messprinzip der EIS mit galvanostatische Anregung und Spannungsantwort in a). Impedanzspektrum im Nyquist-Diagramm in b). Beispielhaftes Ersatzschaltbildmodell zur Abbildung des Frequenzverhaltens der Impedanz in c).

vereinfacht wird. Jeder dargestellte Punkt im Nyquist-Diagramm entspricht einem Messpunkt bei definierter Frequenz f . Der exemplarisch eingezeichnete Punkt in Abbildung 4.3 b) entspricht dem Absolutwert der Impedanz $|Z|$ und dem Phasenwinkel φ gemäß Gleichung (4.5). Bei hohen Frequenzen im kHz-Bereich werden Induktivitäten sichtbar, die aufgrund von Kabelführungen oder im Falle von gewickelten Zellen aufgrund der Wicklung entstehen. Es ist eine Verschiebung der Impedanzkurve auf der positiven Realteilachse zu beobachten, welche rein ohmsch ist und aufgrund von Leitungsverlusten von ionischen Ladungsträgern durch den Separator und elektrischen Ladungsträgern durch den Feststoff und die Ableiter entsteht. Bei mittleren Frequenzen entsteht ein charakteristischer Halbkreis. Ursache sind resistiv-kapazitive Prozesse, allen voran der Ladungsdurchtritt an der Doppelschicht, welcher bei beiden Elektroden abläuft. Im niederfrequenten Bereich werden Diffusionsprozesse in Form des charakteristischen Diffusionsastes sichtbar. Ein geeigneter Frequenzbereich, in dem alle genannten Prozesse abgebildet werden, liegt zwischen 10 kHz und 10 mHz.

Die Modellierung des Impedanzverhaltens mittels Ersatzschaltbildern ist integraler Bestandteil der EIS und vereinfacht die Interpretation der Ergebnisse. In Abbildung 4.3 c) ist ein geeignetes Modell dargestellt. Ziel ist es, das gemessene Impedanzverhalten möglichst präzise und mit geringem Aufwand darzustellen. Der induktive Ast kann mit einer Induktivität L dargestellt werden. Wenn der Ast bei steigender Frequenz nach rechts abdriftet, ist ein RL-Glied die bessere Wahl. Der ohmsche Offset ist mit einem rein ohmschen Widerstand R_0 dargestellt. Der Ast im niederfrequenten Bereich kann mit einem Konstantphasenelement, engl. *constant phase element* (CPE), Q_0 angenähert werden. Dabei handelt es sich um eine Kapazität C mit einem konstanten Phasenwinkel, welcher die Steigung des Astes beeinflusst. Die korrekte Darstellung der Diffusionsprozesse erfolgt mit einem Warburg-Element [114], welches jedoch aufgrund der Komplexität nicht verwendet wird. Die resistiv-kapazitiven Effekte, die zu dem Halbkreis führen, können mit einem oder mehreren ZARC-Elementen modelliert werden, die einer Parallelschaltung eines Widerstandes R_1 und eines CPEs (Q_1) entsprechen. Im Vergleich zu einem idealen RC-Glied führt das ZARC-Element zu einem gestauchten Halbkreis im Nyquist-Diagramm.

4.2.5 Validierung von Impedanzspektren

Ein hinsichtlich den LZI-Bedingungen gültiges Impedanzspektrum stellt hohe Anforderungen an die Messgüte. Die Validierung erfolgt mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehung. Unabhängig und nahezu zeitgleich fanden beide Wissenschaftler heraus, dass folgender Zusammenhang

$$\operatorname{Re}(\underline{Z}(\omega)) = \operatorname{Im}(\underline{Z}(\infty)) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \operatorname{Im}(\underline{Z}(x)) - \omega \operatorname{Im}(\underline{Z}(\omega))}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (4.7)$$

$$\operatorname{Im}(\underline{Z}(\omega)) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \operatorname{Re}(\underline{Z}(x)) - \omega \operatorname{Re}(\underline{Z}(\omega))}{x^2 - \omega^2} dx \quad (4.8)$$

zwischen Realteil $\operatorname{Re}(\underline{Z}(\omega))$ und Imaginärteil $\operatorname{Im}(\underline{Z}(\omega))$ einer Impedanz in Abhängigkeit des Phasenwinkels ω gelten muss, wenn es sich um ein LZI-System handelt [115; 116]. Wenn der Zusammenhang in Gleichung (4.7) oder (4.8) hergestellt werden kann, ist die Validität der Messung gegeben. Ein Problem stellt die Integration über den Frequenzbereich von 0 Hz und ∞ Hz dar, weil die Messdaten in der Praxis nur im endlichen Messbereich vorliegen. Abhilfe schafft die Darstellung der Impedanz mit einem Voigt-Modell, also einer seriellen Verschaltung einer endlichen Anzahl M an RC-Elementen, mit deren Hilfe jedes resistiv-kapazitive Verhalten dargestellt werden kann. Da jedes einzelne RC-Element Kramers-Kronig-transformierbar ist, ist demnach auch das elektrische Ersatzschaltbild (ESB) aus M seriellen Elementen Kramers-Kronig-transformierbar. Für diesen Ansatz werden die Parameter des ESB mittels Optimierungsalgorithmus berechnet, sodass der Fehler zwischen gemessener und modellierter Impedanz minimiert wird. Dafür wird ein nichtlinearer Löser (Complex Nonlinear Least Squares (CNLS)) verwendet, welcher wiederum passende Startwerte für die Parameter benötigt. Das Problem dieser Methode ist, dass es aufgrund der Nichtlinearität des Optimierungsproblems sehr rechenintensiv ist, und dass bei schlechter Wahl der Startwerte mehrere Iterationsstufen notwendig sind. Mit dem linearen Kramers-Kronig-Test, vorgestellt von Boukamp et al. [117] wird das Problem linearisiert, indem eine Verteilung der Zeitkonstanten vorgegeben wird und somit lediglich die Widerstände der RC-Glieder berechnet werden müssen. Diese Art der Umsetzung der Kramers-Kronig Beziehungen mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes ist anfällig für Über- und oder Unteranpassung. Der maßgebende Meta-parameter ist die Anzahl der RC-Elemente. Zu viele Elemente erhöhen die Gefahr der Überanpassung, zu wenige die der Unteranpassung. Schönleber et al. [118] haben hierfür einen Indikator vorgestellt, mit Hilfe dessen sich eine geeignete Elementanzahl abschätzen lässt. Allerdings ist die Methode auf überwiegend resistiv-kapazitive Spektren beschränkt, was insbesondere bei Rundzellen ein Problem darstellt. Plank et al. [119] haben hierfür weitere Indikatoren vorgestellt, welche die Validierung von Impedanzspektren mit resistiv-induktiven Effekten erlauben. Für diese Arbeit wird die Methode von Plank et al. [119] zur Validierung der EIS-Messdaten verwendet.

4.2.6 Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten

Die Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten, engl. *distribution of relaxation times* (DRT), ist eine Methode, welche die Impedanzdaten der EIS weiterverarbeitet und eine Trennung von einzelnen Verlustprozessen und deren Quantifizierung vereinfacht. Sie wurde schon für die Charakterisierung von zahlreichen elektrochemischen Systemen, z.B. von Festoxid-Brennstoffzellen [120] und Batterien [42; 113; 121–127], sowie für die Alterungsanalyse von Batterien [98; 128] verwendet. Für die DRT werden

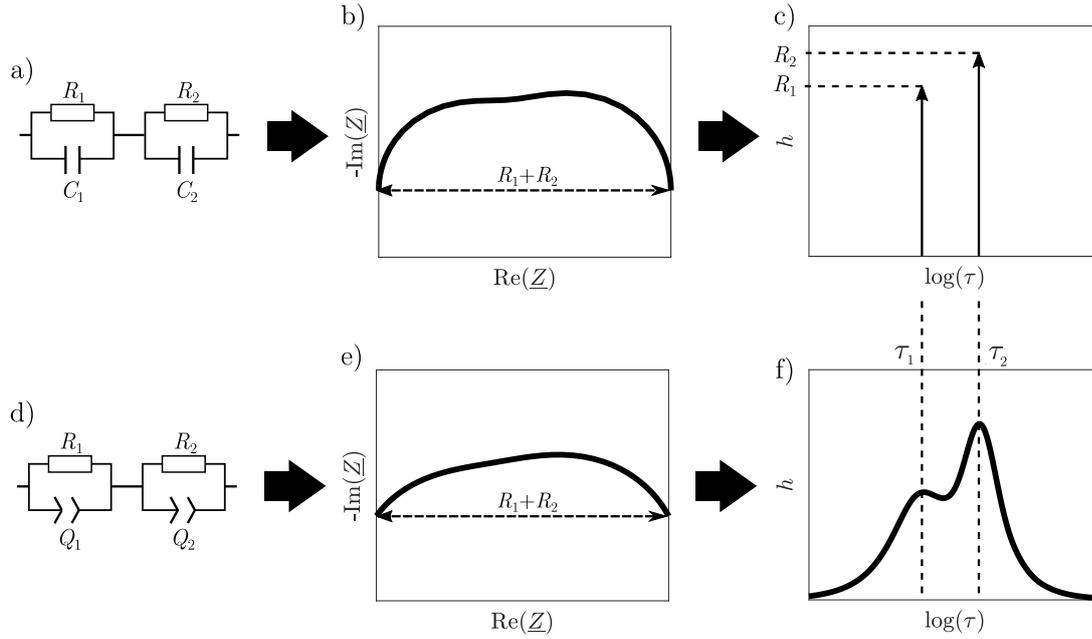


Abbildung 4.4: Impedanz zweier RC-Glieder, dargestellt im Nyquist-Diagramm in b) und in der DRT in c). Impedanz zweier ZARC-Elemente, dargestellt im Nyquist-Diagramm in e) und in der DRT in f) (modifiziert aus [129]).

die Impedanzdaten in eine andere Darstellungsform übertragen, bei der die Polarisationsanteile über die Frequenz, bzw. die Zeitkonstanten ($\tau = \frac{1}{2\pi f}$), dargestellt werden. Ähnlich wie bei der Validierung der Impedanzdaten mittels Kramers-Kronig-Beziehung wird das Impedanzverhalten des Systems anhand finiter RC-Elemente modelliert. Wird die Impedanz beispielsweise gemäß Abbildung 4.4 a) mit zwei RC-Gliedern modelliert, kann die Gesamtimpedanz

$$\underline{Z}_{\text{ges}}(\omega) = \underline{Z}_1(\omega) + \underline{Z}_2(\omega) = \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C_1} + \frac{R_2}{1 + j\omega R_2 C_2} \quad (4.9)$$

mit dem Widerstand R_i und der Kapazität des Kondensators C_i berechnet werden, aus deren Produkt wiederum die Zeitkonstante τ_i des jeweiligen Prozesses bestimmt werden kann. Wird diese Impedanz über einen unendlich großen Frequenzbereich im Nyquist-Diagramm dargestellt, kann gemäß Abbildung 4.4 b) über die Breite der Halbkreise der Gesamtwiderstand abgelesen werden. Die einzelnen Polarisationsanteile und die entsprechenden Zeitkonstanten können jedoch nicht entnommen werden. Ein idealer, resistiv-kapazitiver Verlustprozess ergibt in der DRT einen Dirac-Impuls. Anhand dessen kann gemäß Abbildung 4.4 c) τ_i über die Position und R_i anhand der Höhe des Pulses direkt abgelesen werden. In realen elektrochemischen Systemen sind die Prozesse jedoch keineswegs ideal und weisen keine diskrete Zeitkonstante, sondern vielmehr eine Verteilung von Zeitkonstanten auf.

Für die Modellierung von realen Prozessen wird das ZARC-Element verwendet, dargestellt in Abbildung 4.4 d). Im Vergleich zum RC-Glied führt das ZARC-Element bei der EIS zu einem gestauchten Halbkreis, wie in Abbildung 4.4 e) dargestellt.

Bei der DRT führt das ZARC-Element gemäß Abbildung 4.4 f) zu einer Kurvenform, die mittels Gaußverteilung angenähert werden kann. Die Zeitkonstante kann anhand der Position des Maximums und der Polarisationsanteil anhand der Fläche unterhalb der Gaußkurve berechnet werden [123].

Obwohl die einzelnen realen Prozesse mit einem ZARC-Element besser dargestellt werden können, wird die Impedanz mathematisch mit einer Verteilung einer unendlichen Anzahl infinitesimaler RC-Glieder

über einen unendlich großen Zeitkonstanten-Bereich mit der Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten dargestellt

$$\underline{Z}(\omega) = R_0 + \underline{Z}_{\text{pol}}(\omega) = R_0 + \int_0^\infty \frac{h(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (4.10)$$

mit dem rein ohmschen Anteil R_0 , dem komplexen Anteil $\underline{Z}_{\text{pol}}$, den resistiv-kapazitiven Polarisationsanteilen und dem differentiellen Widerstandswert h mit der Einheit $[\frac{\Omega}{s}]$ bei der entsprechenden Zeitkonstante τ . Aufgrund des unendlichen Integrals ist die analytische Berechnung von h unmöglich, sodass die Verteilungsfunktion wie folgt in eine endliche Summe von RC-Gliedern diskretisiert wird

$$\underline{Z}(\omega) = R_0 + \underline{Z}_{\text{pol}}(\omega) = R_0 + \sum_{i=1}^{n_\tau} \frac{h_{\tau_i}}{1 + j\omega\tau_i} \quad (4.11)$$

und eine numerische Lösung ermöglicht. Der diskrete Widerstandswert h_{τ_i} hat nun die Einheit $[\Omega]$. Für die Berechnung wird ein Optimierungsproblem formuliert, welches die Differenz zwischen Verteilungsfunktion und gemessener Impedanz \mathbf{Z} wie folgt minimieren soll:

$$\min_{\mathbf{h} \in \mathbb{R}_0^+} (\|\mathbf{A}\mathbf{h} - \mathbf{Z}\|^2) \quad \text{mit} \quad A_{i,j} = \frac{1}{1 + j\omega_j\tau_i}, \quad \mathbf{h} = \begin{pmatrix} h_1 \\ h_1 \\ \dots \\ h_n \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{Z} = \begin{pmatrix} \underline{Z}_{\text{mess},1} \\ \underline{Z}_{\text{mess},2} \\ \dots \\ \underline{Z}_{\text{mess},n} \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

Die Impedanz wird in Real- und Imaginärteil separiert und die Optimierungsfunktion auf beide Teile angewandt. Gemäß Hahn [130] wird das Ergebnis jedoch erst dann verwertbar, wenn n_τ größer als die Anzahl der gemessenen Frequenzpunkte n_f ist. Als Richtwert wird $n_\tau = 3 n_f$ empfohlen [130]. Damit wird die Bestimmung der Verteilungsfunktion zu einem schlecht gestellten Problem. Abhilfe schafft die Tikhonov-Regularisierung [131; 132], bei der hohe Werte von \mathbf{h} durch einen zusätzlichen Term

$$\min_{\mathbf{h} \in \mathbb{R}_0^+} (\|\mathbf{A}\mathbf{h} - \mathbf{Z}\|^2 + \|\lambda\mathbf{h}\|^2) \quad (4.13)$$

in Abhängigkeit des Regularisierungsparameters λ bestraft werden. Der Regularisierungsparameter führt zu einer Glättung der Verteilungsfunktion und verhindert zum Teil das Auftreten von Artefakten [123]. Die Wahl von λ obliegt dem Anwender und stellt eine nicht triviale Aufgabe dar, da der Wert so groß wie möglich sein soll, um Artefakte effektiv zu unterdrücken und gleichzeitig so gering wie möglich, damit die realen Prozesse möglichst deutlich zur Geltung kommen. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, müssen für alle Ergebnisse identische λ gewählt werden. Für die optimale Bestimmung des Regularisierungsparameters haben Paul et al. [133] die *L-Curve*-Methode entwickelt, die in dieser Arbeit verwendet wird. Für nähere Informationen zur Methode wird auf die Veröffentlichung [133] verwiesen.

In Abbildung 4.5 a) ist eine beispielhafte DRT eines fiktiven Systems dargestellt, die verdeutlicht, dass es sich gemäß Gleichung (4.11) um diskrete Widerstandswerte über τ handelt. Die Impedanz realer Systeme kann mit ZARC-Elementen gut dargestellt werden, welche in der DRT mit Gauß-Kurven angenähert werden kann. Für die Interpretation ist es daher zielführend, eine möglichst geringe Anzahl an Gauß-Kurven anzufitten, woraus auf elektrochemische Prozesse geschlossen werden kann. Das führt für das gewählte Beispiel gemäß Abbildung 4.5 b) zu insgesamt drei identifizierten Prozessen. Da es sich hierbei um eine Verteilung von diskreten Widerstandswerten handelt, wird der Polarisationsbeitrag

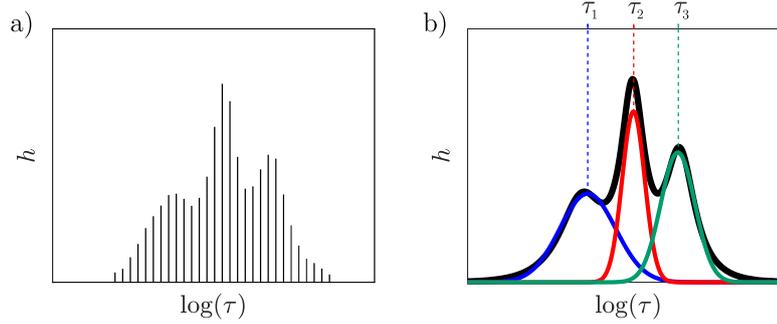


Abbildung 4.5: Diskrete Verteilung der Zeitkonstanten in a) und Annäherung mit finiten Gauß-Kurven zur Identifikation von Prozessen in b).

des jeweiligen Prozesses k

$$R_k = \sum_{i=1}^{n_\tau} h_{k,\tau_i} \quad (4.14)$$

nicht durch Integration, sondern durch Addition berechnet. In der Praxis ist es oftmals nicht ausreichend das elektrochemische System lediglich mit einem rein Ohm'schen und resistiv-kapazitiven Elementen abzubilden. Daher wird in dieser Arbeit die von Hahn et al. [126] entwickelte erweiterte Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten, engl. *extended distribution of relaxation times* (eDRT), verwendet, welche die Verteilungsfunktion (4.11) um eine Induktivität L und eine Kapazität C erweitert:

$$\underline{Z}(\omega) = R_0 + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} + \underline{Z}_{\text{pol}}(\omega) = R_0 + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} + \sum_{i=1}^{n_\tau} \frac{h_{\tau_i}}{1 + j\omega\tau_i}. \quad (4.15)$$

Dies stellt ebenfalls ein schlecht konditioniertes Problem dar, sodass die Lösung mittels Regularisierung identisch zur DRT erfolgt.

4.3 Ergebnisse der Zellcharakterisierung im Frequenzbereich

Ziel der Zellcharakterisierung ist es, die charakteristischen Anregungsfrequenzen der relevanten elektrochemischen Prozesse der untersuchten Zellen zu identifizieren. Diese werden bei den Schnellladeexperimenten angeregt, um die für die Detektion von LM relevanten Prozesse zu untersuchen. Zu diesem Zweck werden elektrochemische Impedanzspektren der Batterien bei unterschiedlichen Temperaturen und Ladezuständen aufgenommen. Vor jeder Messung werden die Versuchsobjekte für mindestens 8 h relaxiert, sodass das Zellverhalten stationär ist und dementsprechend lineares und zeitinvariantes Systemverhalten vorliegt. Anhand der EIS können erste Abschätzungen über Polarisationsanteile einzelner Prozesse getroffen werden. Weitergehend werden die Impedanzdaten mittels DRT analysiert und die eDRT verwendet. Die Temperaturvariation der EIS erlaubt eine Analyse der Temperaturabhängigkeiten der Prozesse und ermöglicht die Kontrolle darüber, ob sich der Prozess gemäß der Arrhenius-Gleichung (2.24) verhält. Die Darstellung der Prozesspolarisation über die Temperatur ermöglicht darüber hinaus die Berechnung der Aktivierungsenergie, welche mit Werten aus der Literatur verglichen werden kann.

Die Ergebnisse des Abschnittes 4.3 sind teilweise meiner Veröffentlichung [134] entnommen. Ergänzt wird die Abhängigkeit der Polarisation vom DOL. Darüber hinaus ist die Diskussion der Ergebnis-

se deutlich ausführlicher und die Methode der Validierung mittels Arrhenius-Diagramm wird näher erläutert.

4.3.1 Graphit-Halbzelle

Der Frequenzbereich der durchgeführten EIS reicht von 0,1 Hz bis 10 kHz. In Abbildung 4.6 a) ist die Impedanz bei 25 °C und variierendem DOL im Nyquist-Diagramm dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass sich die Impedanz mit sinkendem DOL vergrößert. Einen vergleichbaren Trend zeigen Illig et al. [123], ebenfalls bei Graphit-Halbzellen des gleichen Zellmodells. Die stärkste Vergrößerung ist beim gestauchten Halbkreis zu verzeichnen, in dem die Migration der Ionen durch die SEI und der Ladungsdurchtritt die dominanten Polarisierungseffekte sind [19; 20; 41; 42; 129]. Anhand des lokalen Maximums des Halbkreises kann die charakteristische Anregungsfrequenz des dominanten Prozesses abgeschätzt werden [41]. Sie beträgt 10 Hz für die delithiierte Anode. Nach Abgleich mit der Literatur wird in diesem Frequenzbereich der Ladungsdurchtritt des Graphits angeregt [74; 123; 135]. Deswegen wird vermutet, dass ein Anstieg des Ladungsdurchtritts die Ursache für den Impedanzanstieg bei niedrigem DOL ist.

Im Vergleich zur EIS ermöglicht die eDRT eine vereinfachte Trennung von einzelnen Transportprozessen und wird deshalb im Folgenden anhand Abbildung 4.6 b) analysiert. Insgesamt werden acht Peaks identifiziert, wodurch die Maximalanzahl von realen Prozessen im betrachteten Frequenzbereich auf acht beschränkt werden kann. Es ist möglich und sehr wahrscheinlich, dass die Polarisierung einiger Prozesse durch eine Vielzahl von Peaks dargestellt wird [74; 123; 135]. Gemäß den Ausführungen in Unterabschnitt 4.2.6 berechnet sich die Polarisierung eines Peaks im Wesentlichen anhand der Peakhöhe

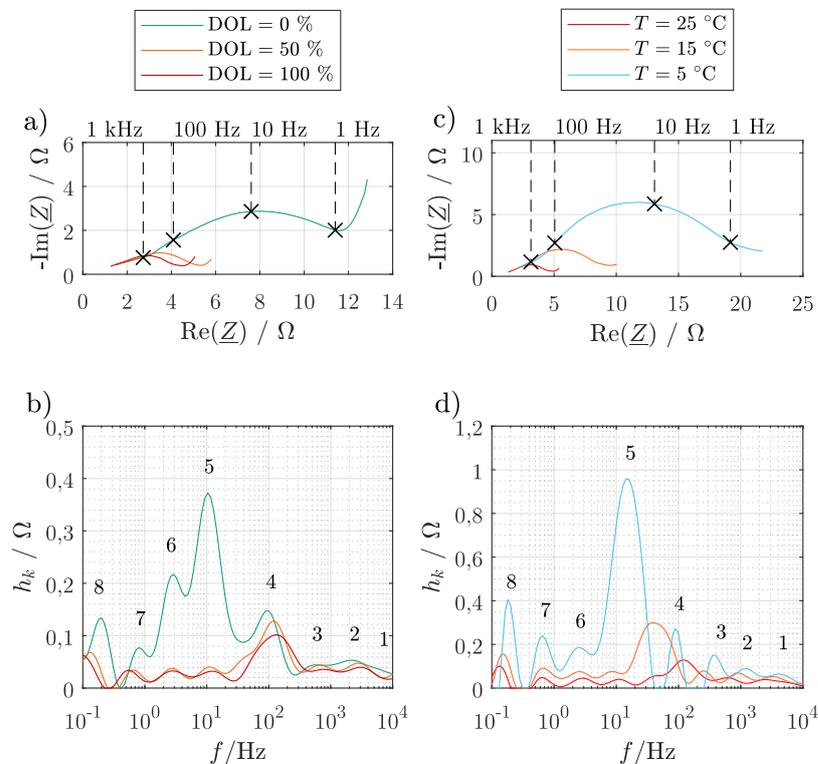


Abbildung 4.6: EIS in a) und eDRT in b) bei 25 °C und variierendem DOL. EIS in c) und eDRT in d) bei 40 % DOL und variierender Temperatur. $\lambda = 0,0264$, $n_r = 3 n_f$.

und Peakbreite. Der größte Polarisationsanstieg liegt im Frequenzbereich zwischen 0,4 Hz und 30 Hz. Es wird zunächst angenommen, dass die Peaks 5, 6 und eventuell 7 der Polarisation des Ladungsdurchtritts zugeordnet werden können, da bei niedrigen DOL ein hoher Ladungsdurchtrittswiderstand vorliegt. Vermutlich weil das Material bereits stark delithiiert ist und eine weitere Delithiierung mit sehr hohem Energieaufwand verbunden ist [135]. Mit steigender Frequenz verringert sich der Einfluss des DOL, was im Detail von Schmidt et al. [136] gezeigt wird. Bei Peak 4 liegt eine geringe Abhängigkeit vom DOL vor. Nach Abgleich mit der Literatur [123; 129; 135] wird vermutet, dass hier die Polarisation der SEI vorliegt. Es ist jedoch keine Erklärung bekannt, warum sich die Impedanz der SEI mit ansteigendem DOL verringert. Besenhard et al. [137] beobachten anhand einer Materialcharakterisierung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie (TOF-SIMS), dass die SEI bei niedrigen Elektrodenpotentialen, respektive hohen Lithiierungsgraden, dicker zu sein scheint, wodurch die Vermutung naheliegt, dass die Impedanz dementsprechend größer ist. Bei den Ergebnissen von Hahn et al. [126] ist für hohe DOL ein Anstieg der SEI-Impedanz zu verzeichnen. Zhao et al. [127] zeigen eine Badewannen-Charakteristik des SEI-Widerstands über den SOC und bei Schmidt et al. [136] ist die Abhängigkeit der Widerstände im betrachteten Frequenzbereich von 100 Hz vernachlässigbar gering. Hahn et al. [126] und Schmidt et al. [136] verwendeten Zellen des gleichen Herstellers, jedoch wurde bei erstgenanntem die Zelle geöffnet und die Anode in einem Experimentallaufbau untersucht. Trotzdem zeigen beide Gruppen unterschiedliche Ergebnisse, was verdeutlicht, wie herausfordernd eine korrekte Zuordnung der Prozesse ist. Darüber hinaus zeigt der Vergleich mit den Ergebnissen von Zhao et al. [127], die eine andere Zelle verwendet haben, dass das SEI-Verhalten bei verschiedenen Zellen sehr unterschiedlich sein kann. Illig et al. [113] untersuchten ebenfalls die A12318650m1A und können keine nennenswerten Änderungen der Impedanz in dem für die SEI relevanten Frequenzbereich von ca. 100 Hz verzeichnen. Ein möglicher Erklärungsansatz für den Anstieg der SEI-Impedanz mit abnehmendem DOL könnte im Dilatationsverhalten von Graphit liegen. Die Schichtdicke der Graphen-Lagen wird entsprechend den Ausführungen in Unterabschnitt 3.3.3 mit abnehmendem DOL geringer. Dementsprechend kontrahiert der Partikel, was zu einem Anstieg der SEI Schichtdicke führen könnte und den Polarisationsanteil vergrößert. Diese Theorie ist im Einklang mit den Ergebnissen von Besenhard et al. [137].

Der Peak 8 entspricht vermutlich der Diffusion, während die Peaks 1 bis 3 vermutlich der ionischen Migration oder dem Kontaktwiderstand der Partikel und des Ableiters zugewiesen werden können. Dies lässt sich genauer über das Impedanzverhalten bei variierender Temperatur bestimmen. Abbildung 4.6 c) zeigt die Impedanz der Zelle im Nyquist-Diagramm in Abhängigkeit der Temperatur und einem DOL von 40 %, was im Vollzellaufbau einem SOC von ca. 50 % entspricht. Mit abnehmender Temperatur vergrößert sich der Halbkreis und die gesamte Kurve verschiebt sich nach rechts, da der ohmsche Widerstand zunimmt. Für 5 °C ist ein nahezu perfekter Halbkreis mit einem Maximum bei etwas unter 10 Hz zu beobachten, was darauf hindeutet, dass es einen sehr dominanten Prozess im mittelfrequenten Bereich gibt. Vermutlich sind der Ladungsdurchtritt und die SEI für den Polarisationsanstieg verantwortlich.

Analog zur Analyse des Einflusses des DOL wird im Folgenden der Einfluss der Temperatur anhand der eDRT untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.6 d) dargestellt. Wie bei der EIS ist eine zunehmende Polarisation mit abnehmender Temperatur zu beobachten. Es lassen sich auch bei der Temperaturvariation eine Anzahl von acht Peaks identifizieren. Für Illig et al. [123] kommen für diese Zelle in diesem Frequenzbereich maximal vier Prozesse in Frage: i) Migration der Ionen durch den Elektrolyten, ii) SEI, iii) Ladungsdurchtritt und iv) Diffusion. Hinsichtlich der charakteristischen Anregungsfrequenzen lassen sich die relevanten Prozesse nach Abgleich mit den Ergebnissen von Illig et

al. [123] folgendermaßen zuordnen:

- Ionenmigration: Peak 1 - 3
- SEI: Peak 4 & 5
- Ladungsdurchtritt: Peak 6 & 7
- Diffusion: Peak 8

Es ist fraglich, ob der Kontaktwiderstand der Partikel und des Ableiters ebenfalls in Peak 1 oder 2 zur Geltung kommt. Illig et al. [123] stellten die ionische Migration in der DRT ebenfalls als Peak dar, und damit als resistiv-kapazitiven Prozess. Zur physikochemischen Interpretation stellten sie ein Leitermodell auf, in dem der Prozess der ionischen Migration hingegen nur als rein ohmscher Prozess modelliert wird. Physikalisch betrachtet könnte die Trägheit der Teilchenbewegung zu einer zeitlich verzögerten Polarisierung führen, die sich phänomenologisch als RC oder RQ Prozess modellieren ließe. Inhomogenitäten in der Elektrodenstruktur innerhalb der Zelle könnte die Ursache für mehrere Peaks mit unterschiedlichen Widerständen und Zeitkonstanten sein. Gemäß Illig et al. [123] führen SEI und Bindematerial zu lokal verengten Poren und damit höheren Widerstand. Unvollständig benetzte Poren hätten den gleichen Effekt. Beide Effekte könnten lokal unterschiedlich auftreten und zu lokal unterschiedlichen Widerständen der ionischen Migration führen. Peak 8 ist vermutlich der Diffusion zuzuordnen. Dieser Prozess lässt sich aber nicht vollumfänglich erfassen, da dafür ein breiteres Frequenzspektrum hin zu noch niedrigeren Frequenzen notwendig wäre. Gemäß der initialen Zuordnung der Peaks wäre der Polarisationsanteil der SEI mit Abstand der größte, was zunächst nicht den Erwartungen entspricht.

Deshalb wird in dieser Arbeit eine neue Methode für die Zuweisung der Peaks eingeführt. Sie basiert auf der Eigenschaft von physikochemischen Prozessen, dass deren Polarisierung eine thermische Abhängigkeit aufweist, die der Arrhenius-Gleichung (2.24) folgen muss. Die Polarisierung, bzw. die Leitfähigkeit σ eines Prozesses i berechnet sich gemäß Gleichung (2.25). In der vorgestellten Methode wird die Peakzuweisung der eDRT dahingehend optimiert, dass das thermische Verhalten der Prozesse möglichst präzise einem Arrhenius-Verhalten folgt. Dies wird am Beispiel der ionischen Migration verdeutlicht, für die die Peaks 1 bis 3 in Betracht gezogen werden. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeiten der Peaks von der Temperatur ist in Abbildung 4.7 a) anhand eines Arrhenius-Diagramms dargestellt. Die gemessenen Werte sind anhand der Punkte dargestellt. Zusätzlich sind die Punkte mittels linearer Funktion der Form

$$\log \sigma_i(T)_{\text{Fit}} = m_i \cdot \frac{1000}{T} + b_i \quad (4.16)$$

mit der Steigung der Kurve m_i und dem y -Achsenabschnitt b_i angefitet. Aufgrund der logarithmischen Auftragung der Leitfähigkeit folgt ideales Arrhenius-Verhalten einem linearen Trend, der für alle einzelnen Peaks betrachtet, in keinem Fall zufriedenstellend gut ist. Deshalb werden im nächsten Schritt benachbarte Peaks kombiniert und untersucht, bei welcher Kombination die höchste Übereinstimmung mit dem Arrhenius-Verhalten vorliegt. Dies ist in Abbildung 4.7 b) dargestellt und zeigt, dass für die Summe aller Prozesse 1 bis 3 die höchste Übereinstimmung mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,993 vorliegt. Obwohl Peak 3 somit als Prozess der ionischen Migration identifiziert wurde, wird er für die Identifikation der optimalen Peakkombination für die SEI trotzdem berücksichtigt, um das Ergebnis nachträglich zu validieren. Für die SEI ist die Kombination von Peak 4 und 5 optimal und für den Ladungsdurchtritt (LD) liefert die Kombination von Peak 6 und 7 den optimalen Fit. Die hohe Übereinstimmung der Messpunkte mit dem Arrhenius-Verhalten gibt Grund zur Annahme, dass

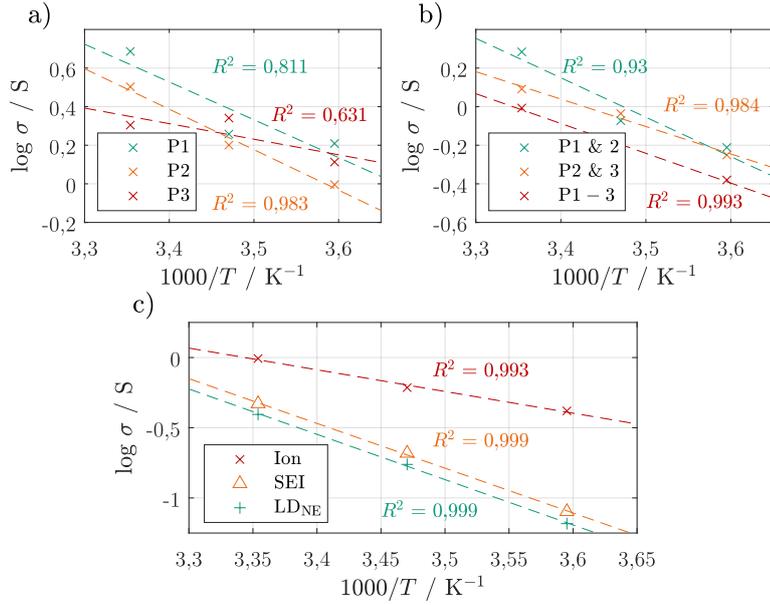


Abbildung 4.7: Arrhenius-Diagramm für die Peaks 1 bis 3 in a), für Kombinationen der Peaks 1 bis 3 in b) und für alle relevanten Prozesse in c).

die initiale Peakzuweisung korrekt ist.

Anhand der Steigungen m_i der Arrhenius-Kurven werden mit folgender Gleichung [126] die Aktivierungsenergien

$$E_{A,i} = -m_i \cdot k_B \cdot 1000 \cdot \ln 10 \quad (4.17)$$

der jeweiligen Prozesse i berechnet. Diese stimmen in guter Näherung mit denen von Illig et al. [123] überein und geben einen weiteren Grund zur Annahme, dass die Peakzuweisung und Prozessidentifikation korrekt ist.

4.3.2 Kommerzielle Vollzelle

Analog zur Halbzelle wird die Vollzelle charakterisiert. Die EIS ist im Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 10 kHz aufgenommen und für drei verschiedene SOC's in Abbildung 4.8 a) als Nyquist-Diagramm dargestellt. Der ohmsche Offset ist für alle Fälle gleich und deutet darauf hin, dass der Widerstand des ionischen Ladungstransports durch den Separator und der Widerstand des elektrischen Ladungstransports durch das Aktivmaterial und die Ableiter nicht vom SOC abhängen. Für mittlere und hohe Ladezustände zeigt die Zelle über den gesamten Frequenzbereich ein ähnliches Verhalten. Bei 0 % SOC hingegen ist ein deutlich höherer Halbkreis und eine höhere Steigung des Diffusionsastes bei Frequenzen niedriger als 1 Hz zu verzeichnen. Ähnlich wie bei der Halbzelle ist vermutlich der Anstieg des Ladungsdurchtrittswiderstandes verantwortlich für die Vergrößerung des Halbkreises. Im Folgenden wird das Polarisationsverhalten anhand der eDRT in Abbildung 4.8 b) analysiert. Der erste Peak der eDRT kann fehlerhaft sein, da in diesem Frequenzbereich induktiv-resistive Effekte wirksam sind, welche in der eDRT jedoch nicht berücksichtigt werden können. Im mittleren Frequenzbereich von 2 Hz bis 60 Hz ist bei 0 % SOC ein deutlicher Anstieg der Peaks beobachtbar, was zunächst darauf hindeutet, dass bei dieser Anregung der Ladungsdurchtritt stattfindet. Die Peaks 1 und 2 sind näherungsweise unabhän-

gig vom SOC, hier ist vermutlich die ionische Migration durch den Elektrolyten für die Polarisation verantwortlich. Die Peaks bei Frequenzen größer gleich 2 Hz sind bei den verschiedenen SOC's ungleich verteilt. In diesem Bereich ist es besonders schwierig die Prozesse zu trennen, da sich der kathodische und anodische Ladungsdurchtritt und die Diffusion überlagern [113].

In Abbildung 4.8 c) ist die EIS bei variabler Temperatur dargestellt. Es zeigt sich eine Vergrößerung des ohmschen Offsets bei Verringerung der Temperatur. Primär deshalb, weil die ionische Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur abnimmt. Ähnlich wie bei den Halbzellen werden die mittelfrequenten Prozesse am gravierendsten beeinflusst, welche in dem Halbkreis zur Geltung kommen. Anhand der eDRT in Abbildung 4.8 d) kann nachvollzogen werden, dass sich der Halbkreis im Nyquist-Diagramms im Wesentlichen aus den vier Peaks 3 bis 6 zusammensetzt, welche die Migration durch die SEI und den anodischen und kathodischen Ladungsdurchtritt darstellen. Analog zur Analyse der Polarisation der Halbzellen werden ebenfalls für die Vollzellen die Peaks in der eDRT den Prozessen zugewiesen, sodass die Fits der Arrhenius-Kurven möglichst präzise sind. Die optimale Zuordnung wird folgendermaßen erzielt:

- Ionenmigration: Peak 1 & 2
- SEI: Peak 3 & 4
- Ladungsdurchtritt: Peak 5 & 6
- Diffusion: Peak 7

Der anodische und kathodische Ladungsdurchtritt konnte dabei nicht getrennt werden. Die Ergebnisse von Schindler [83], der sowohl die LFP-Kathode als auch die Graphit-Anode im Experimentalzellen-Aufbau charakterisiert hat, zeigen, dass im Frequenzbereich von Peak 5 und 6 die Anode den deutlich größeren Polarisationsanteil zeigt. Die Tatsache, dass die ermittelten charakteristischen Anregungsfrequenzen und die Aktivierungsenergien des Ladungsdurchtritts mit denen der Graphit-Halbzelle sehr gut übereinstimmen (siehe Tabelle 4.2), gibt Grund zu der Annahme, dass es sich hierbei auch primär um den anodischen Ladungsdurchtritt handelt. Dass der Fit die gemessenen Werte weniger gut abbildet, könnte ein Indiz dafür sein, dass der kathodische Ladungsdurchtritt in diesem Frequenzbereich vorliegt und das Arrhenius-Verhalten des anodischen Ladungsdurchtritts verzerrt.

Bei Peak 7 handelt es sich wahrscheinlich um die Diffusion. Da dieser Prozess später für die dynamische Impedanzanalyse während der Schnellladeexperimente aufgrund zu geringer Frequenzen, respektive zu langer Messperioden uninteressant ist, wird dieser Prozess nicht weiter analysiert. Das Arrhenius-Verhalten der SEI kann von den drei dargestellten Prozessen am präzisesten dargestellt werden. Aus der zugrunde liegenden Peakzuweisung folgt jedoch, dass die SEI eine signifikante Abhängigkeit von dem Ladezustand zeigt, wie in Abbildung 4.8 b) beobachtet werden kann. Die charakteristischen Anregungsfrequenzen der SEI und die Aktivierungsenergien sind mit denen der Halbzelle (siehe Tabelle 4.2), und den Angaben aus der Literatur [123] vergleichbar, was Grund zur Annahme gibt, dass die Peakzuweisung korrekt ist. Die Peaks 1 und 2 können der ionischen Migration durch den Elektrolyten zugewiesen werden. Obwohl Peak 1 fehlerhaft sein kann, wurde dieser für die Optimierung der Peakzuweisung berücksichtigt und ergibt einen wesentlich präziseren Fit der Arrhenius-Kurve. Möglicherweise sind induktive Effekte die Ursache für die Abweichungen vom idealen Verhalten, doch grundsätzlich wird das Arrhenius-Verhalten ausreichend gut abgebildet. Die Ergebnisse der Zellcharakterisierung der graphitischen Halbzelle und der Vollzelle sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

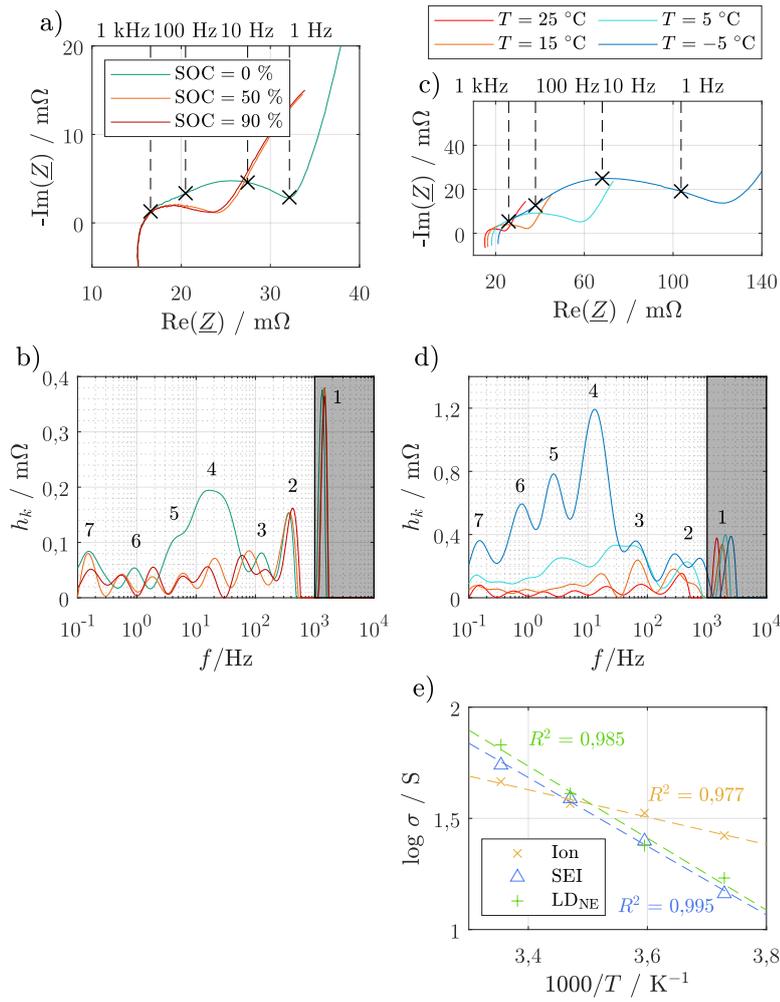


Abbildung 4.8: EIS in a) und eDRT in b) bei 25 °C und variierendem SOC. EIS in c) und eDRT in d) bei 50 % SOC und variierender Temperatur. Arrhenius-Diagramm mit linearem Fit, dargestellt als gestrichelte Linien, in e). $\lambda = 0,0483$, $n_\tau = 3 n_f$.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der identifizierten Prozesse, deren charakteristische Anregungsfrequenzen (*für 5 °C) und Aktivierungsenergien für Halbzellen (HZ) und Vollzellen (VZ).

Prozess	Zelle	Peaks	f_{char}^* [Hz]	E_A [eV]
Ion	HZ	1 - 3	400 - 5000	0,31 (0,14 ^[123])
	VZ	1 & 2	2000 & 400	0,24
SEI	HZ	4 & 5	100 & 10	0,63 (0,72 ^[123])
	VZ	3 & 4	70 & 30	0,61
LD _{NE}	HZ	6 & 7	2 & 0,8	0,64 (0,79 ^[123])
	VZ	5 & 6	3 & 1	0,64

5 Retrospektive Detektion von Lithium-Metallabscheidung

Mit retrospektiven Detektionsverfahren wird Lithium-Metallabscheidung (LM) nach Abschluss der Schnellladephase detektiert. Diese Methoden haben jedoch den Nachteil, dass der Alterungsmechanismus erst im Nachhinein detektiert wird und dieser somit nicht gänzlich verhindert werden kann. Die Detektion von LM auf Grundlage der in Unterabschnitt 3.3.2 beschriebenen Spannungsanomalie, stellt eine etabliertes Verfahren dar und kann daher als Referenzmethode für die Diagnose verwendet werden. Diese wird zunächst mit dem Ziel weiterentwickelt, die Sensitivität und Zuverlässigkeit zu erhöhen sowie irreversible Verluste anhand reversibler Effekte abschätzen zu können. Außerdem werden die Anforderungen an die Messtechnik bewertet und ein Mindestmaß identifiziert. Zusätzlich wird eine neue, impedanzbasierte Detektionsmethode entwickelt, welche ebenfalls hinsichtlich Sensitivität und Zuverlässigkeit bewertet wird. Da die Analyse der Impedanz mit gezielter Frequenzanregung Rückschlüsse auf physikalische Prozesse zulässt, erweitert diese Untersuchungsmethode außerdem das Verständnis der Effekte in Verbindung mit LM. Außerdem soll für beide Methoden eine automatische Detektion ermöglicht werden, damit sie im BMS verwendet werden können.

5.1 Überblick retrospektiver Detektionsmethoden

In der Literatur sind zahlreiche retrospektive Detektionsmethoden vorgestellt. Burns et al. [111] detektieren irreversible LM anhand des Coulomb-Wirkungsgrades eines Zyklus, der sich anhand Gleichung (4.2) berechnen lässt. Aufgrund der geringen Reversibilität der LM im Vergleich zur Interkalation führt dieser Degradationsmechanismus dazu, dass weniger Ladung entladen werden kann als vorher geladen wurde. Die Vorteile dieser Methode sind die besonders hohe Sensitivität und Zuverlässigkeit, vorausgesetzt, die Messgenauigkeit des Stroms für die Berechnung der Ladungsmenge gemäß Gleichung (4.4) ist entsprechend hoch. Für die Anwendung im BMS ist die Methode jedoch unbrauchbar, weil folgende zwei Voraussetzungen gegeben sein müssen:

- Die Zelle muss vor dem Ladevorgang vollständig entladen sein und nach dem Ladevorgang wieder vollständig entladen werden, damit die ge- und entladene Ladungsmenge über den Strom integriert werden kann. Dabei ist eine möglichst geringe C-Rate für die CC-Phase und eine langwierige CV-Phase beim Entladen notwendig, damit der Ladezustand von 0% SOC möglichst gut erreicht wird. Deswegen ist die Methode sehr zeitaufwendig.
- Zudem wird eine äußerst hohe Messgenauigkeit für den Strom benötigt, womit die Diagnose aufgrund zu hoher Kosten der Messtechnik nicht mehr ökonomisch sinnvoll wäre.

Zudem werden zahlreiche, in Abschnitt 3.3 zusammengefasste, Anomalien für die Detektion genutzt. Die ausgereifteste Methode zur Detektion von reversibler LM ist die DVA. Zahlreiche Veröffentlichungen zeigen den Einfluss des sich auflösenden metallischen Lithiums auf das Spannungsverhalten während der Relaxation [6; 9; 11; 15; 72; 76; 138] und während der Entladung mit geringer Stromstärke [7–

10; 15; 72; 89], größtenteils an kommerziellen Vollzellen aller Art, aber auch an Experimentalzellen [74; 76; 85; 87]. Die Oxidation des metallischen Lithiums äußert sich gemäß Abschnitt 3.3 als Spannungsplateau und bei der Ableitung nach der Zeit bzw. der Ladungsmenge als lokales Minimum. Je nach Ausmaß der LM bedarf die Detektion einer Dauer zwischen einigen Minuten [6] bis zu wenigen Stunden [89]. In jedem Fall ist diese Methode schneller als die Ermittlung des Coulomb-Wirkungsgrades und darüber hinaus mit weniger komplexer Messtechnik realisierbar, wodurch sie für die Anwendung im BMS interessant ist. Koleti et al. [11] haben auf Grundlage dieser Methode eine selbstlernende Laderegulation entwickelt. Die Batterien sind jedoch sehr schnell gealtert, weil die Sensitivität der DVA-Methode zu gering war.

Neben LM-bedingten Anomalien im Spannungsverhalten können Anomalien im Dilatationsverhalten beobachtet werden [12–15; 17; 32; 91]. Bitzer und Gruhle machen in ihrer Studie [12] anhand von Berechnungen deutlich, dass das metallisch abgeschiedene Lithium ca. das Vierfache dessen einnimmt, was das interkalierendes Lithium einnehmen würde. Für den Fall, dass sich das metallische Lithium während der Relaxation auflöst, verringert sich demnach das Volumen der Anode und damit die Dicke der Zelle, was zu einer auffällig hohen Dilatationsänderung führt [15; 18]. Im Vergleich zur DVA ist eine frühere Detektion möglich, die Sensitivität bewegt sich auf dem gleichen Niveau [18]. Nach aktuellem Stand der Technik ist sie jedoch lediglich an Pouch-Zellen anwendbar und bedarf eines präzisen, und daher kostspieligen Dilatationssensors.

Weniger erforscht ist der Effekt des sich auflösenden Lithiums auf das Impedanzverhalten nach dem Schnellladen und während der Relaxation. Zu diesem Thema zeigt die Studie von Schindler et al. [6], eine verlangsamte und lineare Relaxation der Impedanz nach erfolgter LM, wobei nach unkritischem Ladeverfahren ein exponentiell abklingender Verlauf der Impedanz zu beobachten ist. Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zur Spannungsanalyse ist, dass durch gut gewählte Anregungsfrequenzen einzelne Transportprozesse der Zelle separat angeregt werden können und somit i) eine Interpretation der Ergebnisse vereinfacht wird und ii) die Sensitivität erhöht wird, da Prozesse, die von LM unbeeinflusst sind, nicht im Signal enthalten sind. Daher wird in dieser Arbeit besonderes Augenmerk auf diesen Ansatz gelegt. Darüber hinaus wird die Methode der Spannungsanalyse weiterentwickelt, da keine zusätzlichen Messgeräte in das System integriert werden müssen und die Komplexität und die Kosten daher gering sind.

5.2 Experimentelle Durchführung

Um LM zu provozieren, werden Schnellladungen bei -5 °C durchgeführt. Davor werden die Zellen für mindestens acht Stunden in der Klimakammer abgekühlt. Dies entspricht dem 1. Schritt der Prozedur, dargestellt in Abbildung 5.1. In Schritt 2 wird die Zelle nach einem CCCV-Protokoll mit einem konstanten Entladestrom von $C/5$ bis 2 V und einer CV-Phase mit einem Abbruchkriterium von $I \geq -C/30$ entladen. Dieser Zustand wird als der elektrochemische Referenzzustand definiert, in den die Zellen nach jedem Zyklus zurückgeführt werden. In Schritt 3 wird die Zelle mit einer C-Rate von $C/5$ auf einen SOC von 65% geladen. Aufgrund der niedrigen Laderate, dem moderaten Ladezustand sowie der niedrigen resultierenden Zellspannung kann LM für diesen Schritt ausgeschlossen werden. In Schritt 4 folgt eine minimale Ruhezeit von 2 h , um eine ausreichende Equilibrierung von Spannung und Temperatur zu gewährleisten. Schritt 5 ist der Schnellladevorgang mit einer einzigen CC-Phase von 65% bis 80% SOC. Die C-Rate wird während der Versuchsreihen variiert, wie Tabelle 5.1 zusammenfasst.

Tabelle 5.1: Überblick der durchgeführten Messungen.

	Spannungsanalyse	Impedanzrelaxation
Proben für Detektion während Relaxation / Entladung	2 / 4	4 / 0
C-Raten	1; 2; 2,5; 3; 3,5	0,5; 1,5; 2; 2,5
Zyklen pro C-Rate	3	3
Schnellladen von - bis	65 - 80% SOC	65 - 80% SOC
Temperatur	-5 °C	-5 °C

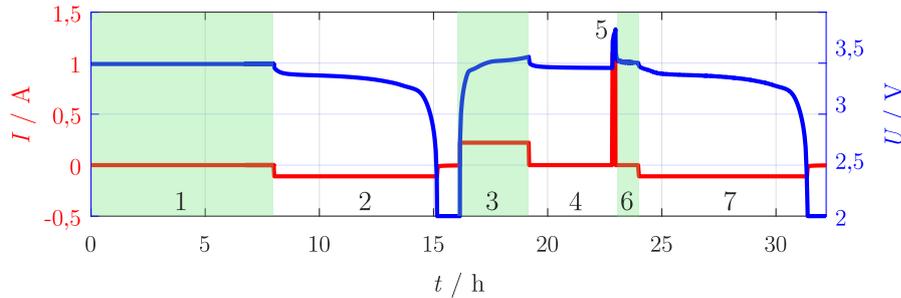


Abbildung 5.1: Strom-Spannungsdiagramm eines Zyklus mit dem Ziel LM zu provozieren und zu detektieren. Temperaturequilibration auf -5 °C in 1, Entladen auf 0% SOC in 2, unkritisches Laden auf 65% SOC in 3, Relaxation in 4, Schnellladen auf 80% SOC in 5, LM-Detektion in 6 und Entladen zurück auf 0% SOC in 7.

Die vom Hersteller empfohlenen Grenzwerte für die Zellspannungen werden überschritten, ohne dass die Zellen dabei überladen werden. Auf die Schnellladung folgt in Schritt 6 die retrospektive Detektion von LM, wobei die DVA bei zwei Proben während der Relaxation und bei vier Proben während der Entladung mit $C/20$ durchgeführt wird. Im letzten Schritt wird die Batterie wieder entladen, um zum elektrochemischen Referenzzustand zurückzukehren. Der Ablauf des gesamten Protokolls ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Nach einem vollen Zyklus wird die irreversibel verlorene Ladungsmenge Q_{irr} mittels *Coulomb-Counting* gemäß Gleichung (4.3) als Differenz der geladenen Ladungsmenge (Q_{ch} ; Schritt 3 und 5) und der entladenen Ladungsmenge (Q_{dch} ; Schritt 6 im Falle der Detektion während des Entladens und Schritt 7) berechnet. Bei den gewählten Temperaturen und C-Raten wird Q_{irr} hauptsächlich auf LM zurückgeführt [111]. Ein signifikant positiver Betrag von Q_{irr} ist daher ein Indiz dafür, dass im aktuellen Zyklus irreversible LM aufgetreten ist. Dies bedeutet wiederum nicht zwangsläufig, dass LM mit absoluter Gewissheit ausgeschlossen werden kann, wenn ein sehr geringer und daher nicht messbarer Betrag vorliegt. Zum einen kann die Menge des abgeschiedenen Lithiums so gering sein, dass die Messgenauigkeit für eine Detektion nicht ausreicht, zum anderen ist es möglich, dass sich das Lithium vollständig reversibel abgeschieden hat, sodass keine irreversiblen Verluste vorliegen. Um die Reproduzierbarkeit zu zeigen, wird jede C-Rate dreimal wiederholt.

5.3 Detektion mittels differentieller Spannungsanalyse

5.3.1 Stand der Forschung

Die Auswirkungen des Mischpotentials aufgrund reversibel abgeschiedenen Lithiums können im Anschluss des Ladevorgangs im Spannungssignal beobachtet werden. Nach unkritischem Ladevorgang ohne LM kann während der Relaxation ein exponentielles Verhalten der differentiellen Spannung beobachtet werden, wie die grüne Kurve in Abbildung 5.2 a) zeigt. Nach kritischem Ladevorgang kommt es während der Relaxation aufgrund der partiellen Reversibilität von LM zur Auflösung von metallischem Lithium. Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 3.3 führt dies zu einem Mischpotential, was bei der differentiellen Spannung zu einer Abweichung vom exponentiellen Verhalten führt, wie die orange und rote Kurve in Abbildung 5.2 a) demonstrieren. Bei deutlichen Fällen prägt sich ein Plateau bis hin zu einem lokalen Minimum aus. Für ein derart deutliches Signal muss die Menge des reversibel abgeschiedenen Lithiums groß sein.

Petzl und Danzer [8] stellen die Hypothesen auf, dass während des Entladens nach erfolgter LM i) das *Stripping* und die Deinterkalation von Li^+ -Ionen sequenziell ablaufen und ii) dass der Zeitpunkt des lokalen Minimums in der Kurve der differentiellen Spannung das Ende des *Stripping*-Prozesses offenbart. Die erste Hypothese konnte von Zinth et al. [89] anhand von Neutronendiffraktion während des Entladens von kritisch geladenen Zellen experimentell bestätigt werden. Die zweite Hypothese wurde von Hein et al. [139] mittels Simulationen von LM-Einflüssen auf die Zellspannung anhand eines elektrochemischen 3D-Mikrostruktur-Modells bestätigt. Mit der Information über das Ende des *Stripping*-Vorgangs während der Entladung lässt sich die reversibel abgeschiedene Ladungsmenge

$$Q_{\text{rev}} = t_{\text{Str, end}} \cdot I_{\text{dch}} \quad (5.1)$$

über das Produkt von Entladedauer bis zum lokalen Minimum $t_{\text{Str, end}}$ und Entladestrom I_{dch} abschätzen. Der Nachteil der Detektion während des Entladens ist die Überlagerung der Anomalie mit Polarisierungseffekten aufgrund des Entladestroms. Aus diesem Grund halten Schindler et al. [6] die Detektion während der Relaxation für einfacher, da keine Signalüberlagerungen vorhanden sind. Der Vorteil der Methode während des Entladens ist, dass die Ladungsmenge des reversibel abgeschiedene Lithium Q_{rev} abgeschätzt werden kann.

Ein Nachteil der Detektion mittels DVA ist, dass die Anomalie des lokalen Minimums mit gewöhnlichen Phasenübergängen im Aktivmaterial verwechselt werden kann [10], da diese ebenfalls zu lokalen Minima in der differentiellen Spannung führen [109]. Zudem demonstrieren Campbell et al. [10], dass das Nichtvorhandensein dieser Anomalie nicht zwangsläufig bedeutet, dass kein LM stattgefunden hat, da irreversible metallische Abscheidungen nicht detektiert werden können. Aufgrund der geringen Anforderungen an die Messtechnik stellt die DVA eine interessante Möglichkeit dar, die operando Detektion von LM im BMS zu integrieren. Die dafür benötigten Spannungssensoren sind standardmäßig vorhanden und müssen lediglich ein Mindestmaß an Messgenauigkeit und Abtastfrequenz erfüllen. Jedoch zeigt die Studie von Koleti et al. [11], dass die Sensitivität zu gering für den Einsatz in einer Laderegelung ist. Zudem belegen Campbell et al. [10], dass die Methode LM nicht in jedem Fall detektiert. Beide Gruppen haben bereits Methoden vorgestellt, mit denen die Sensitivität erhöht werden kann. Koleti et al. [11] zeigen in ihrer Studie, dass im Falle eines CCCV-Ladeverfahrens die Detektion von LM davon abhängt, wie hoch der Ladestrom bei Abbruch der CV-Phase ist. Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass die Oxidation des metallischen Lithiums noch während des CV-Ladeverfahrens beginnen kann, wenn das Anodenpotential aufgrund verringerter Ladeströme den kritischen Wert von

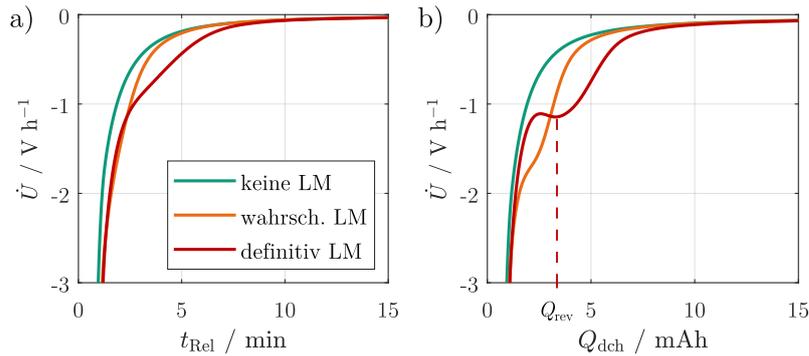


Abbildung 5.2: Charakteristisches Verhalten der differentiellen Spannung während der Relaxation nach dem Ladevorgang mit und ohne induzierte LM in a) und während einer Entladung mit C/20 in b) (modifiziert aus [140]).

0 V geg. Li/Li⁺ wieder übersteigt. Je mehr metallisches Lithium sich während der CV-Phase auflöst, desto unwahrscheinlicher ist die Detektion. Um die Sensitivität zu maximieren, hat die Gruppe den Zeitpunkt der CV-Phase ermittelt, bei der das Anodenpotential bei 0 V geg. Li/Li⁺ liegt und den hier anliegenden Ladestrom als Abbruchkriterium festgelegt. Die CV-Phase ist für Schnellladeprozesse aufgrund von zu geringen Ladeströmen nicht sinnvoll, deswegen wird dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Campbell et al. [10] haben die Sensitivität der Methode erhöht, indem sie den Start- und Endpunkt der Kurvenbeugung identifiziert haben, der bei weniger deutlichen Fällen beobachtbar ist, wie z.B. bei der orangenen Kurve in Abbildung 5.2 b). Die minimale Detektionsgrenze liegt bei 2% der Nennkapazität, was für die Anwendung in einer Laderegulierung noch zu hoch ist.

In dieser Arbeit wird eine modellgestützte Erweiterung entwickelt, welche die Sensitivität der weiterentwickelten Methoden von Koleti et al. [11] und Campbell et al. [10] übersteigt, außerdem die Zuverlässigkeit der Methode erhöht und eine automatisierte Detektion ermöglicht.

5.3.2 Voruntersuchungen an Graphit-Experimentalzellen

Für die Weiterentwicklung der Detektion mittels DVA werden Experimente mit einer Graphit-Experimentalzelle durchgeführt, um die Effekte im Spannungsrelaxationsverhalten nach LM separiert von denen der Kathode zu untersuchen. Dazu wird das Anodenmaterial aus einer Routejade SLPB 526495 entnommen und in eine *PAT-Cell* gemäß den Ausführungen in Abschnitt 4.1 integriert. Für diese Studie wurde eine Batterie des Herstellers Routejade ausgewählt, da es sich um eine Pouch-Zelle handelt und die Zellöffnung deutlich einfacher durchzuführen ist als bei der zylindrischen A123 APR18650m1A. Informationen zu der Routejade SLPB 526495 befinden sich im Anhang in Tabelle A.5.

Zunächst wird die Graphit-Elektrode mit Hilfe eines CCCV-Ladeverfahrens auf einen initialen DOL jenseits der 2. Interkalationsstufe, respektive auf das Potentialplateau des Zweiphasenbereichs von LiC₆ und LiC₁₂ lithiiert. Um dies zu erreichen, wird ausgehend von einer vollständig delithiierten Elektrode zunächst mit C/5 auf 80 mV lithiiert und sechs Stunden lang auf diesem Potential gehalten. Danach wird die Elektrode mit 0,5C und 10C lithiiert, bis ein Ladedurchsatz von 3% DOL erreicht ist. Bei 10C beträgt die Ladeschlussspannung -0,6 V geg. Li/Li⁺, wodurch signifikante LM induziert wird. Anschließend wird das Spannungsverhalten des nachfolgenden Relaxationsschritts analysiert. Der anfängliche DOL wird so gewählt, dass er jenseits der 2. Interkalationsstufe liegt, damit die Anode nicht zu einem DOL unterhalb der Stufe 2 relaxiert, was zu einem Phasenübergang führen würde und mit den Auswirkungen der Auflösung von metallischem Lithium verwechselt werden könnte [8; 10].

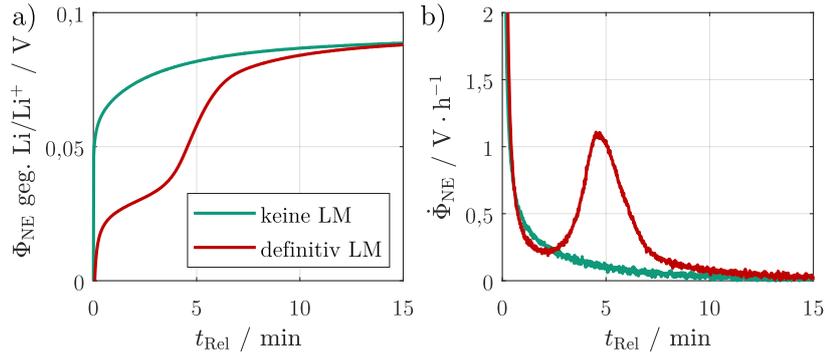


Abbildung 5.3: Potentialverhalten der Graphit-Elektrode während Relaxation und nach kritischer und unkritischer Lithiierung in a). Zeitliche Ableitung der Potentialverläufe in b) (modifiziert aus [140]).

Ergebnisse

Der Potentialverlauf und dessen zeitliche Ableitung während der Relaxation nach 0,5C und 10C sind in Abbildung 5.3 a) und b) abgebildet. Die Relaxation nach unkritischer Lithiierung zeigt erst einen instantanen Potentialanstieg und danach ein exponentielles Verhalten. Ursache für Ersteres sind abklingende Überspannungen von sehr schnell oder instantan ablaufenden Prozessen, wie der Ionentransport durch den Elektrolyt oder der Elektronentransport. Ursache für das exponentielle Abklingverhalten sind insbesondere Diffusions- und Ladungsdurchtrittsüberspannungen. Nach kritischer Lithiierung mit induzierter LM zeigt sich in Abbildung 5.3 a) eine gebremste Relaxation, sodass sich ein Plateau abzeichnet. Für diesen Effekt ist das Mischpotential verantwortlich, welches sich aufgrund der parallel ablaufenden Reaktionen der Inter- und Deinterkalation



und der Oxidation und Reduktion von metallischem Lithium



einstellt. Die Oxidation des metallischen Lithiums beginnt, wenn das Potential 0 V geg. Li/Li⁺ übersteigt, sodass die Anomalie erst oberhalb dieser Grenze beginnt und das Potential im weiteren Verlauf gering hält. Der qualitative Verlauf der Kurve ist mit dem Ergebnis von Uhlmann et al. [76] vergleichbar. Die Kurve der zeitlichen Ableitung des Potentials nach kritischem Ladevorgang in Abbildung 5.3 b) lässt sich in drei Bereiche unterteilen. Der erste Bereich nimmt ca. 150 s ein und zeigt ein exponentiell abklingendes Verhalten aufgrund von Ladungsdurchtritts- und Diffusionsüberspannungen. Der zweite Bereich dauert an bis ungefähr 400 s und zeigt eine Art Gauß'sche Glockenkurve. Da jenseits der 2. Interkalationsstufe mit der kritischen Lithiierung begonnen wurde, kann der *Stage 2*-Phasenübergang als Ursache des Peaks ausgeschlossen werden. Für die modellgestützte Detektion wird dieser für LM charakteristische Peak in der differentiellen Spannung mit einer Gauß-Funktion modelliert.

Im dritten Bereich konvergiert die differentielle Spannung gegen 0 V/h, da die noch vorhandenen Überspannungen abklingen.

5.3.3 Modellgestützte Analyse des Spannungsverhaltens

Die Inhalte der Unterabschnitte 5.3.3 - 5.3.5 sind größtenteils meiner Veröffentlichung [140] entnommen. Ergänzt werden die Ergebnisse für den Entladefall.

Die DVA kann sowohl für die Relaxation als auch für die Entladung mit geringen C-Raten für die Detektion von LM verwendet werden. In dieser Arbeit sollen für beide Fälle jeweils zwei Modellfunktionen entwickelt werden, die eine automatisierte Detektion erlauben. Die erste Funktion wird das gewöhnliche Spannungsverhalten ohne die Einflüsse der LM darstellen. Außerdem ist die erste Modellfunktion so konstruiert, dass sie die Anomalien im Spannungsverhalten aufgrund von LM nicht darstellen kann. Der Fehler zwischen der ersten Modellfunktion und der Messung wird als Indikator für die Detektion von LM herangezogen – je größer der Fehler, desto wahrscheinlicher ist das Vorhandensein von LM. Mit der zweiten Modellfunktion wird zusätzlich zum exponentiellen Verhalten, der für LM charakteristische Peak als Gauß-Funktion modelliert.

Relaxation

Der Verlauf der differentiellen Spannung nach unkritischen Ladevorgängen kann als exponentiell abklingend charakterisiert werden, wie die grüne Kurve in Abbildung 5.2 a) veranschaulicht. Die Ursache für dieses Verhalten sind exponentiell abklingende Überspannungen von Transportprozessen. Ein weit verbreiteter Ansatz das Spannungsverhalten zu modellieren, ist die Verwendung von Ersatzschaltbildmodellen. Diese bestehen meist aus einer idealen Spannungsquelle für die Ruhespannung, einem ohmschen Widerstand für instantane und schnelle Prozesse im Zeitbereich von Millisekunden, und einer variablen Anzahl von resistiv-kapazitiven Elementen mit Zeitkonstanten größer als einer Sekunde [141–144]. In Tabelle 5.2 sind die wichtigsten Prozesse und elektrischen Elemente für die Modellierung im Zeitbereich zusammengefasst. Abbildung 5.4 zeigt das Ersatzschaltbild, das alle relevanten ohmschen und resistiv-kapazitiven Prozesse darstellt.

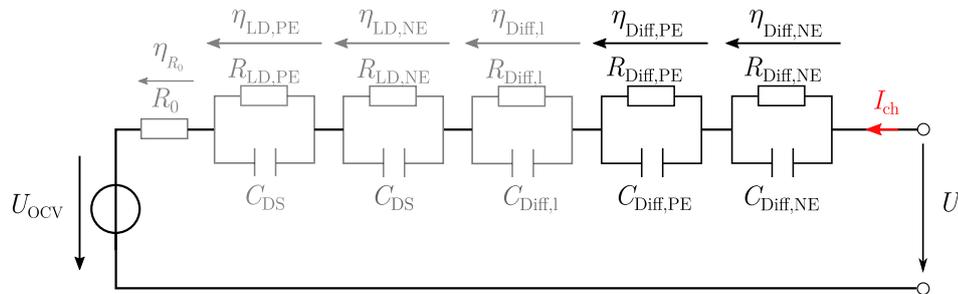


Abbildung 5.4: Ersatzschaltbild zur Modellierung des Spannungsverhaltens. Ladungsdurchtritt, Diffusion im Elektrolyt und ohmsche Verluste werden in der Modellfunktion nicht berücksichtigt und sind deswegen ausgegraut (modifiziert aus [140]).

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der wichtigsten Transportprozesse, deren Zeitkonstanten, in welcher Komponente sie stattfinden, und mit welchen konzentrierten Elementen sie im Zeitbereich modelliert werden.

Transportprozess	Komponente	Zeitkonstante	Elektrisches Element
Elektronentransport	Ableiter und Aktivmaterial	-	R_0
Ionische Migration	Elektrolyt und SEI	$\mu\text{s} - \text{ms}$	
Ladungsdurchtritt (LD)	Pos. Elektrode	$\text{ms} - \text{s}$	$R_{\text{LD,PE}} \parallel C_{\text{DS}}$
	Neg. Elektrode	$\text{ms} - \text{s}$	$R_{\text{LD,NE}} \parallel C_{\text{DS}}$
Diffusion (Diff)	Elektrolyt	$\text{s} - \text{min}$	$R_{\text{Diff,I}} \parallel C_{\text{Diff,I}}$
	Pos. Elektrode	$\text{min} - \text{h}$	$R_{\text{Diff,PE}} \parallel C_{\text{Diff,PE}}$
	Neg. Elektrode	$\text{min} - \text{h}$	$R_{\text{Diff,NE}} \parallel C_{\text{Diff,NE}}$

Gemäß Ersatzschaltbild in Abbildung 5.4 wird das Spannungsverhalten

$$\begin{aligned}
 U &= U_{\text{OCV}} + I_{\text{K}} \cdot R_0 \\
 &+ I_{\text{ch}} \cdot R_{\text{LD,PE}} \cdot \exp\left\{\frac{-t_{\text{Rel}}}{\tau_{\text{LD,PE}}}\right\} \\
 &+ I_{\text{ch}} \cdot R_{\text{LD,NE}} \cdot \exp\left\{\frac{-t_{\text{Rel}}}{\tau_{\text{LD,NE}}}\right\} \\
 &+ I_{\text{ch}} \cdot R_{\text{Diff,I}} \cdot \exp\left\{\frac{-t_{\text{Rel}}}{\tau_{\text{Diff,I}}}\right\} \\
 &+ I_{\text{ch}} \cdot R_{\text{Diff,PE}} \cdot \exp\left\{\frac{-t_{\text{Rel}}}{\tau_{\text{Diff,PE}}}\right\} \\
 &+ I_{\text{ch}} \cdot R_{\text{Diff,NE}} \cdot \exp\left\{\frac{-t_{\text{Rel}}}{\tau_{\text{Diff,NE}}}\right\}
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

aus der Ruhespannung U_{OCV} , dem aktuell anliegenden Klemmstrom I_{K} , welcher im Fall der Relaxation null ist, dem vorher aufgeprägtem Ladestrom I_{ch} , den Polarisationsanteilen R_i und den Zeitkonstanten τ_i der entsprechenden Transportprozesse i und der Relaxationszeit t_{Rel} berechnet. Die ersten 90s werden für die Detektion ignoriert, sodass die schnell ablaufenden Prozesse des Ladungsdurchtritts und des Ionentransports durch Elektrolyt und SEI in der Modellgleichung nicht berücksichtigt werden. Ebenso wird die Diffusion im Elektrolyt nicht berücksichtigt, die innerhalb einer Minute abgeklungen sein sollte [145]. Für die Detektion von LM sind die ersten 90s der Relaxation irrelevant, weil die Polarisationseffekte der normalen Transportprozesse zu dominant sind, um LM-Effekte herauszufiltern. Daher wird die Modellfunktion insofern vereinfacht, dass lediglich die Ruhespannung und die Diffusionsüberspannungen im Feststoff berücksichtigt werden:

$$U_{\text{Mod,Rel}} = U_{\text{OCV}} + I_{\text{ch}} \cdot R_{\text{Diff,PE}} \cdot \exp\left\{\frac{-t_{\text{Rel}}}{\tau_{\text{Diff,PE}}}\right\} + I_{\text{ch}} \cdot R_{\text{Diff,NE}} \cdot \exp\left\{\frac{-t_{\text{Rel}}}{\tau_{\text{Diff,NE}}}\right\}. \tag{5.5}$$

Die Diffusion wird phänomenologisch als RC-Glied modelliert, was physikochemisch einer starken Vereinfachung entspricht. Die LM-charakteristischen Effekte sind in der differentiellen Spannung verstärkt, deswegen wird die Modellfunktion (5.5) nach der Zeit abgeleitet und ergibt

$$\dot{U}_{\text{Mod,Rel}} = I_{\text{ch}} \cdot \frac{1}{C_{\text{Diff,PE}}} \cdot \exp\left\{\frac{-t_{\text{Rel}}}{\tau_{\text{Diff,PE}}}\right\} + I_{\text{ch}} \cdot \frac{1}{C_{\text{Diff,NE}}} \cdot \exp\left\{\frac{-t_{\text{Rel}}}{\tau_{\text{Diff,NE}}}\right\} \tag{5.6}$$

mit der Kapazität $C_{\text{Diff},i}$ der RC-Elemente, mit denen die Feststoffdiffusion modelliert wird. Mit Gleichung

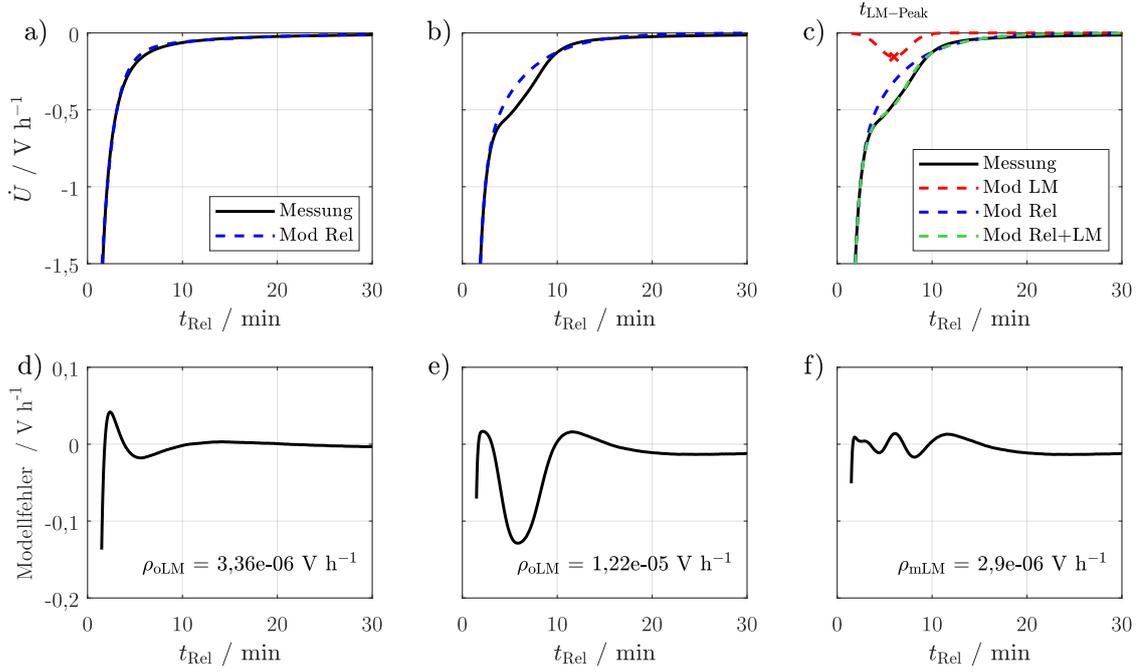


Abbildung 5.5: Exemplarische differentielle Spannungsanalyse während der Relaxation nach Schnellladung von 65 % bis 80 % mit 1C in a) und 2,5C in b) und c). Zusätzliche Berücksichtigung der LM-Modellfunktion in c). Modellfehler für die Relaxation nach 1C in d) und nach 2,5C in e) und f). Experimentelle Durchführung bei -5°C (modifiziert aus [140]).

chung (5.6) wird das gewöhnliche differentielle Spannungsverhalten nach einem unkritischen Ladevorgang präzise abgebildet, wie Abbildung 5.5 a) für einen exemplarischen Fall demonstriert. Zusätzlich zur Darstellung der Messkurve und der Modellkurve ist der Modellfehler und die Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme

$$\rho = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=90s}^{t_{\text{end}}} (\dot{U}_{\text{Mess}} - \dot{U}_{\text{Mod,Rel}})^2}, \quad (5.7)$$

die von der Anzahl der Messpunkte n abhängt, in Abbildung 5.5 d) dargestellt. Die Modellparameter Θ der Modellfunktion werden mittels Anpassung der Modell- an die Messkurve gemäß folgender Optimierungsfunktion berechnet:

$$\min_{\Theta \in \mathbb{R}^+} (J) \rightarrow J(\Theta) = \sum_{t=90s}^{t_{\text{end}}} (\dot{U}_{\text{Mess}} - \dot{U}_{\text{Mod,Rel}}(\Theta))^2. \quad (5.8)$$

Der Parametervektor

$$\Theta = [C_{\text{Diff,PE}}; R_{\text{Diff,PE}}; C_{\text{Diff,NE}}; R_{\text{Diff,NE}}] \quad (5.9)$$

beinhaltet die Werte der konzentrierten Elemente des Ersatzschaltbildes. Für den Fit der Modellfunktion an die gemessenen Daten wird der *Trust-Region-Reflective-Algorithmus* zur Berechnung der Optimierungsparameter Θ verwendet. Es ist ein initialer Parametervektor Θ_0 erforderlich, der aus den Messergebnissen ohne LM abgeleitet wird. Die für LM charakteristische Beugung in der differentiellen Spannungskurve, dargestellt in Abbildung 5.5 b), kann mit diesem Modell nicht dargestellt werden,

folglich werden Modellfehler und ρ größer. LM kann detektiert werden, wenn ρ einen definierten Toleranzwert überschreitet. Eine Sensitivitätsanalyse hat ergeben, dass die LM-charakteristischen Signale zuverlässiger erkannt werden, wenn die Modellfehler beim hinteren Teil der Kurve härter bestraft werden. Mit dieser Erkenntnis wird die Optimierungsfunktion (5.8) abgewandelt zu

$$\min_{\Theta \in R^+} (J) \rightarrow J(\Theta) = \sum_{t=90s}^{t_{\text{end}}} (\dot{U}_{\text{Mess}} - \dot{U}_{\text{Mod,Rel}}(\Theta))^2 + \sum_{t=t_{\zeta}}^{t_{\text{end}}} f_g (\dot{U}_{\text{Mess}} - \dot{U}_{\text{Mod,Rel}}(\Theta))^2 \quad (5.10)$$

mit dem Gewichtungsfaktor f_g . Die Zeitdauer t_{ζ} wird an dem Punkt gewählt, bei dem $\dot{U}_{\text{Mess}} > -0,01 \text{ V/h}$ gilt.

Um die LM-bedingte Beugung in der differentiellen Spannung darzustellen, muss der Effekt des Phasenübergangs von Li zu LiC_6 und LiC_{12} gemäß Abbildung 5.3 b) mathematisch in die Modellfunktion integriert werden. Unter verschiedenen untersuchten mathematischen Kurven hat sich die Gauß'sche Glockenkurve als der optimale Ansatz in Bezug auf Einfachheit, Genauigkeit und Zuverlässigkeit behauptet. Daher wird für den Fall von LM die folgende deskriptive Modellfunktion hinzugefügt:

$$\dot{U}_{\text{LM}} = -a \cdot \exp \{ -b \cdot (t_{\text{Rel}} - c)^2 \}. \quad (5.11)$$

Diese Gleichung wird ohne physikalischen Hintergrund eingeführt, sie dient lediglich dazu, den Verlauf des Phasenübergangs möglichst präzise darzustellen. Die Höhe und Breite der Gaußkurve und Position des Maximums auf der Zeitachse werden durch Optimierung der Parameter a , b , c ermittelt, mit dem Ziel, den Modellfehler zu minimieren. Kurven, die eine LM-Anomalie aufzeigen, können mit folgender Modellfunktion

$$\dot{U}_{\text{Mod,Rel+LM}} = \dot{U}_{\text{Mod,Rel}} + \dot{U}_{\text{LM}} \quad (5.12)$$

präzise dargestellt werden, wie Abbildungen 5.5 c) und f) demonstrieren.

Entladung

Die Charakterisierung des Spannungsverhaltens während der Entladung mit geringer C-Rate erfolgt ähnlich wie die der Relaxation. Aufgrund der geringen Ströme von $C/20$ werden die auftretenden Überspannungen vernachlässigt, um die Modellfunktion zu vereinfachen. Verglichen mit der differentiellen Spannung während der Relaxation fällt für die Entladung in Abbildung 5.6 a) auf, dass am Ende des Betrachtungszeitraums von 30 min ein geringer Spannungsgradient vorliegt. Dieser liegt in der Ruhespannungsänderung begründet, welche sich aufgrund der SOC-Änderung ergibt.

Aus diesem Grund wird für den Fall der Entladung eine U_{OCV} -Änderung berücksichtigt und entspricht dem letzten Wert der differentiellen Spannung im Betrachtungszeitraum:

$$\dot{U}_{\text{OCV}} = \dot{U}_{\text{end}}. \quad (5.13)$$

Dieser Term wird in der Modellgleichung des normalen, diffusionsgeprägten Spannungsverhaltens berücksichtigt

$$\dot{U}_{\text{Mod,dch}} = \dot{U}_{\text{Diff}} + \dot{U}_{\text{OCV}} \quad (5.14)$$

und führt zu einer präzisen Darstellung der gemessenen Kurve mit der Modellkurve wie Abbildung 5.6 a) und d) demonstrieren. Das Spannungsverhalten nach kritischer Lade-Phase kann jedoch nicht präzise dargestellt werden, was in Abbildung 5.6 b) und e) ersichtlich ist. Dafür ist die zusätzliche Modellie-

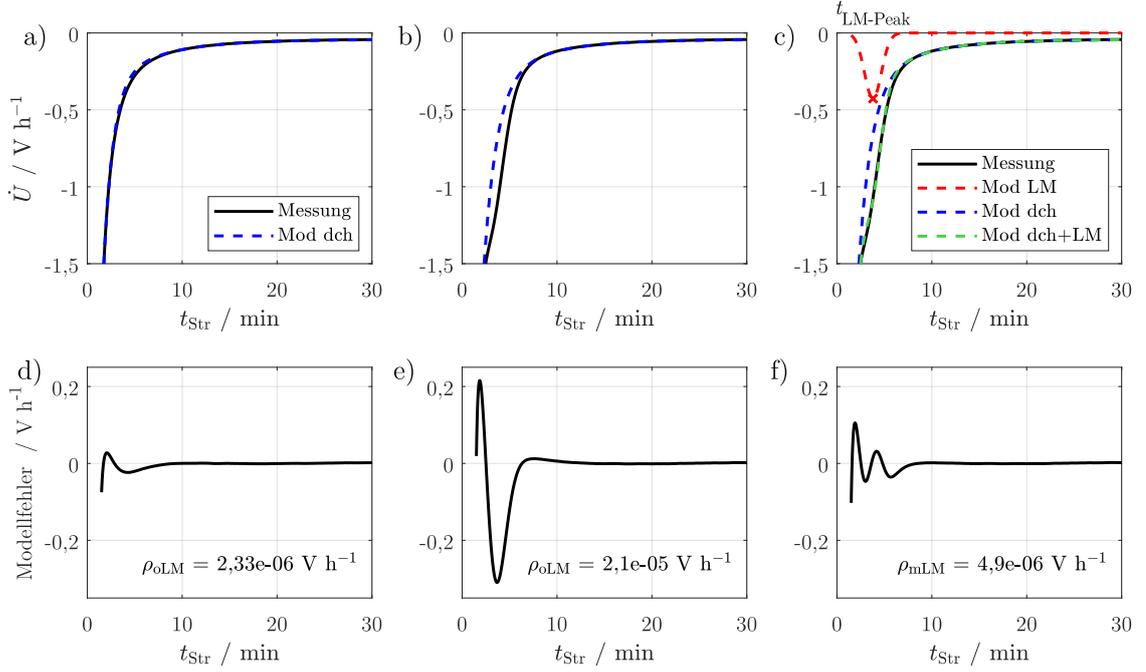


Abbildung 5.6: Exemplarische differentielle Spannungsanalyse während der Entladung nach Schnellladung von 65% bis 80% mit 1C in a) und 3C in b) und c). Zusätzliche Berücksichtigung der LM-Modellfunktion in c). Modellfehler für die Entladung nach 1C in d) und nach 3C in e) und f). Experimentelle Durchführung bei -5°C .

Die Berücksichtigung des Effekts durch *Stripping* notwendig, was analog zum Fall der Relaxation mittels Gauß-Kurve anhand Gleichung (5.11) dargestellt wird. Das führt letztlich zu folgender Modellgleichung

$$\dot{U}_{\text{Mod,dch+LM}} = \dot{U}_{\text{Diff}} + \dot{U}_{\text{LM}} + \dot{U}_{\text{end}}, \quad (5.15)$$

die die Effekte von LM während der Entladung präzise abbildet, wie Abbildung 5.6 c) und f) zeigen. Der Zeitpunkt des lokalen Minimums $t_{\text{LM-Peak}}$ wird mit der Optimierungsfunktion berechnet und korreliert mit der reversibel abgeschiedenen Ladungsmenge Q_{rev} . Gemäß Petzl und Danzer [8] und der ursprünglich aufgestellten Gleichung (5.1) wird Q_{rev} ausgehend von der C-Rate und dem Zeitpunkt des Peaks berechnet:

$$Q_{\text{rev}} = I_{\text{dch}} \cdot t_{\text{LM-Peak}}. \quad (5.16)$$

Für den Fall der Entladung könnte die Analyse der Spannungsänderung in Abhängigkeit der entladenen Ladungsmenge dQ sinnvoll sein. Da die Batterie mit einer konstanten C-Rate von $C/20$ entladen wird, kann die Gleichung transformiert werden zu:

$$\dot{U}_{\text{Mod,dch+LM}} \cdot \frac{1}{I_{\text{dch}}} = \left(\frac{dU}{dQ} \right)_{\text{Mod,dch+LM}} = \left(\frac{dU}{dQ} \right)_{\text{Diff}} + \left(\frac{dU}{dQ} \right)_{\text{LM}} + \left(\frac{dU}{dQ} \right)_{\text{OCV}}. \quad (5.17)$$

5.3.4 Automatisierte Detektion mittels Spannungsanalyse

Die entwickelten Modellfunktionen für das Spannungsverhalten mit und ohne LM während der Relaxation und der Entladung, werden nun für eine automatisierte Detektion verwendet. Wie im letzten

Unterabschnitt gezeigt, kann das Spannungsverhalten nach unkritischer Ladephase präzise mit der Modellfunktion ohne LM abgebildet werden, das Spannungsverhalten nach kritischer Ladephase hingegen nicht. Aus diesem Grund wird der Fehler des Modells genutzt, um LM zu detektieren. Im ersten Schritt wird das normale differentielle Spannungsverhalten während der Relaxation und während des Entladens charakterisiert. Dies muss für jeden Batterietyp individuell durchgeführt werden. Zu diesem Zweck werden unkritische Ladephasen mit geringen C-Raten durchgeführt und das anschließende Spannungsverhalten anhand der entwickelten Modellfunktion ohne LM (oLM) abgebildet. Die Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme ρ als Indiz für die Modellgüte

$$\rho_{\text{oLM}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=90s}^{t_{\text{end}}} (\dot{U}_{\text{Mess}} - \dot{U}_{\text{Mod,Rel/dch}}(\Theta))^2} \quad (5.18)$$

ergibt sich aus der Anzahl der Messpunkte n , dem Vektor mit den Messwerten \dot{U}_{Mess} und dem Vektor mit den modellierten Werten für die Relaxation $\dot{U}_{\text{Mod,Rel}}(\Theta)$ oder für die Entladung $\dot{U}_{\text{Mod,dch}}(\Theta)$. Dieser Modellfehler wird nun für eine Vielzahl von gewöhnlichen Spannungsverläufen nach unkritischen Ladephasen m_{unkr} berechnet, um den Mittelwert

$$\bar{\rho}_{\text{oLM}} = \frac{1}{m_{\text{unkr}}} \cdot \sum_{k=1}^{m_{\text{unkr}}} \rho_{\text{oLM},k} \quad (5.19)$$

und die Standardabweichung

$$\sigma_{\text{oLM}} = \sqrt{\frac{1}{m_{\text{unkr}} - 1} \cdot \sum_{k=1}^{m_{\text{unkr}}} (\rho_{\text{oLM},k} - \bar{\rho}_{\text{oLM}})^2} \quad (5.20)$$

zu bestimmen. Eine unkritische Ladephase wird identifiziert, wenn der Fehler ρ_{oLM} der differentiellen Spannungskurve kleiner als der Toleranzwert

$$\Psi_{3\sigma} = \bar{\rho}_{\text{oLM}} + 3 \cdot \sigma_{\text{oLM}} \quad (5.21)$$

ist. In diesem Fall liefert der Algorithmus gemäß Abbildung 5.7 das Detektionsergebnis „wahrscheinlich keine LM“. Als statistische Verteilungsfunktion wird eine Normalverteilung angenommen, sodass die Wahrscheinlichkeit für einen Ausreißer bei dreifacher Standardabweichung zu 0,135 % berechnet wird und demnach äußerst gering ist. Wenn der Fehler ρ_{oLM} größer als der Toleranzwert mit sechsfacher Standardabweichung

$$\Psi_{6\sigma} = \bar{\rho}_{\text{oLM}} + 6 \cdot \sigma_{\text{oLM}} \quad (5.22)$$

ist, dann beträgt die Wahrscheinlichkeit für einen Ausreißer ungefähr 1 ppb, sodass das Verhalten mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit eine Anomalie aufweist und somit die zuvor durchgeführte Ladephase als kritisch identifiziert wird. Demnach liefert der Detektionsalgorithmus das Ergebnis „definitiv LM“. Der Faktor 6 wird in Anlehnung an die *Six Sigma*-Methode gewählt, welche im Qualitätsmanagement zur Identifikation von Fehlern herangezogen wird. Für den Fall, dass der Fehler ρ_{oLM} zwischen den beiden Toleranzwerten $\Psi_{3\sigma}$ und $\Psi_{6\sigma}$ liegt, wird in einem nachgelagerten Schritt geprüft, ob die LM-Modellfunktion (5.12) bzw. (5.15) die gemessene Kurve deutlich präziser darstellen kann.

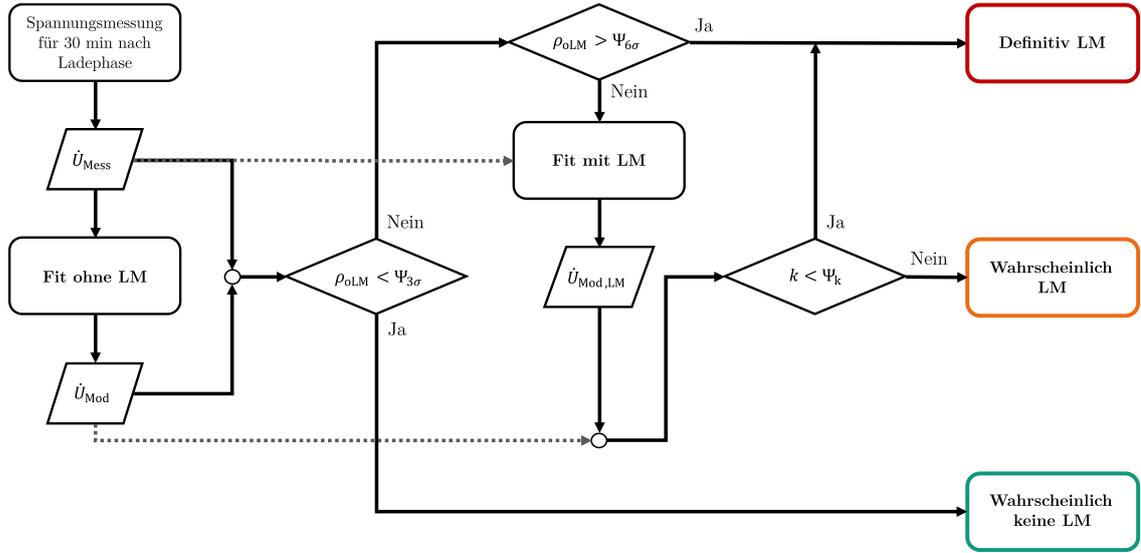


Abbildung 5.7: Flussdiagramm des Detektionsalgorithmus.

Folglich wird sich der Fehler des LM-Modells

$$\rho_{\text{mLM}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=90s}^{t_{\text{end}}} (\dot{U}_{\text{Mess}} - \dot{U}_{\text{Mod,Rel/dch+LM}}(\Theta))^2} \quad (5.23)$$

im Vergleich zum normalen Modell verringern. Wenn sich der Fehler mit dem LM-Modell erheblich verringert, wird ebenfalls „definitiv LM“ detektiert. Eine marginale Verbesserung des Modells ist für normale Kurvenverläufe ebenfalls zu erwarten, da die erweiterte LM-Modellfunktion zusätzliche Freiheitsgrade bietet. Deswegen muss sich der Fehler der Modellfunktion erheblich reduzieren, damit „definitiv LM“ detektiert werden kann. Eine geringfügige Verbesserung führt zum Ergebnis „wahrscheinlich LM“. Wie groß diese Verbesserung sein muss, wird auf Grundlage der Messdaten ohne LM erhoben. Anhand des Verbesserungsfaktors

$$k = \frac{\rho_{\text{mLM}}}{\rho_{\text{oLM}}} \quad (5.24)$$

wird berechnet, wie stark sich der Fehler des Modells mit LM-Erweiterung verringert. Die gemittelte Verbesserung für alle unkritischen Fälle

$$\bar{k}_{\text{unkr}} = \frac{1}{m_{\text{unkr}}} \cdot \sum_{i=1}^{m_{\text{unkr}}} k_i \quad (5.25)$$

wird aus der Anzahl der unkritischen Ladephasen m_{unkr} berechnet. Zusätzlich wird die Standardabweichung

$$\sigma_{\text{unkr}} = \sqrt{\frac{1}{m_{\text{unkr}} - 1} \cdot \sum_{i=1}^{m_{\text{unkr}}} (k_i - \bar{k}_{\text{unkr}})^2} \quad (5.26)$$

ermittelt. Ist der Verbesserungsfaktor k des aktuellen differentiellen Spannungsverlaufs geringer als der Toleranzwert

$$\Psi_k = \bar{k}_{\text{unkr}} - \sigma_{\text{unkr}}, \quad (5.27)$$

dann hat das LM-Modell zu einer signifikanten Verbesserung geführt, was die Existenz einer LM-bedingten Anomalie sehr wahrscheinlich macht und der Algorithmus deswegen das Ergebnis „definitiv LM“ liefert.

5.3.5 Ergebnisse und Diskussion

Die unkritischen Fälle werden anhand des gemessenen irreversiblen Ladungsverlustes Q_{irr} identifiziert, womit der irreversible Anteil der LM bestimmt wird. Für die 1C-Ladephase wird angenommen, dass kein oder nur sehr wenig LM aufgetreten ist. Der maximale Q_{irr} aller 1C-Zyklen (Relaxation und Entladung) beträgt lediglich 0,65 mA h (0,06 % C_N) und liegt somit innerhalb der Messungenauigkeit des Zelltesters. Der Mittelwert der Messergebnisse für Q_{irr} beträgt 0,26 mA h und entspricht einem relativen Kapazitätsverlust von 0,024 %. Alle Ladephase, bei denen ein irreversibler Ladungsverlust kleiner gleich 0,26 mA h gemessen wurde, werden zusätzlich als unkritisch definiert und der Detektionsalgorithmus wird anhand dieser und der 1C Messergebnisse antrainiert, indem die relevanten Toleranzgrenzen berechnet werden. Die Herangehensweise entspricht der in meiner Veröffentlichung [140], jedoch unterscheiden sich die Ergebnisse leicht, da das Lösungsverfahren der Optimierungsfunktion (5.10) nachträglich verändert wurde. Damit konnte eine bessere Trennung von Spannungsverläufen nach kritischen und unkritischen Ladephase erzielt werden.

Relaxation

Die statistische Auswertung des Modellfehlers ρ_{oLM} bei bekanntem irreversiblen Ladungsverlust Q_{irr} aller Messdurchführungen mit Relaxation ist in Abbildung 5.8 a) dargestellt. Alle 1C-Zyklen und zwei 2C-Zyklen weisen sowohl einen geringen Q_{irr} als auch einen geringen ρ_{oLM} auf und werden somit eindeutig als unkritisch identifiziert. Anhand dieser Zyklen werden die Toleranzgrenzen des Algorithmus gemäß Gleichungen (5.18) - (5.27) berechnet und sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Mittel- und Toleranzwerte für den Detektionsalgorithmus aus den Relaxationsmessdaten.

Parameter	Wert
$\bar{\rho}_{\text{oLM}}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
$\Psi_{3\sigma}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$
$\Psi_{6\sigma}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
Ψ_k	0,7

Ausnahmslos alle Zyklen mit $Q_{\text{irr}} > 1$ mA h weisen einen relativ großen Fehler auf, der deutlich über der $\Psi_{6\sigma}$ -Toleranzgrenze liegt. Somit wird bei diesen Zyklen „definitiv LM“ detektiert. Es zeigt sich jedoch keine Korrelation zwischen dem Fehler ρ_{oLM} und Q_{irr} . Besonders auffällig verhalten sich die drei 3,5C-Zyklen mit hohem irreversiblen Ladungsverlust $Q_{\text{irr}} > 4$ mA h, aber relativ geringem ρ_{oLM} . In diesen drei Fällen ist die Abklingzeit der Anomalie mit ca. 20 min verhältnismäßig lang, die Anomalie ist jedoch relativ schwach ausgeprägt. Genau umgekehrt verhält es sich mit den zwei 2C-Zyklen, die einen sehr hohen Fehler aufweisen. In diesen beiden Fällen ist die Anomalie sehr deutlich sichtbar. Tendenziell kann beobachtet werden, dass Zyklen mit großer Menge irreversibler LM ein eher schwaches Signal aufweisen, dieses jedoch länger anhält.

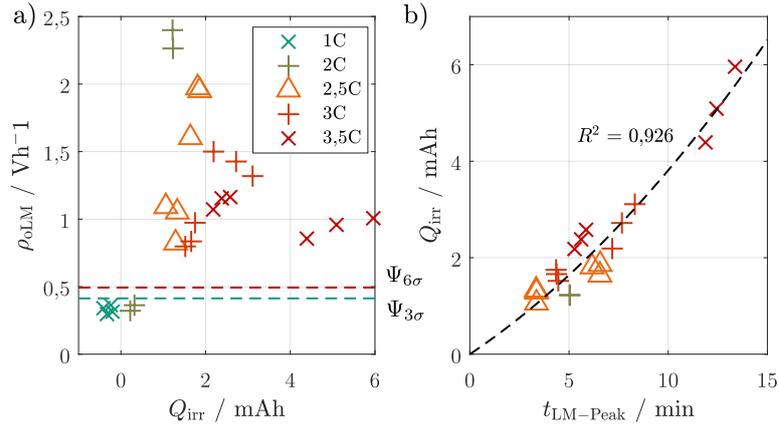


Abbildung 5.8: Fehler des Modells ohne Lithium-Metallabscheidung (oLM) über den irreversiblen Ladungsverlust für alle Fälle der Relaxation nach Schnellladung in a). Funktionaler Zusammenhang des zeitlichen Auftretens des LM-bedingten lokalen Minimums und des gemessenen irreversiblen Ladungsverlustes in b) (modifiziert aus [140]).

Der Vorteil der Modellfunktion (5.12) mit LM ist, dass die Position der Gaußkurve berechnet wird, womit die LM-Effekte dargestellt werden. Analog zum Fall der Entladung könnte die Peak-Position Aufschluss über den reversiblen Anteil der LM geben und, viel wichtiger, eine Korrelation zum irreversiblen Anteil zulassen. Dieser Zusammenhang ist in 5.8 b) abgebildet und zeigt eine deutliche funktionale Abhängigkeit. Mit Hilfe der folgenden Polynomfunktion

$$Q_{irr} = 0,0106 \frac{\text{mAh}}{\text{min}^2} \cdot t_{LM-Peak}^2 + 0,2752 \frac{\text{mAh}}{\text{min}} \cdot t_{LM-Peak} \quad (5.28)$$

kann die Kurve mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,926 abgebildet werden. Anhand der zeitlichen Position des Peaks kann eine gute Abschätzung der irreversibel verlorenen Ladungsmenge getroffen werden.

Entladen

Analog zur Auswertung der Ergebnisse der Relaxation wird der Fall der Entladung analysiert. Die Mittel- und Toleranzwerte, die für die Entscheidungen des Algorithmus relevant sind, sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Mittel- und Toleranzwerte für den Detektionsalgorithmus aus den Entladungsmessdaten.

Parameter	Wert
$\bar{\rho}_{oLM}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
$\Psi_{3\sigma}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$
$\Psi_{6\sigma}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$
Ψ_k	0,44

Auch für diesen Fall wird ausgewertet, inwiefern der Fehler des Modells ohne LM die Detektion von Anomalie-behafteten Spannungsverläufen zulässt. In Abbildung 5.9 a) ist für jeden durchgeführten Zyklus der Modellfehler ρ_{oLM} über dem irreversiblen Ladungsverlust aufgetragen. Es zeigt sich ein signifikanter Anstieg des Fehlers für Zyklen mit $Q_{irr} > 0,7 \text{ mAh}$. Auch für die Entladung kann beobachtet werden, dass der Fehler mit ansteigendem Q_{irr} wieder geringer wird. Analog zur Relaxation liegt die Ursache darin, dass die Anomalie in besonders schwerwiegenden Fällen länger anhält und etwas verwischt, sodass es wieder besser mit der Modellfunktion ohne LM abgebildet werden kann.

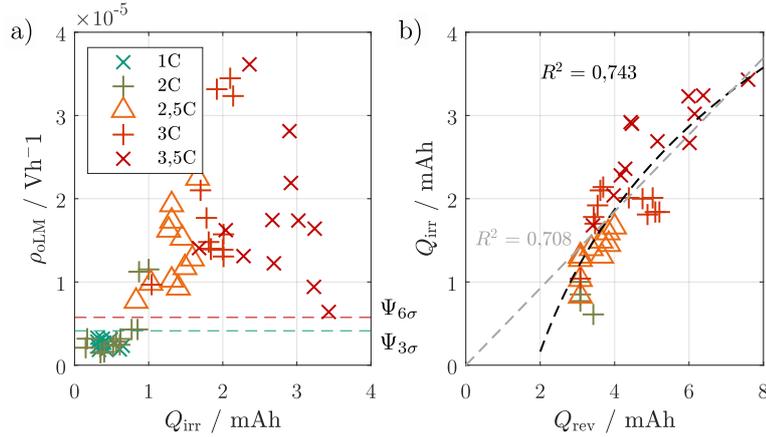


Abbildung 5.9: Fehler des Modells ohne Lithium-Metallabscheidung (oLM) über den irreversiblen Ladungsverlust für alle Fälle der Relaxation nach Schnellladung in a). Funktionaler Zusammenhang des zeitlichen Auftretens des LM-bedingten lokalen Minimums und des gemessenen irreversiblen Ladungsverlustes in b) (modifiziert aus [140]).

Abbildung 5.9 a) kann entnommen werden, dass zwei Fälle zwischen den beiden Toleranzbereichen $\Psi_{3\sigma}$ und $\Psi_{6\sigma}$ liegen. Deswegen folgt der nachgelagerte Kontrollschritt, in dem geprüft wird, ob sich der Fehler mit der LM-Modellfunktion (5.15) signifikant verbessert. Dies ist für beide Zyklen nicht der Fall, sodass der Algorithmus „wahrscheinlich LM“ detektiert. Analog zur Relaxationsstudie wird für die Entladung überprüft, ob ein funktionaler Zusammenhang zwischen der zeitlichen Position des Peaks und der irreversibel verlorenen Ladungsmenge besteht. Gemäß Gleichung (5.16) kann $t_{LM-Peak}$ in Q_{rev} umgerechnet werden. Es zeigt sich ebenfalls ein monoton steigender Trend, der mittels folgender, logarithmischer Modellfunktion

$$Q_{irr} = 2,55 \cdot \ln 0,51 \cdot Q_{rev} \quad (5.29)$$

abgebildet werden kann. Eine lineare Modellfunktion mit der Ursprungsordinate (0,0) wurde ebenfalls berechnet, mit etwas geringerem Bestimmtheitsmaß. Es ist sehr gut möglich, dass das Lithium gemäß der Hypothese in Abschnitt 3.1 zunächst vollständig reversibel abgeschieden wird bis die Dendriten über die SEI hinauswachsen und irreversibel mit dem Elektrolyt reagieren, illustriert in Abbildung 3.2 d). Die berechnete Modellfunktion deutet darauf hin, dass LM bis ca. 2 mAh unbedenklich ist, da sie zu keinem irreversiblen Ladungsverlust führt. Da das Bestimmtheitsmaß der Modellkurve von 0,743 relativ gering ist, dient dieser Wert nur als Abschätzung. Im Vergleich zum Ergebnis der Relaxation lässt sich die irreversibel verlorene Ladungsmenge deutlich schlechter anhand der Anomalie abschätzen.

5.3.6 Messanforderungen

Im Folgenden wird die Robustheit der Detektionsmethode untersucht. Diese Studie wurde ergänzend zur Veröffentlichung [140] durchgeführt. Zu diesem Zweck werden Detektionsdauer, Messgenauigkeit und Abtastrate variiert und zudem überprüft, welchen Einfluss die Messparameter auf die Sensitivität und die Spezifität haben. Unter Referenzbedingungen liegt eine Detektionsdauer von 30 min, ein Signal-Rausch-Verhältnis (SRV) von ca. 100 dB und ein Abtastintervall von 1 s vor. Datengrundlage sind die Messergebnisse der Entladung. Die beiden Fälle, in denen der Algorithmus „wahrscheinlich

LM“ detektiert hat und dementsprechend zu keinem eindeutigen Ergebnis gekommen ist, werden nicht berücksichtigt. Damit können alle Detektionsergebnisse unter Referenzbedingungen binär klassifiziert werden, wodurch die Bestimmung von Sensitivität und Spezifität ermöglicht wird, welche wie folgt definiert sind:

- Sensitivität: Anteil der positiven Fälle, die korrekt als positiv detektiert werden.
- Spezifität: Anteil der negative Fälle, die korrekt als negativ detektiert werden.

Bei einer perfekten Detektionsmethode liegen sowohl Sensitivität, als auch Spezifität bei 1, bzw. bei 100%. In Abbildung 5.10 a) ist dargestellt, welchen Einfluss die Erhöhung des Abtastintervalls von 1 s auf 10 s auf die Methode hat. Ein Zyklus mit 2,5C und ein Zyklus mit 3,5C sind bei diesen Bedingungen in den Bereich zwischen $\Psi_{3\sigma}$ und $\Psi_{6\sigma}$ gefallen. Der nachgelagerte Kontrollschritt, der in diesem Bereich des Fehlers ρ_{oLM} angewendet wird, kommt zu dem Ergebnis, dass es sich bei dem 3,5C-Zyklus um „definitiv LM“ handelt. Der kritische 2,5C-Zyklus wird nicht mehr als solcher erkannt, wodurch die Sensitivität auf 0,97 sinkt. Für die unter Referenzbedingungen als unkritisch identifizierten Fälle liefert der Algorithmus weiterhin „wahrscheinlich keine LM“, womit die Spezifität bei 1 liegt. Die Verzehnfachung des Abtastintervalls hat demnach nur sehr geringen Einfluss auf die Funktionalität des Algorithmus und wird deswegen nicht weiter untersucht. Darüber hinaus ist die ursprünglich verwendete Abtastrate von 1 Hz technisch unproblematisch, da in kommerziellen BMS-Systemen Abtastfrequenzen von beispielsweise 50 Hz realisiert sind¹.

In den DVA-Kurven der Abbildungen 5.5 und 5.6 wird ersichtlich, dass die Detektionsdauer von 30 min für die Erfassung der Anomalie nicht in jedem Fall erforderlich ist. Wünschenswert ist eine möglichst kurze Messdauer, doch muss evaluiert werden, ob die Detektionsfähigkeit unter einer verkürzten Detektionsdauer leidet. In Abbildung 5.10 b) ist die statistische Auswertung für den Fall einer Detektionsdauer von lediglich 5 min dargestellt. Vier der 2C-Ladezyklen, die ursprünglich mit „wahrscheinlich keine LM“ eingestuft wurden, sind für diesen Fall über der $\Psi_{6\sigma}$ -Toleranzgrenze, weswegen der Algorithmus „definitiv LM“ detektiert. Die Spezifität sinkt somit auf 0,75. Insbesondere bei den deutlichen Fällen mit $I \geq 3C$ wird nicht mehr zuverlässig „definitiv LM“ detektiert. In diesen Fällen reicht die Messdauer nicht aus, um die Anomalie vollständig abzubilden. Deswegen kann LM nicht mehr detektiert werden und die Sensitivität fällt auf 0,66.

Abschließend wird der Einfluss der Messgenauigkeit, respektive des SRV untersucht. Für die Anwendung der Methode im BMS ist dies in ökonomischer Hinsicht relevant, da präzise Messtechnik kostspielig ist. Abbildung 5.10 c) zeigt die Auswertung bei einer drastisch verrauschten Messung mit einem SRV von nur noch 60 dB. Es wird deutlich, dass sich die Toleranzwerte signifikant erhöhen, da die verringerte Messgenauigkeit den Mittelwert $\bar{\rho}_{oLM}$ und die Standardabweichung σ_{oLM} der unkritischen Fälle $\bar{\rho}_{oLM}$ ansteigen lässt. Die bei Referenzbedingungen als unkritisch identifizierten Zyklen werden auch mit starkem Rauschen korrekt detektiert, womit die Spezifität bei 1 liegt. Gleichzeitig führt der Anstieg der Toleranzwerte dazu, dass einige kritische Fälle als „wahrscheinlich keine LM“ identifiziert werden und viele Fälle in den Bereich zwischen $\Psi_{3\sigma}$ und $\Psi_{6\sigma}$ fallen. Die im Zwischenbereich liegenden Punkte werden im nachgelagerten Kontrollschritt wieder als „definitiv LM“ kategorisiert. Daraus resultiert eine Verringerung der Sensitivität auf 0,84. Die verringerte Messgenauigkeit führt dazu, dass sich die Anomalie nicht mehr vom Rauschen abhebt, sodass die Modellfehler für viele Zyklen ähnlich sind.

Im nächsten Schritt wird eine Sensitivitätsanalyse der Einflussfaktoren von Detektionsdauer und Messgenauigkeit auf die Sensitivität und Spezifität der Methode durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbil-

¹ Beispiel: foxBMS®, <https://foxbms.org/technical-specifications/>

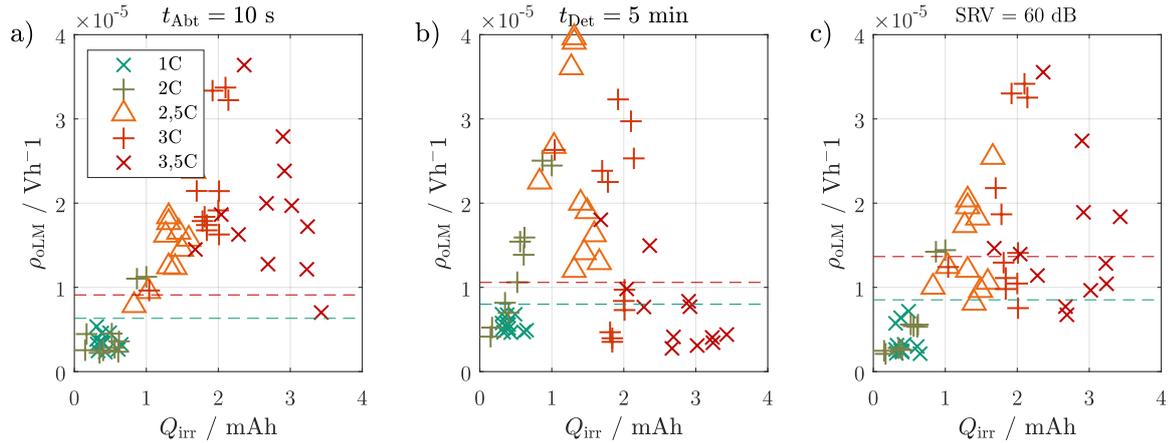


Abbildung 5.10: Statistische Analyse der Detektionsmethode für drei Fallbeispiele. Auswertung für den Fall eines erhöhten Abtastintervalls von 10 s in a), für den Fall mit einer reduzierten Detektionsdauer von 5 min in b) und für den Fall mit einer reduzierten Messgenauigkeit bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 60 dB in c). Die grüne gestrichelte Linie ist auf Höhe des Toleranzwertes $\Psi_{3\sigma}$ und die rote gestrichelte Linie ist auf Höhe des Toleranzwertes $\Psi_{6\sigma}$.

dung 5.11 a) und b) gezeigt. Es wird als $1 - x$ dargestellt, sodass der Graph besser lesbar ist. Niedrige Werte entsprechen somit einer hohen Sensitivität, bzw. Spezifität. Der Einfluss beider Größen auf die Sensitivität ist in Abbildung 5.11 a) dargestellt. Es zeigt sich wider Erwarten, dass die Messgenauigkeit einen relativ geringen Einfluss auf die Sensitivität hat. Erst ab einem SRV von 60 dB ist ein Anstieg des 3D-Graphen zu beobachten. Die Variation der Detektionsdauer hingegen zeigt einen sehr starken Einfluss auf die Sensitivität. Es fällt auf, dass die Sensitivität zwischen 16 und 22 Minuten deutlich geringer ist. Grund für diesen Effekt ist, dass die Spannungsverläufe nach 1C-Ladephase nicht mehr ausreichend gut von der Modellfunktion dargestellt werden. Es stellt sich heraus, dass der Gewichtungsfaktor f_g in der Optimierungsfunktion (5.10) für diese Fälle nicht zielführend ist. Dieser ist für den Fall der 30-minütigen Detektionsdauer optimiert, für alle anderen Fälle stellt es hingegen kein Optimum dar.

Wie sich die Sensitivität und Spezifität verhalten, wenn auf f_g verzichtet wird, ist in Abbildung 5.11 c) und d) dargestellt. Für die Sensitivität zeigt sich ein Optimum zwischen 10 und 14 Minuten. Wird die Detektionsdauer darüber hinaus verringert, kann die Anomalie nicht in jedem Fall vollständig abgebildet werden, wodurch LM in diesen Fällen nicht detektiert werden kann. Wird die Detektionsdauer verlängert, schwächt sich das Signal der Anomalie im Verhältnis zum Gesamtsignal ab, was zu einer stetigen Verringerung der Sensitivität führt. Bei Verringerung der Messgenauigkeit kann beobachtet werden, dass die Methode bis zu einem SRV von 60 dB robust funktioniert, darüber hinaus die Sensitivität jedoch stetig abnimmt. Wie bei der Verlängerung der Detektionsdauer führt auch die Verschlechterung der Messgenauigkeit dazu, dass das Signal der Anomalie im Verhältnis zum Gesamtsignal abgeschwächt wird. Für die Spezifität ergibt sich gemäß Abbildung 5.11 d) ein abweichendes Verhalten. Hier liegt die optimale Detektionsdauer bei $t_{\text{Det}} \geq 28$ min. Beim Optimum der Sensitivität zwischen 10 und 14 Minuten zeigt sich die geringste Spezifität, weil einige der unkritischen 2C-Zyklen nicht ausreichend präzise von der Modellfunktion abgebildet werden. Möglicherweise sind im Spannungsverhalten dieser 2C-Zyklen auch schon marginale LM-bedingte Anomalien enthalten. Dies kann jedoch weder mit der DVA-Methode, unter Referenzbedingungen noch mit der Referenz-Detektionsmethode des *Coulomb-Countings* festgestellt werden, und offenbart somit die Grenzen beider Detektionsmethoden. Abgesehen

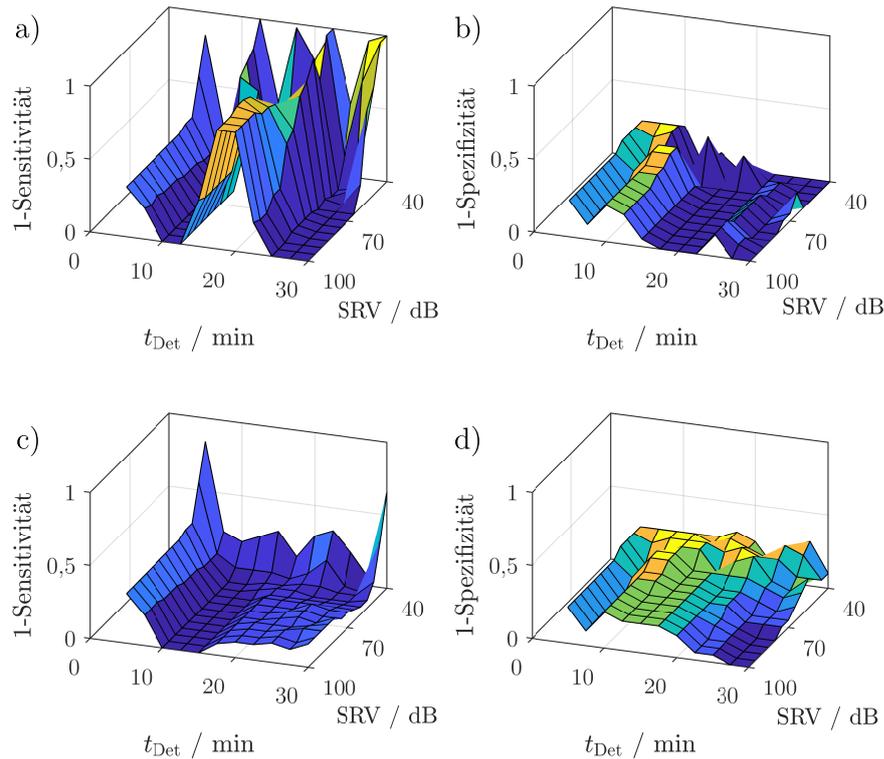


Abbildung 5.11: Sensitivität a) und Spezifizität b) der Detektionsmethode mit Gewichtungsfaktor f_g in Abhängigkeit des Signal-Rausch-Verhältnisses SRV und der Detektionsdauer. Sensitivität c) und Spezifizität d) der Detektionsmethode ohne Gewichtungsfaktor f_g in Abhängigkeit des SRV und der Detektionsdauer. Referenzbedingungen: $t_{\text{Det}} = 30$ min und $\text{SRV} = 100$ dB.

von der suboptimalen Spezifizität, hat eine Detektionsdauer von 10 min die wesentlichen Vorteile der maximalen Sensitivität sowie eines geringen Zeitaufwandes und wird deswegen als Optimum identifiziert. Innerhalb von 10 min wird jeder kritische Fall zuverlässig detektiert.

Es ist wichtig zu beachten, dass beide Methoden – Berechnung der Modellkurve mit und ohne Gewichtung des Bereichs $t_{\text{Det}} > t_\zeta$ – auf Grundlage der durchgeführten Messungen optimiert wurden. Für andere Bedingungen, z.B. bei höheren Temperaturen, kann die optimale Detektionsdauer stark von der hier ermittelten abweichen. Im Sinne der universellen Einsetzbarkeit ist es zielführend, die Detektionsdauer in Abhängigkeit der zeitlichen Spannungsänderung zu wählen. Diesen Ansatz haben auch Campbell et al. [10] mit dem Ziel verfolgt, LM anhand der Dauer t_ζ zu detektieren. In dieser Arbeit wird der zeitliche Spannungsgradient von $-0,1 \text{ V/h}$ für die Detektionsdauer t_ζ verwendet.

Inwiefern t_ζ von Q_{irr} abhängt, ist in Abbildung 5.12 a) dargestellt. Es kann beobachtet werden, dass eine der vier verwendeten Batterien eine deutlich verlangsamte Spannungsrelaxation aufweist und die Werte für t_ζ dadurch höher liegen. Aufgrund dieser Tatsache wird von der Verwendung von t_ζ als LM-Detektionskriterium, wie es Campbell et al. [10] eingeführt haben, abgeraten. Wird t_ζ als Abbruchkriterium für die Detektionsmethode verwendet, wird eine Sensitivität von 1 und eine Spezifizität von 0,75 erreicht. Der Grund für die geringe Spezifizität ist, dass das Detektionsergebnis von „wahrscheinlich keine LM“ bei Referenzbedingungen zu „definitiv LM“ wechselt. Ob bei diesen Fällen tatsächlich LM vorliegt, kann nicht abschließend geklärt werden. Es ist sehr gut möglich, dass die optimierte Methode mit Abbruch der Detektionsdauer bei t_ζ die Sensitivität erhöht und in diesen vier Fällen LM

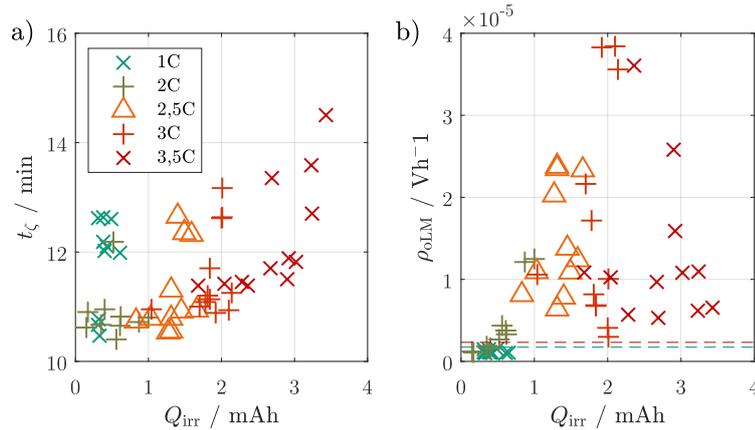


Abbildung 5.12: Statistische Analyse der Detektionsmethode mit variabler Detektionsdauer t_ζ . t_ζ in Abhängigkeit von Q_{irr} in a) und der Fehler des Modells ohne Lithium-Metallabscheidung (oLM) über Q_{irr} in b). Die grüne gestrichelte Linie ist auf Höhe des Toleranzwertes $\Psi_{3\sigma}$ und die rote ist auf Höhe des Toleranzwertes $\Psi_{6\sigma}$.

detektiert, bevor mittels *Coulomb-Counting* eindeutig detektiert werden kann.

5.3.7 Zusammenfassende Bewertung

In diesem Abschnitt wurde die Methode zur Detektion von LM mittels DVA mit dem Ziel weiterentwickelt, die Sensitivität und Zuverlässigkeit zu erhöhen sowie eine automatisierte Diagnose zu ermöglichen. Mit Hilfe einer modellgestützten Analyse des Spannungsverhaltens konnten die Ziele erreicht werden. Es wurde ein breit angelegtes Experiment durchgeführt, in dem verschiedene Zellen kritisch und unkritisch geladen wurden. Das Spannungsverhalten nach der Schnellladung wurde während der Relaxation und der Entladung mit geringen C-Raten analysiert. Als Referenzmethode wurde der irreversible Ladungsverlust mittels *Coulomb-Counting* für jeden Zyklus ermittelt, welcher Aufschluss über irreversible LM gibt.

Die Methode basiert auf Modellfunktionen, die in der Lage sind, den differentiellen Spannungsverlauf für Relaxation und Entladung sowie für kritische und unkritische Fälle darzustellen. Für den normalen Spannungsverlauf nach unkritischer Ladephase wird eine Modellfunktion aus zwei RC-Gliedern abgeleitet, die das Abklingverhalten der Überspannungen durch Feststoffdiffusion beider Elektroden physikalisch beschreibt. Wenn das Spannungsverhalten nicht mit der entwickelten Modellfunktion dargestellt werden kann, wird LM anhand des Modellfehlers detektiert. Zusätzlich kann mit Hilfe einer weiteren Modellfunktion der Effekt der LM dargestellt werden. Es wurde ein Detektionsalgorithmus entwickelt, welcher automatisch zwischen „wahrscheinlich keine LM“, „wahrscheinlich LM“ und „definitiv LM“ unterscheidet.

Die entwickelte Methode erreicht eine hohe Sensitivität. Ab einer Menge von 0,7 mA h irreversibel verlorener Ladungsmenge (0,064 % C_N) wird LM zu 97,6 % detektiert. Ob die Methode bei sehr geringer LM zuverlässig ist, müsste in einer Langzeitstudie evaluiert werden. Für Fälle mit LM kann anhand der zweiten Modellfunktion die Dauer des Oxidationsprozesses des metallischen Lithiums abgeschätzt werden. Es könnte eine Korrelation zwischen dieser Zeitdauer und dem irreversiblen Ladungsverlust hergestellt werden, womit der tatsächliche Kapazitätsverlust der kritischen Ladephase innerhalb von 30 min abgeschätzt werden kann.

Im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse wurden die Anforderungen an die Messtechnik hinsichtlich des

Abtastintervalls, der Detektionsdauer und der Messgenauigkeit identifiziert. Eine Vergrößerung der Abtastintervalle auf 10 s hat keinen negativen Einfluss auf die Ergebnisse des Detektionsalgorithmus. Der in dieser Arbeit verwendete Zelltester hat eine mehr als ausreichend hohe Messgenauigkeit und weist ein Signal-Rausch-Verhältnis von ca. 100 dB auf. Die drastische Verringerung des SRV auf 60 dB hat jedoch keinen nennenswerten negativen Effekt auf die Detektionsergebnisse gezeigt. Daher wird für die Anwendung im BMS eine weniger präzise Messtechnik empfohlen, um Kosten zu sparen. Den größten Einfluss auf das Detektionsergebnis zeigt die Variation der Detektionsdauer. Hier konnte kein eindeutiges Optimum identifiziert werden, jedoch kann t_{Det} auf 10 min reduziert werden, ohne dass kritische Fälle unbemerkt bleiben. Ob im Labor oder im BMS einer kommerziellen Batterieanwendung, in jedem Fall ist eine schnelle Detektion von Degradationsprozessen wünschenswert.

5.4 Detektion mittels Impedanzanalyse

Die im letzten Abschnitt diskutierte Spannungsanalyse ist besonders einfach zu implementieren, da keine zusätzlichen Sensoren notwendig sind. Gemäß der Literatur ist deren Nachteil die mangelnde Sensitivität [10; 21; 146]. Der vorherige Abschnitt zeigt auf den ersten Blick vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich der Sensitivität, doch muss sich diese in einer Langzeitstudie, gemessen am tatsächlichen Kapazitätsverlust nach vielen Zyklen, bewahrheiten.

Neben der Spannung kann ebenfalls die Impedanz für die Analyse des Polarisationsverhaltens herangezogen werden. Die Impedanz bietet den Vorteil, dass durch die Wahl der Anregungsfrequenz die Transportprozesse besser voneinander getrennt werden können. Einerseits ermöglicht dies eine differenziertere Interpretation des Polarisationsverhaltens. Andererseits werden die einzelnen Prozesse unterschiedlich stark von der LM beeinflusst, sodass die Anregung des sensitivsten Prozesses die Sensitivität der Detektion erhöhen sollte. Deshalb werden gezielt die charakteristischen Anregungsfrequenzen der dominanten Prozesse angeregt und mittels Sensitivitätsanalyse untersucht, welcher Prozess am stärksten auf LM reagiert. Die charakteristischen Anregungsfrequenzen der Zellen, die in diesem Experiment verwendet werden, unterscheiden sich leicht von denen, die in Tabelle 4.2 zusammengefasst sind. Erstens, weil eine leichte Variation zwischen den Zellen üblich ist und zweitens, weil dieses Experiment bei -5°C durchgeführt wurde, die Werte in Tabelle 4.2 jedoch auf 5°C referenziert sind, also 10°C höher liegen. Die charakteristische Zeitkonstante des Prozesses der ionischen Migration durch den Elektrolyt wird gemäß 4.3.2 bei ungefähr 500 Hz, durch die SEI bei ungefähr 10 Hz und des Ladungsdurchtritts bei ca. 0,5 Hz vermutet. Die niedrige Frequenz des Ladungsdurchtritts disqualifiziert die Analyse dieses Prozesses für das Experiment, da die Messdauer der Impedanz für die Messung eines dynamischen Zustands zu lang wäre und somit die geforderte Systemeigenschaft der Zeitinvarianz nicht mehr gegeben wäre.

Zusätzlich zur Impedanz wird die Temperatur kontinuierlich und der Coulomb-Wirkungsgrad für jeden Zyklus mitgemessen. Zunächst werden die Zellen mit geringer C-Rate geladen und das Relaxationsverhalten der Impedanzen nach unkritischen Ladevorgängen charakterisiert. Danach wird die C-Rate erhöht und kritische Ladevorgänge können anhand des Relaxationsverhaltens der Impedanz identifiziert werden, wenn dieses signifikant von dem charakterisierten Verhalten abweicht. Die applizierten C-Raten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Final wird ein Algorithmus entworfen, welcher auf Grundlage des Impedanzverhaltens die Detektionsergebnisse “wahrscheinlich keine LM“, “wahrscheinlich LM“ und “definitiv LM“ ausgibt.

5.4.1 Analyse des relaxierenden Impedanzverhaltens

Die Inhalte dieses Unterabschnittes sind im Wesentlichen meiner Veröffentlichung [138] entnommen. Die Zuordnung der charakteristischen Anregungsfrequenzen wurden korrigiert. In dieser Arbeit liegt ein stärkerer Fokus auf der Interpretation der Impedanzeffekte, weswegen im Vergleich zur Veröffentlichung [138] ausführlicher darauf eingegangen wird.

In Abbildung 5.13 a) bis c) ist die Impedanz der SEI Z_{SEI} und der ionischen Migration Z_{Ion} während der Relaxation nach drei CC-Ladephasen mit verschiedenen C-Raten gezeigt. Die Impedanz wird auf den ersten gemessenen Wert normiert

$$Z_{\text{norm}} = \frac{|Z(t_{\text{Rel}})|}{|Z(t_{\text{Rel}} = 15 \text{ s})|}, \quad (5.30)$$

um die relative Änderung während der Relaxation darzustellen. Die Abtastrate beträgt 4 min^{-1} und die Messwerte werden anhand der Methode des gleitenden Mittelwerts geglättet.

Charakterisierung des Relaxationsverhaltens nach unkritischem Ladevorgang

In Abbildung 5.13 a) ist die Impedanzrelaxation nach einer 0,5C Ladephase abgebildet. Die Wahrscheinlichkeit für LM ist in diesem Fall sehr gering, da die Spannungsgrenzen nicht überschritten wurden und weder die *Coulomb-Counting*-Methode noch die DVA, abgebildet in Abbildung 5.13 d), einen Indikator liefern. Die Impedanz steigt mit exponentieller Annäherung an einen stationären Wert nach ca. 60 min. Dieses Verhalten lässt sich für alle Zyklen mit 0,5C beobachten, weswegen dieser Verlauf als charakteristisch für den Relaxationsvorgang nach unkritischer Ladephase ohne induzierte

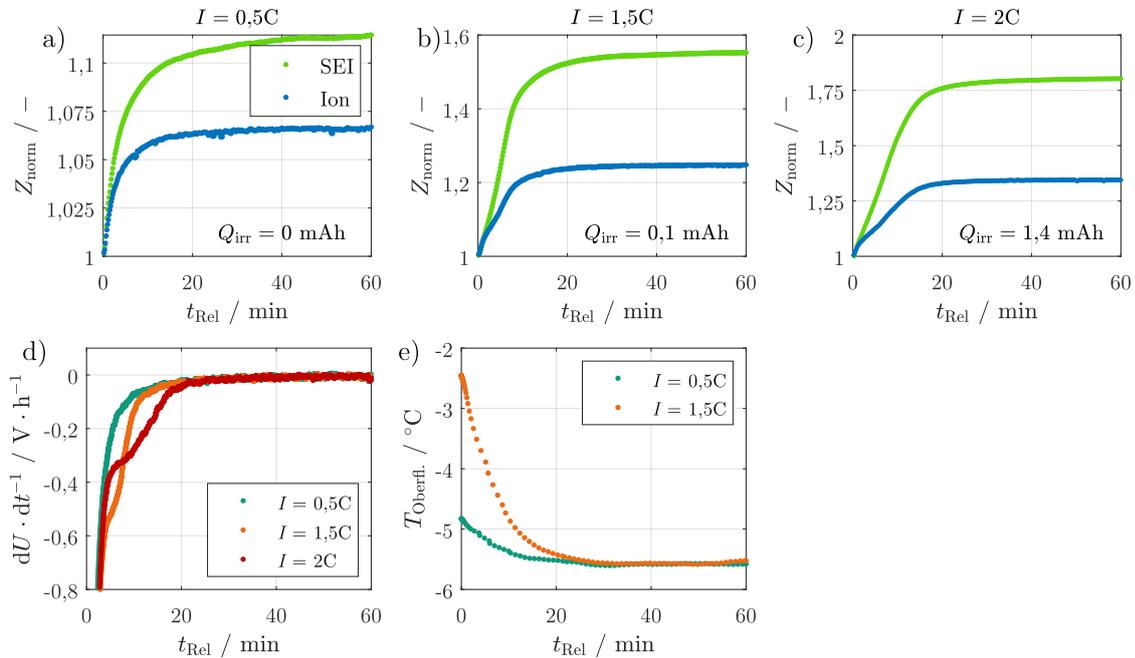


Abbildung 5.13: Impedanz-, Spannungs- und Temperaturrelaxation nach Ladephasen mit unterschiedlicher C-Rate. Impedanzrelaxation nach 0,5C in a), nach 1,5C in b) und nach 2C in c). DVA nach allen C-Raten in d) und Temperaturrelaxation nach 0,5C und 1,5C in e). $f_{\text{SEI}} = 10 \text{ Hz}$, $f_{\text{Ion}} = 500 \text{ Hz}$. Experimentelle Durchführung bei $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ (modifiziert aus [138]).

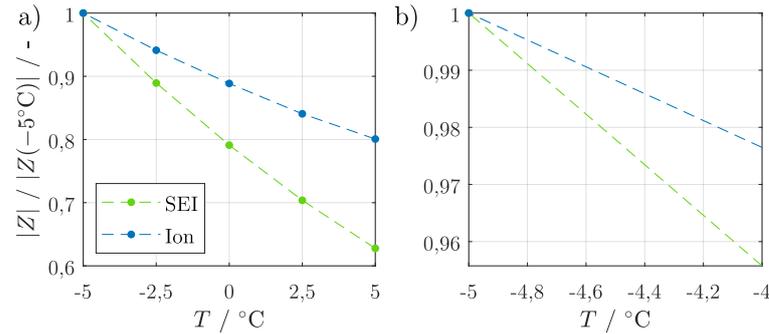


Abbildung 5.14: Abhängigkeit der frequenzabhängigen Impedanz von der Temperatur (modifiziert aus [138]).

LM definiert wird.

Die Temperatur ist gemäß Arrhenius-Gleichung (2.24) ein wichtiger Einflussfaktor auf die Impedanz beider untersuchter Prozesse: SEI und ionische Migration. Während des Ladevorgangs erwärmt sich die Zelle und kühlt während der darauffolgenden Relaxation ab. Daraus folgt, dass die Temperatur nach Abschluss der Ladephase maximal ist und die Impedanz entsprechend Gleichung (2.26) minimal. Der Temperaturverlauf an der Zelloberfläche während der Relaxation nach einem 0,5C und 1,5C Ladeschritt ist in Abbildung 5.13 e) dargestellt. Die Temperatur fällt exponentiell und stagniert nach 20 min bei ca. 5,5 °C, vergleichbar mit dem Anstieg von Z_{Ion} , gezeigt in Abbildung 5.13 a). Um den Einfluss der Temperatur auf die Impedanz zu untersuchen, wurde vorab eine ergänzende Studie durchgeführt. Die Abhängigkeit wird zwischen -5 °C und 5 °C untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 5.14 a) und b) dargestellt. Eine Temperaturerhöhung von 10 °C hat in diesem Temperaturbereich eine Verringerung der Impedanz Z_{SEI} von 37 % und der Impedanz Z_{Ion} von 20 % zur Folge.

Nach dem Ladeschritt mit 0,5C hat sich die Zelloberfläche um ungefähr $0,8\text{ °C}$ erwärmt und kühlt während der Relaxation wieder auf den Ursprungswert von ca. $5,5\text{ °C}$ ab. Einzig durch die Abkühlung um $0,8\text{ °C}$ steigt die Impedanz, gemäß den Ergebnissen in Abbildung 5.14, für Z_{SEI} um 3,5 % und für Z_{Ion} um 2 %. Der tatsächliche Impedanzanstieg beträgt jedoch 10 % und 6 %. Die Diskrepanz kann damit begründet werden, dass der Temperatureinfluss nicht der alleinige Faktor ist und die Oberflächentemperatur der Zelle nicht der gemittelten Temperatur der Zelle entspricht, welche für die gemessene Impedanz entscheidend ist [136]. Falls die gemittelte Zelltemperatur während der Relaxation um $2,5\text{ °C}$ absinkt, würde das gemäß Abbildung 5.14 a) einem Anstieg der Impedanz von etwas über 10 % für Z_{SEI} und 6 % für Z_{Ion} entsprechen. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die entscheidende Ursache für den Impedanzanstieg während der Relaxation die Abkühlung der Zelle ist. Um den tatsächlichen gemittelten Temperaturverlauf abzuschätzen, wäre ein thermisches Modell der Batterie notwendig, was über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht.

Neben der Temperatur haben die Li^+ -Konzentration [24; 38; 145] und strukturelle Bedingungen wie z.B. die Porosität, Tortuosität und Elektrodendicke [147–149] Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit, respektive den Prozess der ionischen Migration gemäß Gleichung (2.18). Es wird vereinfachend angenommen, dass die Tortuosität während der Zyklisierung konstant bleibt.

Wie in Unterabschnitt 3.3.3 ausführlich erläutert, kontrahiert die Zelle nach erfolgtem Ladevorgang auf hohe SOC ($\text{SOC} \geq 60\%$ [32]). Wenn sich im Fall der Relaxation die Partikel verkleinern, vergrößert dies die Porosität und hat zur Folge, dass sich der Elektrolytwiderstand verringert [72; 147]. Gleichzeitig wird die Elektrode dünner, wodurch sich die Wege des Ionentransports verkürzen und sich der Elektrolytwiderstand zusätzlich verringern sollte. Eine Verringerung der Z_{Ion} kann jedoch nicht

beobachtet werden, eventuell weil andere, dominantere Effekte den Einfluss der Dilatation überlagern. Dieser Einfluss wurde im Rahmen meiner Veröffentlichung [138] mit Hilfe von Pouch-Zellen genauer analysiert. Zu diesem Zweck wurde ein Zellhalter entwickelt, welcher die Dilatation der Zelle während kritischen und unkritischen Ladephasen und der darauffolgenden Relaxation erfasst. Hierbei konnte experimentell demonstriert werden, dass keine Korrelation zwischen der gemessenen Ausdehnung und dem Elektrolytwiderstand existiert.

Als letzten Einflussfaktor Z_{Ion} wird die Li^+ -Konzentration diskutiert. Um diesen Einfluss besser abschätzen zu können, wurde eine ergänzende elektrochemische Simulationsstudie basierend auf dem Newman-Modell durchgeführt [147]. In der Simulation wird die Zelle mit einer 1C-Rate von 50 % bis 80 % bei -5°C geladen und die darauffolgende Relaxation der Konzentration und Leitfähigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Nach dem Ladevorgang liegt eine inhomogene Konzentration von Lithium-Ionen im Elektrolyt vor, wie Abbildung 5.15 a) zeigt. Insbesondere in ableiternahen Regionen der Elektroden liegen extrem hohe (Kathode) und extrem niedrige (Anode) Konzentrationen vor. Da die Leitfähigkeit des Elektrolyten gemäß Abbildung 2.6 von der Konzentration abhängt, führt deren Homogenisierung zu einer veränderten Leitfähigkeit, was in Abbildung 5.15 b) dargestellt ist. Die extrem hohen und niedrigen Konzentrationen in den Randbereichen führen lokal zu geringer Leitfähigkeit und folglich zu einem höheren Polarisationsbeitrag. Es zeigt sich außerdem, dass der Effekt bereits nach 50 s zu mindestens 50 % und nach 5 min näherungsweise vollständig abgeklungen ist. Mit der Homogenisierung der Konzentration während der Relaxation erhöht sich die Leitfähigkeit, respektive verringert sich Z_{Ion} . Da die gemessene Kurve in Abbildung 5.13 a) einen Anstieg der Impedanz zeigt, scheint auch dieser Effekt nur einen untergeordneten Einfluss zu haben. Die Diskussion weiterer Einflussfaktoren auf den Elektrolytwiderstand zeigt, dass die Abkühlung der Zelle die entscheidende Ursache für das beobachtete Impedanzverhalten sein muss.

Der Verlauf der Z_{SEI} ist qualitativ mit Z_{Ion} vergleichbar. Wie bereits diskutiert, hat die Temperatur ebenfalls einen Einfluss auf die SEI, gemäß der berechneten Aktivierungsenergie in Unterabschnitt 4.3.2 sogar einen deutlich stärkeren als auf die ionische Migration. Dies könnte der Grund für die Relaxation zu höheren Werten der normierten Impedanz sein, dargestellt in Abbildung 5.13 a) bis c). Neben der Temperatur kann die Dilatation ebenfalls einen Einfluss auf die Impedanz der SEI haben. Die Kontraktion des Graphits während der Relaxation führt zu mechanischer Belastung der SEI [150]. Die Folgen sind nach aktuellem Stand der Forschung nicht geklärt. Es kann gemäß Weddle [150] dazu führen, dass die SEI dicker wird, da sich einzelne Schichten übereinander schieben. Diese Dickenänderung würde in einem Anstieg der Impedanz resultieren. Für diese Theorie spricht, dass in Unterabschnitt 4.3.1 ein Einfluss des DOL auf Z_{SEI} nachgewiesen wurde und dies ebenfalls auf die Dilatationseffekte des Graphits zurückgeführt werden konnte. Auf der anderen Seite könnten die mechanischen Kräfte ebenso zu einem partiellen Aufbruch der SEI führen, was zu einem Abfall der Z_{SEI} führen könnte. Vermutlich liegt die Dickenänderung jedoch nur bei wenigen Prozent, sodass dieser Effekt vernachlässigbar klein ist.

Interpretation der Anomalie nach kritischem Ladevorgang

Die Impedanzrelaxation nach der Schnellladephase mit $I = 1,5\text{C}$ ist in Abbildung 5.13 b) dargestellt. Die Ladeschlussspannung beträgt in diesem Fall 3,72 V und liegt somit über der vom Hersteller empfohlenen Ladeschlussspannung. Der Verlauf zeigt eine deutliche Abweichung vom exponentiellen Abklingverhalten, welches nach unkritischem Ladevorgang mit $I = 0,5\text{C}$ beobachtet wird. Mit der *Coulomb-Counting*-Methode wird keine nennenswerte irreversible LM nachgewiesen. Der Wert von 0,1 mA h liegt innerhalb der Messungenauigkeiten des Zelltesters. Die Messkurven der DVA als zweite Referenzmethode sind in Abbildung 5.13 d) dargestellt und zeigen für 1,5C eine deutliche Abweichung

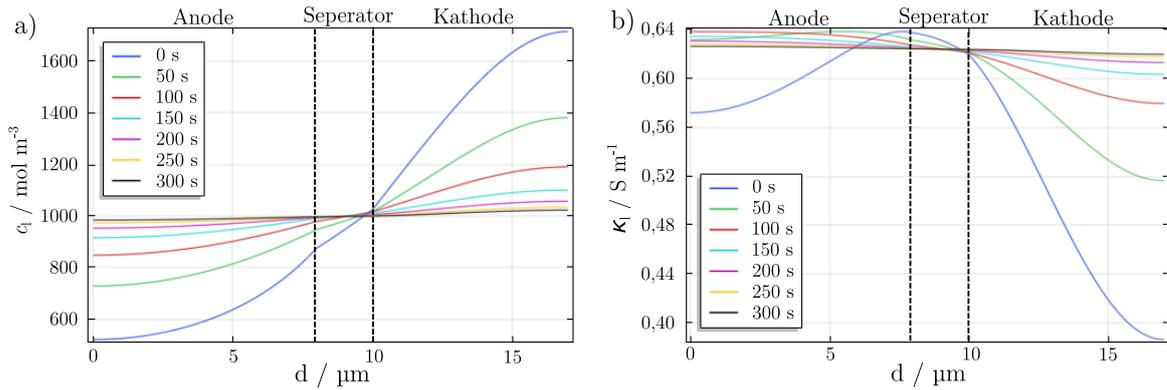


Abbildung 5.15: Simulationsstudie zur Untersuchung der Elektrolytkonzentration in a) und der ioni- schen Leitfähigkeit in b) nach einer Ladephase von 50 % bis 80 % bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ (modifiziert aus [138]).

vom gewöhnlichen Exponentialverhalten. Dies weist gemäß Abschnitt 5.3 auf einen Phasenübergang von Li zu LiC_6 und LiC_{12} hin und diagnostiziert LM.

Die Messkurve der Impedanzrelaxation zeigt einen Wendepunkt bei ca. 7 min. Im folgenden Unterab- schnitt der automatisierten Detektion wird dieser Wendepunkt für die Identifikation von LM verwendet. Die Anomalien in der Impedanz- und Spannungsrelaxation werden gleichzeitig beobachtet, was darauf hindeutet, dass beide Effekte auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind. Der Verlauf der Impedanz nach $I = 2\text{C}$ in Abbildung 5.13 c) ist vergleichbar mit dem nach $I = 1,5\text{C}$ – mit dem Unterschied, dass die Anomalie länger andauert. In diesem Fall kann mit allen drei Methoden der Alterungsmechanismus detektiert werden: Mit i) der *Coulomb-Counting*-Methode, ii) der DVA und iii) der hier eingeführten Impedanzrelaxationsmethode.

Im Folgenden werden mögliche Ursachen für das veränderte Impedanzverhalten nach kritischen Lade- phasen diskutiert. Inwiefern die Auflösung der LM die Impedanzrelaxation beeinflussen könnte, zeigt Abbildung 5.16 und ist folgendermaßen zusammengefasst:

1. Hypothese: Es treten Effekte auf, welche die Impedanzrelaxation bremsen, dargestellt in Abbil- dung 5.16 b).
2. Hypothese: Es treten Effekte auf, die den Impedanzanstieg während der Relaxation beschleuni- gen, dargestellt in Abbildung 5.16 c).
3. Hypothese: Es tritt eine Kombination beider Effekte auf.

Mögliche Einflussparameter auf die Impedanz der ioni- schen Migration aufgrund von LM sind i) Tempe- ratur, ii) Porosität und iii) Li^+ -Konzentration. Wie in Unterabschnitt 3.3.4 diskutiert, ist die Oxidation von metallischem Lithium ein exothermer Prozess, gibt dementsprechend Wärme frei und wirkt sich auf die Impedanz aus. Die Oxidation des metallischen Lithiums hat einen Temperaturanstieg während der Relaxation zur Folge, welche das leicht entschleunigte Relaxationsverhalten erklären könnte. Der Temperaturverlauf nach der kritischen Ladephase mit $I = 1,5\text{C}$ in Abbildung 5.13 d) zeigt diesen Effekt nicht. Allerdings wurde lediglich die Temperatur auf der Oberfläche der Rundzelle gemessen. Möglicherweise zeigt die gemittelte Zelltemperatur eine ähnliche Abweichung vom exponentiellen Ver- halten. Eine Erwärmung während der Relaxation würde die Impedanzrelaxation gemäß Hypothese 1 etwas ausbremsen. Letztendlich würde die Temperatur wieder auf die Umgebungstemperatur fallen und die Impedanz den gleichen Wert erreichen wie in einem Fall ohne LM.

Wie in Abschnitt 3.1 erläutert, führt LM zu einer zusätzlichen Schicht auf den Graphit-Partikeln und

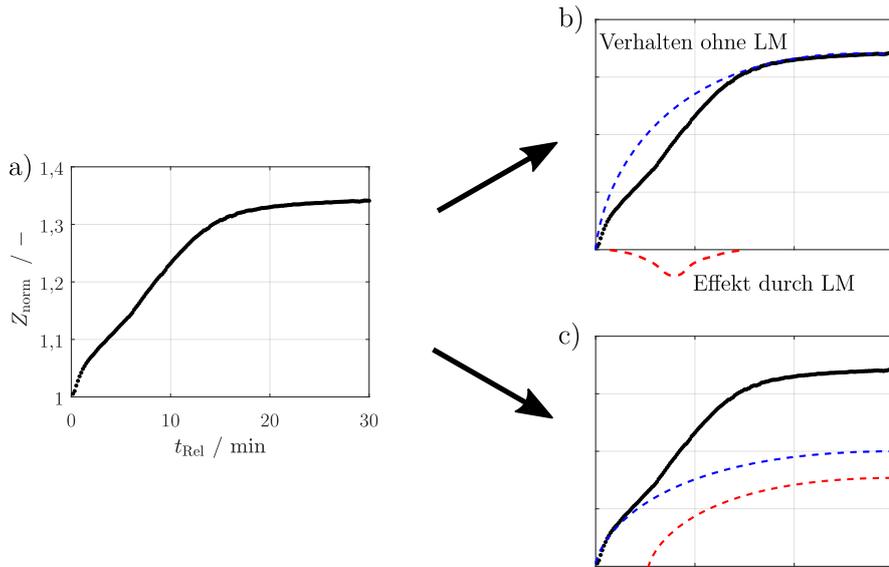


Abbildung 5.16: Impedanzrelaxation der ionischen Migration nach 2C in a). 1. Hypothese: Anomalie aufgrund von gebremster Impedanzrelaxation in b). 2. Hypothese: Anomalie aufgrund beschleunigter Impedanzrelaxation in c). Die blau gestrichelte Kurve stellt das mutmaßlich normale Impedanzverhalten dar. Die rot gestrichelte Kurve stellt den Effekt aufgrund von LM dar. Die schwarze Kurve ist die resultierende Summe beider Effekte.

reduziert somit die Porosität. Kommt es während der Relaxation zur Auflösung der Schichten, nimmt die Porosität wieder zu, wodurch sich die Impedanz der ionischen Migration verringern sollte. In meiner Veröffentlichung [138] konnte anhand von eingespannten Pouch-Zellen jedoch kein Einfluss der Dilatation auf Z_{Ion} nach kritischen Ladephase beobachtet werden.

Gemäß Abbildung 2.6 hängt die Ionenleitfähigkeit κ_1 von der Li^+ -Konzentration ab, die sich bei der Oxidation von metallischem Lithium lokal erhöhen wird. Yang et al. [72] zeigen in ihrer Simulationsstudie, dass die Konzentration am Separator in den ersten Sekunden der Relaxation wieder ansteigt und dann stetig abnimmt, um sich über die Tiefe der Elektrode auszugleichen. Neben dem Effekt der Temperatur wird die Entwicklung der Li^+ -Konzentration während der Oxidation metallischen Lithiums als zweitgrößter Einfluss auf Z_{Ion} vermutet. Ob er sich gemäß Hypothese 1 oder 2 auf den Verlauf der Impedanz auswirkt, ist jedoch unklar.

Mögliche Einflussfaktoren auf Z_{SEI} durch die Auflösung der LM sind i) Temperatur, ii) strukturelle Veränderungen und iii) längere Wege der Li^+ -Ionen durch die SEI. Der Einfluss der Temperatur auf Z_{SEI} ist, wie bei der ionischen Migration, auf den exothermen Prozess der Oxidation zurückzuführen. Brown et al. [98] beschreiben verschiedene potentielle Einflüsse der sich bildenden Lithium-Dendriten auf die Struktur der SEI. Zusammengefasst führen die Effekte hypothetisch zu einem Anstieg der Impedanz wenn Dendriten entstehen und wachsen, was mit sonstiger Literatur zu diesem Thema im Widerspruch steht [19; 20; 99]. Diese Effekte haben definitiv einen Einfluss auf die Impedanz, doch gibt die Literatur keine eindeutige Antwort, wie dieser aussieht. Deswegen wird dieser Effekt nicht weiter diskutiert.

Je weiter sich die Dendriten während der Relaxation zurückbilden, desto länger ist der Weg des Li^+ -Ions durch die SEI zur Oberfläche des metallischen Lithiums. Der kürzere Weg führt zu einer verringerten Impedanz. Demnach sollte sich Z_{SEI} während der Relaxation kontinuierlich vergrößern. Möglicherweise beginnt oder beschleunigt sich die Auflösung der LM zum Zeitpunkt des Wendepunkts der Kurven. Dies könnte die Ursache eines beschleunigten Anstiegs der Impedanz gemäß Hypothese 2 in Abbil-

dung 5.16 c) sein. Anders als beim kurzfristigen thermischen Einfluss, müsste dieser Effekt zu einem dauerhaften Impedanzanstieg führen. Die Summe der diskutierten Einflüsse führt wahrscheinlich zur Kombination beider Effekte, demnach erscheint die 3. Hypothese als die naheliegendste.

5.4.2 Automatisierte Detektion mittels Impedanzanalyse

Dieser Unterabschnitt unterscheidet sich von der Veröffentlichung [138] in der Hinsicht, dass die Parameter des Detektionsalgorithmus anhand der unkritischen Ladephasen identifiziert werden. Die Herangehensweise wurde an die der DVA angepasst, damit die Methoden besser verglichen werden können.

Die identifizierten Anomalien in Zusammenhang mit LM werden verwendet, um einen Algorithmus für die automatische Detektion zu entwickeln. Dafür wird im ersten Schritt das normale Verhalten ohne LM charakterisiert. LM wird detektiert, wenn das Verhalten signifikant vom normalen Verhalten abweicht. Im zweiten Schritt wird der Prozess ermittelt, der am empfindlichsten auf die Anomalie reagiert.

Die Impedanzrelaxation nach unkritischer 0,5C Ladephase ist in jedem Fall exponentiell abklingend, wie Abbildung 5.13 a) offenbart. Folglich wird dieser exponentielle Verlauf als Referenzrelaxation nach unkritischer Ladephase charakterisiert. Mittels der Modellfunktion

$$Z_{\text{norm,Mod}}(t_{\text{Rel}}, \Theta) = 1 + \Theta_1 \cdot \exp\{t_{\text{Rel}} \cdot \Theta_2\} + \Theta_3 \cdot \exp\{t_{\text{Rel}} \cdot \Theta_4\} \quad (5.31)$$

kann die Relaxation der normierten Impedanz Z_{norm} nach unkritischer Ladephase präzise dargestellt werden. Der Parametervektor Θ beschreibt Amplitude und Zeitkonstanten des Abklingverhaltens und wird mittels Anpassung der Modellkurve an die Messkurve gemäß folgender Optimierungsfunktion

$$\min_{\Theta \in R^+} (J) \rightarrow J(\Theta) = \sum (Z_{\text{norm,Mess}}(t_{\text{Rel}}) - Z_{\text{norm,Mod}}(t_{\text{Rel}}, \Theta))^2 \quad (5.32)$$

berechnet. Für den Fit der Modellfunktion an die gemessenen Daten wird der *Trust-Region-Reflective*-Algorithmus verwendet.

Es werden Exponentialfunktionen für die Beschreibung des Referenzverhaltens verwendet, weil der charakteristische Wendepunkt im Relaxationsverhalten nach kritischen Ladephasen nicht dargestellt werden kann. Daraus resultieren systematische Residuen, was wiederum für die Detektion genutzt werden kann. Physikalisch gesehen werden die Homogenisierung der Temperatur und der Elektrolytkonzentration als zwei Effekte angenommen, welche das normale Impedanzrelaxationsverhalten für SEI und ionische Migration bestimmen.

Abbildung 5.17 a) zeigt den Vergleich von Messung und Modell für eine normale Impedanzrelaxation nach einer 0,5C-Ladung. Der Modellfehler in Abbildung 5.17 c) demonstriert, dass die Messdaten präzise abgebildet werden können, was in einem maximalen Fehler von ca. 0,4 % resultiert. Außerdem wird in Abbildung 5.17 b) und d) deutlich, dass die Modellfunktion nicht in der Lage ist, das Impedanzverhalten nach kritischer Ladephase darzustellen. Der für die LM charakteristische Wendepunkt in der Messkurve kann mit den Exponentialtermen nicht abgebildet werden. Im Folgenden wird der Detektionsalgorithmus konzeptioniert und parametrisiert. Wie bei der automatisierten Detektion mittels DVA wird zunächst das gewöhnliche Relaxationsverhalten charakterisiert. Davon ausgehend werden Anomalien über die Abweichung vom charakterisierten gewöhnlichen Verhalten identifiziert. Es konnte bereits gezeigt werden, dass das normale Verhalten sehr gut mit der Modellfunktion (5.31) abgebildet werden kann. Dementsprechend ist die Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme ρ zwischen Mess-

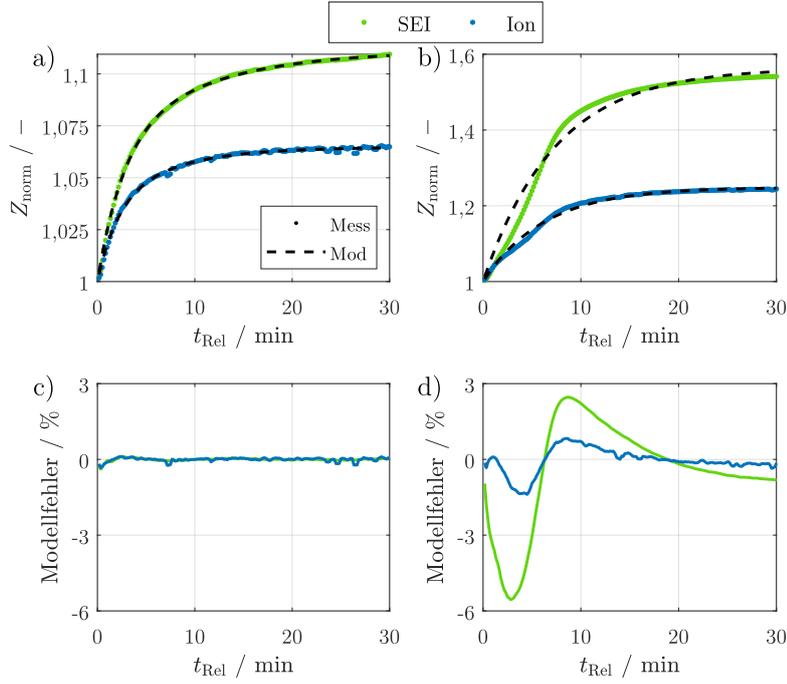


Abbildung 5.17: Gemessene und modellierte Impedanzrelaxation nach 0,5C in a) und nach 1,5C in b). Relativer Modellfehler zwischen gemessener und modellierter Kurve für 0,5C in c) und 1,5C in d). $f_{\text{SEI}} = 10$ Hz, $f_{\text{Ion}} = 500$ Hz. Experimentelle Durchführung bei -5 °C (modifiziert aus [138]).

und Modellkurve relativ gering. Analog zur Detektion mittels differentieller Spannungsanalyse wird die Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme

$$\rho = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=0s}^{t_{\text{end}}} (Z_{\text{norm,Mess}}(t_{\text{Rel}}) - Z_{\text{norm,Mod}}(t_{\text{Rel}}, \Theta))^2} \quad (5.33)$$

anhand der Anzahl der Messpunkte n , dem Vektor der gemessenen Impedanz $Z_{\text{norm,Mess}}(t_{\text{Rel}})$ und dem Vektor der modellierten Impedanz $Z_{\text{norm,Mod}}(t_{\text{Rel}}, \Theta)$ berechnet. Das gewöhnliche Impedanzverhalten wird anhand der Modellgüte charakterisiert, die mit dem skalaren Wert ρ bewertet wird. Anhand einer ausreichend hohen Anzahl m_{unkr} an Messkurven nach unkritischen Ladephasen wird der Mittelwert des Fehlers

$$\bar{\rho} = \frac{1}{m_{\text{unkr}}} \cdot \sum_{k=1}^{m_{\text{unkr}}} \rho_k \quad (5.34)$$

und die Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{m_{\text{unkr}} - 1} \cdot \sum_{k=1}^{m_{\text{unkr}}} (\rho_k - \bar{\rho})^2} \quad (5.35)$$

berechnet. Da vereinfacht davon ausgegangen wird, dass der resultierende Fehler für unkritische Fälle einer Gauß-Verteilung unterliegt, lässt sich die statistische Verteilung anhand des Mittelwerts und der Standardabweichung definieren. Kommt nun ein weiterer unkritischer Fall hinzu, ist es wahrscheinlich, dass der Fehler in der Größenordnung des berechneten Mittelwertes liegt. In dieser Arbeit wird das

Impedanzrelaxationsverhalten als gewöhnlich charakterisiert, wenn ρ unterhalb des folgenden Toleranzwertes liegt:

$$\Psi_{3\sigma} = \bar{\rho} + 3 \cdot \sigma. \quad (5.36)$$

Statistisch gesehen liegen lediglich 0,135 % der gewöhnlichen Fälle oberhalb dieser Toleranzgrenze des Mittelwerts mit dreifacher Standardabweichung. Als zweite Toleranzgrenze wird der Mittelwert mit sechsfacher Standardabweichung gewählt:

$$\Psi_{6\sigma} = \bar{\rho} + 6 \cdot \sigma. \quad (5.37)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass durch gewöhnliche Streuung diese Grenze überschritten wird, ist mit ca. 1 ppb verschwindend gering. Liegt ρ unterhalb von $\Psi_{3\sigma}$, liefert das Detektionsergebnis „wahrscheinlich kein LD“. LM anhand von Signalen der Polarisation komplett auszuschließen ist schwierig, insbesondere wenn die Spannungsgrenzen überschritten worden sind, zudem ist dies nur mit Post-mortem-Analysen möglich. Liegt ρ zwischen $\Psi_{3\sigma}$ und $\Psi_{6\sigma}$, wird „wahrscheinlich LD“ detektiert, und liegt ρ über $\Psi_{6\sigma}$, lautet das Ergebnis „definitiv LD“.

5.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Anhand der Messergebnisse nach unkritischen Ladephasen mit $I = 0,5C$ werden zunächst die Toleranzwerte bestimmt und das gewöhnliche Verhalten charakterisiert. Hierfür stehen insgesamt zwölf Datensätze zur Verfügung – vier Zellen mit jeweils drei Wiederholungen pro C-Rate. Die Auswertung wird für die Messdaten beider Prozesse, SEI und ionische Migration, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Mittel- und Toleranzwerte für den Detektionsalgorithmus aus den Relaxationsmessdaten.

Parameter	SEI	Ion
$\bar{\rho}$	4,7e-4	4,9e-4
$\Psi_{3\sigma}$	1,1e-3	8,5e-4
$\Psi_{6\sigma}$	1,7e-3	1,2e-3

Im nächsten Schritt wird die Impedanzrelaxation aller Zyklen modelliert und der resultierende Fehler berechnet, um die Entwicklung des Modellfehlers in Abhängigkeit der ansteigenden Stromrate und somit ansteigenden Wahrscheinlichkeit für LM darzustellen. Parallel wird bei jedem Zyklus der irreversible Ladungsverlust Q_{irr} mittels *Coulomb-Counting* bestimmt, welcher bei der Umgebungstemperatur des Experiments von -5°C primär auf LM zurückzuführen ist. Für jeden Zyklus gibt es somit Informationen über i) das Ausmaß der irreversiblen LM und ii) die Effekte der reversiblen LM auf das Polarisationsverhalten während der Relaxation, die in Form eines erhöhten Modellfehlers sichtbar werden. In Abbildung 5.18 sind die Fehler der Modellfunktion über den irreversiblen Ladungsverlust Q_{irr} für beide angeregten Prozesse dargestellt. Abbildung 5.18 a) zeigt die Ergebnisse für die Detektion mit Z_{SEI} und b) für Z_{Ion} . Beide Graphen zeigen die Ergebnisse der identischen Zyklen, Q_{irr} ist demnach in beiden Graphen identisch. Der Algorithmus identifiziert nun für alle Fälle, deren Fehler kleiner oder gleich $\Psi_{3\sigma}$ ist und diese damit unter oder auf der grünen gestrichelten Linie liegen, „wahrscheinlich keine LM“. Die Fälle oberhalb der roten gestrichelten Linie werden als „definitiv LM“ eingestuft und für

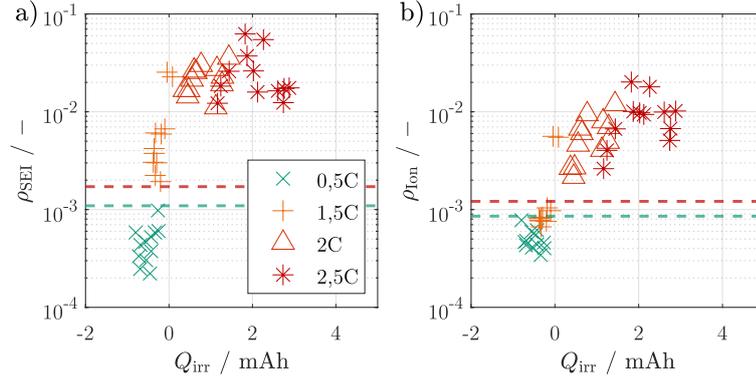


Abbildung 5.18: Statistische Auswertung der Modellfehler in Abhängigkeit des irreversiblen Ladungsverlustes bei einer Anregung der SEI (10 Hz) in a) und der ionischen Migration (500 Hz) in b). Toleranzwerte $\Psi_{3\sigma}$ und $\Psi_{6\sigma}$ des Detektionsalgorithmus dargestellt als gestrichelte, horizontale Linien.

die Fälle zwischen beiden Toleranzwerten liefert der Algorithmus das Ergebnis „wahrscheinlich LM“. Zusätzlich wird der Detektionsparameter k_{LM} definiert, der die drei möglichen Detektionsergebnisse wie folgt zusammenfasst:

$$k_{\text{LM}} = \begin{cases} 0 & \rho \leq \Psi_{3\sigma} \\ 0,5 & \Psi_{3\sigma} < \rho \leq \Psi_{6\sigma} \\ 1 & \rho > \Psi_{6\sigma} \end{cases} \quad (5.38)$$

Bei einigen Fällen mit Stromraten $I \leq 1,5\text{C}$ wird ein negativer irreversibler Ladungsverlust bestimmt. Die Ursache hierfür könnte ein systematischer Fehler der Messung sein, aber auch physikalische Einflüsse, wie z.B. Überhang-Effekte, sind nicht auszuschließen. Für die Zyklen mit 0,5C liegt der irreversible Ladungsverlust bei knapp unter null und auch die Fehler liegen unterhalb von $\Psi_{3\sigma}$. Unter Verwendung von Z_{SEI} , dargestellt in Abbildung 5.18 a), steigt der Fehler für 1,5C deutlich an und liegt oberhalb von $\Psi_{6\sigma}$, wohingegen die Werte bei Z_{Ion} in b) in allen Segmenten wiederzufinden sind. Die größtenteils negativen Werte von Q_{irr} geben Grund zur Annahme, dass hier noch keine wesentliche LM stattgefunden hat. Erst ab 2C wird Q_{irr} signifikant größer 0 und steigt mit 2,5C weiter an. Die Fehler liegen für beide Frequenzanregungen jeweils deutlich oberhalb von $\Psi_{6\sigma}$, womit in allen Fällen „definitiv LM“ detektiert wird. Bei Z_{SEI} in Abbildung 5.18 a) liegen die Modellfehler ρ der definitiv unkritischen Fälle mit 0,5C und der definitiv kritischen Fälle mit $I \geq 2\text{C}$ relativ weit auseinander. Das hat den Vorteil, dass definitiv unkritische Fälle sehr wahrscheinlich nicht fälschlicherweise als „definitiv LM“ detektiert werden und umgekehrt definitiv kritische Fälle nicht als „wahrscheinlich keine LM“. Der Nachteil ist, dass die Fälle mit 1,5C deutlich in dem Bereich für „definitiv LM“ liegen, obwohl mittels *Coulomb-Counting* kein LM nachgewiesen werden konnte. Möglicherweise hat die Stromrate der Schnellladung einen Einfluss auf ρ , was das LM-Signal auf den Modellfehler schwächen könnte.

Bei der Methode mit Z_{Ion} für die Detektion lassen sich die Wertpaare grob in zwei Gruppen einteilen. Gruppe 1 mit negativen Werten für Q_{irr} und Gruppe 2 mit positiven Werten. Beide Gruppen lassen sich außerdem deutlich anhand des Fehlers ρ trennen. Im Gegensatz zur Anregung mit 10 Hz hat es nicht den Anschein, dass die Stromrate einen Einfluss auf den Fehler hat, wodurch falsch-positive Detektionsergebnisse unwahrscheinlicher werden. Die höhere Anregungsfrequenz der ionischen Migration erlaubt außerdem eine höhere Abtastrate und erleichtert die Einhaltung der Bedingungen einer validen Impedanzmessung. Deshalb ist die Frequenzanregung mit 500 Hz für die ionische Migration besser für

die Detektion von LM geeignet.

Dass dieser Prozess am stärksten von LM betroffen ist, kann jedoch nicht abgeleitet werden. Der Verlauf des Fehlers für den exemplarischen Fall in Abbildung 5.17 d) zeigt eher einen stärkeren Einfluss auf den Prozess der SEI bei 10 Hz. Auch zeigt sich eine größere Bandbreite zwischen den definitiv unkritischen 0,5C Zyklen und den definitiv kritischen 2C und 2,5C Zyklen in Abbildung 5.18 a), was darauf hindeutet, dass die SEI sogar stärker betroffen ist. Für den Algorithmus ist die Anregung der ionischen Migration dennoch besser geeignet, da die Stromrate keinen signifikanten Einfluss auf den Fehler hat.

Für Z_{Ion} liefert der Algorithmus lediglich zweimal das Ergebnis „wahrscheinlich LM“. Unabhängig von der Frequenzanregung werden alle Zyklen mit signifikantem irreversiblen Ladungsverlust als „definitiv LM“ erkannt, womit die Sensitivität bei 1 liegt. Auch die eindeutig unkritischen Zyklen mit 0,5C werden mit beiden Anregungsfrequenzen als solche erkannt.

5.4.4 Zusammenfassende Bewertung

Die in Unterabschnitt 4.3.2 identifizierten charakteristischen Anregungsfrequenzen wurden genutzt, um mittels Impedanzmessung das Polarisationsverhalten einzelner Prozesse nach kritischen und unkritischen Ladephasen zu analysieren. Zu diesem Zweck wurden vier Zellen bei verschiedenen C-Raten geladen und die Impedanz bei 10 Hz und 500 Hz während der Relaxation für 30 min gemessen. Bei 10 Hz wird der Ionentransport durch die SEI und bei 500 Hz die ionische Migration angeregt.

Das Verhalten nach definitiv unkritischen Ladephasen kann als exponentiell abklingend charakterisiert werden. Als Ursache werden hierfür vor allem die Abkühlung der Zelle und der Ausgleich von Konzentrationsgradienten im Elektrolyt identifiziert. Dieses Verhalten kann mit einer Modellfunktion mit zwei Exponentialtermen präzise abgebildet werden.

Nach kritischen Zyklen offenbart sich eine Anomalie in Form eines Wendepunkts im zeitlichen Verlauf der Impedanzen. Abhängig vom angeregten Prozess werden i) Temperatureffekte aufgrund von LM, ii) durch LM induzierte Einflüsse auf die lokale Elektrolytkonzentration oder iii) die Verlängerung des Transportweges durch die SEI als mögliche Ursachen für das Verhalten diskutiert. Da mit den Exponentialtermen in der Modellfunktion keine Wendepunkte dargestellt werden können, wird die Anomalie zuverlässig und sensitiv anhand des Modellfehlers erkannt. Auf dieser Grundlage wird ein Detektionsalgorithmus entwickelt, welcher LM in den drei Stufen „wahrscheinlich keine LM“, „wahrscheinlich LM“ und „definitiv LM“ automatisch detektiert.

Anhand einer Sensitivitätsanalyse der Anregungsfrequenz wird ermittelt, dass der Einfluss der LM auf die SEI größer ist, die Anregung der ionischen Migration jedoch zu besseren Detektionsergebnissen führt. Mit beiden Anregungen werden definitiv unkritische Fälle als „wahrscheinlich keine LM“ erkannt und definitiv kritische Fälle als „definitiv LM“ eingestuft, wodurch die Sensitivität und Spezifität jeweils bei 1 liegt. Die statistische Auswertung lässt vermuten, dass die Sensitivität der Impedanzrelaxationsmethode sogar die des *Coulomb-Countings* übersteigt. Bei jedem Zyklus mit einer gemessenen, irreversibel verlorenen Ladungsmenge $Q_{\text{irr}} > 0$ detektiert der Algorithmus zuverlässig „definitiv LM“. Inwiefern die Messanforderungen reduziert werden können, wird im Anschluss der Langzeitmessung in Abschnitt 7.5 untersucht.

6 Introspektive Detektion von Lithium-Metallabscheidung

Wesentlich effektiver als eine retrospektive Detektion der metallischen Abscheidung von Lithium ist die Detektion während des Ladens – die introspektive Detektion. Integriert in eine Laderegelung könnte ein entsprechendes Detektionsverfahren dazu verwendet werden, die Batterie mit möglichst hoher C-Rate zu laden und den Ladestrom online zu reduzieren, wenn LM detektiert wird. Gelingt es, den Alterungsmechanismus bereits bei der Keimbildung zu identifizieren, könnte die Zelldegradation bei Schnellladevorgängen entscheidend reduziert werden. Unter der Annahme, dass die Menge abgeschiedenen Lithiums derart gering ist, dass sie vollständig reversibel ist, könnte irreversibler Kapazitätsverlust sogar gänzlich verhindert werden. Ziel dieser Arbeit ist es, eine introspektive, und fürs BMS geeignete Detektionsmethode zu entwickeln und hinsichtlich Sensitivität, Zuverlässigkeit und Anforderungen an die Messtechnik zu bewerten. Damit sich das Verfahren für die Anwendung im BMS qualifiziert, wird ein Algorithmus entwickelt, welcher kritische Zustände der LIB automatisch identifiziert. Als zugrundeliegende Messgröße wird die Impedanz verwendet. Analog zur retrospektiven Methode lässt die Anregung mit den charakteristischen Frequenzen Rückschlüsse auf physikochemische Transportmechanismen zu, wodurch das Verständnis der Prozesse beim Laden, mit und ohne LM, erweitert werden soll. Zunächst wird das Impedanzverhalten relevanter Prozesse an einer graphitischen Halbzelle analysiert. Bei etwaigen Anomalien kann somit sichergestellt werden, dass sie an der Elektrode hervorgerufen werden, an der der Degradationsmechanismus tatsächlich stattfindet. Außerdem hilft die vorgelagerte Untersuchung der Halbzelle dabei, den sensitivsten Transportprozess zu identifizieren, der dann ebenfalls für die Vollzelle zur Detektion von LM angeregt wird. Analog zur Herangehensweise für die retrospektiven Detektionsmethoden in Kapitel 5, wird zunächst das Verhalten bei unkritischen Ladevorgängen charakterisiert und Anomalien anhand einer Abweichung von diesem Verhalten identifiziert.

6.1 Stand der Forschung

Die Relevanz für introspektive Detektionsmethoden, insbesondere für alterungsminimale Schnellladeregelungen, wurde früh erkannt. Den ersten Erfolg konnten Downie et al. [70] im Jahr 2013 präsentieren, die anhand von Anomalien im thermischen Verhalten der Zelle Rückschlüsse auf LM ziehen konnten. Mithilfe eines hochpräzisen Wärmeflussensors kann LM während der Lithierung einer Halbzelle detektiert werden (siehe Unterabschnitt 3.3.4). Die Autoren propagieren eine einfache Adaption des Verfahrens auf kommerzielle Zellen, jedoch konnte dies bisher nicht demonstriert werden.

Bitzer und Gruhle [12] untersuchten das Dilatationsverhalten von Pouch-Zellen während der Zyklierung in einem eigens angefertigten Prüfstand, bei dem die Zelle unverspannt zwischen zwei Aluminiumplatten montiert, und mit Dilatationssensoren vermessen wurde. Im Vergleich zur normalen Ausdehnung bei unkritischen Ladevorgängen, kann bei kritischen Ladevorgängen eine deutlich stärkere Ausdehnung beobachtet werden (siehe Abbildung 3.5 a)). Ein signifikanter Anteil dieser zusätzlichen Ausdehnung blieb auch nach dem anschließenden Entladevorgang erhalten, was auf den irreversiblen

Anteil von LM zurückgeführt wird. Der reversible Anteil löst sich im Anschluss des Ladevorgangs während der Relaxation oder der Entladung auf. Ähnliche Ergebnisse sind von Birkenmaier et al. [13] Rieger et al. [14] und Spingler et al. [17] veröffentlicht, die jeweils die Dilatometrie der unverspannten Zelle während des Ladens untersucht haben. Da die Zellen in der Praxis sehr dicht gepackt und dementsprechend verspannt sind, ist es für die Anwendung der Methode in einem realen System entscheidend, dass sie auch bei verspannten Zellen funktioniert. Aus diesem Grund wiederholten Jahn et al. [18] das Experiment mit Pouch-Zellen, die in einem eigens entwickelten Zellhalter mit 0,2 MPa und 0,4 MPa Anpressdruck zyklisiert wurden. Bei den verspannten Zellen konnte keine signifikante Anomalie im Dilatationsverhalten beobachtet werden, wodurch die Anwendung in realen Systemen nicht möglich ist. Weitere Nachteile sind, dass die Methode nur für Pouch-Zellen funktioniert und ein zusätzlicher Dilatationssensor im Batteriesystem integriert werden müsste, wodurch sich Kosten und Komplexität erhöhen.

Bommier et al. [151] verfolgten den Ansatz, den Alterungsprozess mittels Veränderungen des akustischen Verhaltens zu detektieren. Gemäß der Hypothese der Autoren sollte sich aufgrund der Bildung von zusätzlichen metallischen Phasen die Schallübertragung in der Zelle verändern. In ihrem Experiment versahen die Gruppe eine Pouch-Zelle mit einem Emitter und Empfänger für akustische Signale und untersuchten unter anderem die Zeit, welche die Schallwelle zum Durchdringen der Zelle benötigt. Es kann beobachtet werden, dass LM mit einer Erhöhung dieser Zeitdauer einher geht. Die Autoren behaupten, dass sich die Schallübertragung aufgrund der metallischen Phase verschlechtert, es ist aber auch möglich, dass sich die Zelle in dem Experiment ausdehnte und der Schall aufgrund des längeren Weges eine längere Zeitdauer beanspruchte.

Alle bisher vorgestellten Methoden benötigen zusätzliche Sensoren. Adam et al. [88] entwickelte eine spannungsbasierte Detektionsmethode, in der mittels erster und zweiter Ableitung der Spannung Anomalien beobachtet werden können, die bei der verwendeten Zelle mit LM korrelieren. Der Phasenwechsel an der Anode von der ersten Interkalationsstufe zu metallischem Lithium und die damit verbundene Potentialänderung führt zu einem abrupten Anstieg der Spannung. Dies führt gemäß den Ausführungen in Unterabschnitt 3.3.2 zu einem lokalen Maximum der ersten Ableitung und gleichzeitig einem Nulldurchgang der zweiten Ableitung. Adam et al. [88] verwendeten selbstgebaute LIBs der Zellchemie C | NMC. Ob die Methode für kommerzielle Zellen mit anderer Zellchemie funktioniert, ist noch unklar. Zumindest für die in dieser Arbeit verwendeten Zellen konnten die Effekte nicht nachgewiesen werden [140]. Ein weiterer spannungsbasierter Ansatz wurde von Koleti et al. [19] etabliert. Mittels Stromunterbrechungen während des Ladens wird das Spannungsrelaxationsverhalten analysiert und der Zellwiderstand aus der Spannungsdifferenz und dem Strompuls berechnet. Ähnlich wie bei der EIS im Frequenzbereich, können mittels Strompulsen im Zeitbereich einzelne Transportprozesse gemäß ihrer Zeitkonstante charakterisiert werden, indem die Dauer des Pulses variiert wird. Es kann beobachtet werden, dass sich insbesondere die Widerstände des Ladungsdurchtritts und der Migration durch die SEI durch beginnende LM verringern. Der abfallende Widerstand kann als Signal für die Detektion verwendet werden. Die regelmäßigen Unterbrechungen führen jedoch zu einer längeren Ladedauer.

Koseoglou et al. [20] griffen diese Beobachtung auf und überlagerten den Ladestrom mit Sinus-Signalen unterschiedlicher Frequenz, um das Impedanzspektrum während des Ladevorgangs zu untersuchen. Sie kommen zu ähnlichen Ergebnissen wie Koleti et al. [19] und stellen die Hypothese auf, dass sich der Widerstand reduziert, weil die sich bildenden Dendriten durch die SEI wachsen und diese elektrisch sukzessive kurzschließen. Außerdem sei die Studie von Dotoli et al. [99] genannt, welche eine Verringerung des Innenwiderstandes der Zelle im Fall von LM zeigen kann. Alle Gruppen können die Effekte jedoch lediglich bei kommerziellen Vollzellen zeigen, wodurch nicht ausgeschlossen werden kann, dass

die Effekte von der Kathode kommen. In der Studie von Brown et al. [98] wird das Impedanzverhalten von Graphit-Halbzellen während der Lithiierung untersucht. Im Vorfeld der Experimente hat die Gruppe die Zelle mittels DRT analysiert, um charakteristische Anregungsfrequenzen zu identifizieren, welche dann in den Schnellladeexperimenten für die Impedanzmessung verwendet wurden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der anderen genannten Gruppen [19; 20; 99], wird in dieser Studie ein Anstieg der Z_{SEI} beobachtet. Die Gruppe stellt drei Hypothesen auf, welche den Anstieg der Impedanz begründen:

1. Das metallisch abgeschiedene Lithium könnte mit dem Elektrolyt zu einer weiteren passiven Schicht reagieren und würde somit die Schichtdicke, respektive die Impedanz der SEI erhöhen.
2. Das unter der SEI abgeschiedene Lithium könnte zu Lücken und partieller Delamination des Graphits führen und würde Z_{SEI} somit vergrößern.
3. Das metallisch abgeschiedene Lithium könnte den Migrationspfad der Lithium-Ionen durch die SEI verlängern und somit die Impedanz vergrößern.

Es ist jedoch unklar, ob die gemessene Impedanz tatsächlich der SEI zugeordnet werden kann, da die DRT offensichtlich mit einem extrem hohen Regularisierungsparameter λ berechnet wurde, was die Prozessidentifikation erschwert. Dass die Impedanz im Vergleich zu den anderen Studien [19; 20; 99] einen entgegengesetzten Verlauf bei LM zeigt, lässt dies vermuten.

Da sich die impedanzbasierte Methode anscheinend sehr gut für die Detektion von LM eignet, verschiedene Gruppen jedoch widersprüchliche Ergebnisse veröffentlicht haben, wird die Methode in dieser Arbeit ebenfalls untersucht. Der Fokus liegt auf der Analyse der Effekte auf Halbzellebene und einer präzisen Prozessidentifikation mittels EIS und DRT, damit die zu beobachtenden Effekte physikochemisch interpretiert werden können.

6.2 Methodik und experimentelle Durchführung

Die Inhalte der Abschnitte 6.2 - 6.4 sind im Wesentlichen meiner Veröffentlichung [134] entnommen. Zunächst werden Schnellladeexperimente an Graphit-Halbzellen durchgeführt, damit ausgeschlossen werden kann, dass das in der Literatur beobachtete Absinken der Impedanz bei beginnender LM [19; 20; 99] von der Kathode ausgeht. Die Experimentalzellen werden mit kritischen und unkritischen C-Raten lithiiert und währenddessen wird die Impedanz gemessen. Die Anregung erfolgt mit den in Unterabschnitt 4.3.1 identifizierten charakteristischen Anregungsfrequenzen der Prozesse im hoch- und mittelfrequenten Bereich zwischen 1 Hz und 10 kHz. Bei niedrigeren Frequenzen sind die Anforderungen für eine valide Impedanzmessung gemäß Unterabschnitt 4.2.4 nicht zwangsläufig gegeben. Die Wahl der charakteristischen Anregungsfrequenzen erlaubt eine physikochemische Interpretation der Effekte und hilft dabei, die Vorgänge in der Zelle besser zu verstehen. Ziel bei der Untersuchung der Halbzelle ist es, den Prozess zu identifizieren, der am sensitivsten auf den Alterungsprozess reagiert. Im darauffolgenden Schritt wird dieser Prozess während des Ladevorgangs der kommerziellen Vollzelle beobachtet und geprüft, ob die Effekte identisch sind. Letztendlich wird das Signal an der Vollzelle so weit verarbeitet, dass eine automatisierte Detektion mittels Algorithmus ermöglicht wird.

Halb- und Vollzelle werden bei 5 °C mit unterschiedlichen C-Raten geladen und die Zellspannung bzw. das Anodenpotential während des Ladevorgangs gemessen. Für jeden Zelltyp werden zwei Proben untersucht, um die Reproduzierbarkeit zu demonstrieren. Im Vorfeld werden beide Zelltypen identisch vorbereitet. Sie werden fünfmal innerhalb der materialspezifischen Potentialgrenzen, oder der vom

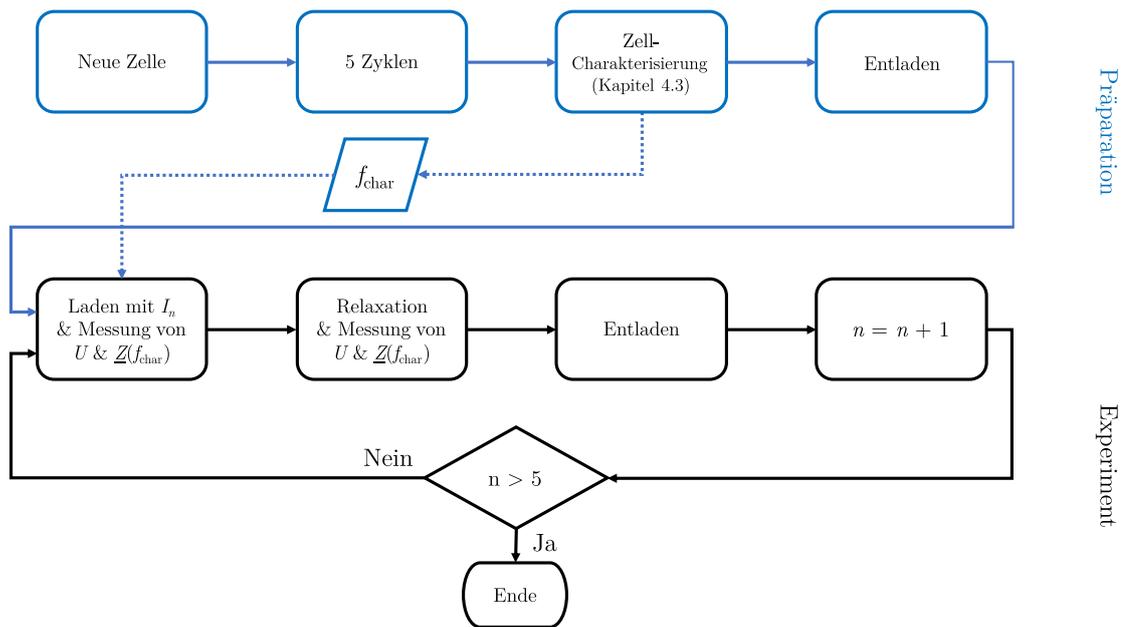


Abbildung 6.1: Flussdiagramm der durchgeführten Schnellladeexperimente und der Präparationen bei den verwendeten Zellen.

Tabelle 6.1: Applizierte C-Raten des Experiments für Halb- und Vollzellen.

n	I_n Halbzelle	I_n Vollzelle
1	0,25C	1C
2	0,375C	1,5C
3	0,5C	2C
4	0,625C	2,5C
5	0,75C	3C

Hersteller empfohlenen Spannungsgrenzen, zyklisiert. Anschließend wird eine EIS durchgeführt, welche die Grundlage für die Identifikation der charakteristischen Anregungsfrequenzen von relevanten Transportprozessen darstellt. Die Ergebnisse der Charakterisierung im Frequenzbereich sind in den Unterabschnitten 4.3.1 und 4.3.2 dargestellt. Einen Überblick über die Prozedur sowie die Zusammenfassung aller applizierten C-Raten bieten Abbildung 6.1 und Tabelle 6.1.

Graphitische Experimentalzelle

Die graphitischen Halbzellen werden vom vollständig delithiierten Zustand bis zu einem Lithiierungsgrad von 80% mit unterschiedlichen C-Raten lithiiert. Anschließend werden die Zellen für 1 h relaxiert. Während des Ladens und der Relaxation werden das Anodenpotential und die Impedanz über die Lithium-Ring Referenzelektrode gemessen, damit die Polarisierungseffekte der Lithium-Gegenelektrode nicht im Messsignal enthalten sind. Die Impedanz wird bei den in Unterabschnitt 4.3.1 identifizierten charakteristischen Anregungsfrequenzen gemessen. Die Abtastrate für das Potential beträgt 10 s^{-1} und für die Impedanz 3 min^{-1} . Die Analyse des Anodenpotentialverhaltens während der Relaxation wird als Referenzmethode für die retrospektive Detektion von LM verwendet [76; 87]. Nach der Relaxation wird die Halbzelle mit 0,25C vollständig delithiiert und danach wird das Experiment mit dem nächsthöheren Strom fortgesetzt. Es werden C-Raten gemäß Tabelle 6.1 von 0,25C, 0,375C, 0,5C, 0,625C und 0,75C verwendet. Um die Validität der Impedanzmessungen zu überprüfen, wird im Vorfeld ein

weiteres Schnellladeexperiment mit linearem Kramers-Kronig-Test gemäß Unterabschnitt 4.2.5 durchgeführt. Dafür werden EIS-Messdaten im Frequenzbereich von 1 Hz bis 10 kHz während und nach einer Lithierung mit 0,75C aufgenommen, welche die Grundlage des linearen Kramers-Kronig-Tests liefern. Die Ergebnisse sind im Anhang in Abbildung B.1 dargestellt.

Kommerzielle Vollzelle

Die Vollzellen werden von 0 % bis 80 % SOC geladen. Die obere SOC-Grenze des Experiments wird bei 80 % gesetzt, da dies eine geeignete Grenze für realistische Schnellladevorgänge darstellt [4; 21; 152–155]. Während des Ladevorgangs wird die Spannung und die Impedanz bei charakteristischen Anregungsfrequenzen gemessen. Als Referenzdetektionsmethoden werden die DVA aus Abschnitt 5.3 und die Impedanzrelaxation aus Abschnitt 5.4 verwendet. Dazu werden die Vollzellen nach dem Laden für 60 min relaxiert und die Spannung sowie die Impedanzen der SEI und der ionischen Migration gemessen. Entsprechend den Ergebnissen der Zellcharakterisierung in Tabelle 4.2 entspricht das bei 5 °C für Z_{SEI} einer Anregung mit 70 Hz und für Z_{Ion} einer Anregung mit 400 Hz. Sowohl während des Ladens als auch während der Relaxation beträgt die Abtastrate der Spannungsmessung 1 s^{-1} und die der Impedanzmessung $0,25 \text{ s}^{-1}$. Nach der Relaxationsphase werden die Zellen mit einer C-Rate von C/2 bis auf 0 % SOC entladen. Schließlich wird die Zyklisierung mit dem nächsten Ladeschritt bei erhöhter C-Rate fortgesetzt. Dabei werden C-Raten gemäß Tabelle 6.1 von 1C, 1,5C, 2C, 2,5C und 3C angewendet. Wie bei den Halbzellenexperimenten wird parallel zum eigentlichen Experiment ein linearer Kramers-Kronig-Test durchgeführt. Dafür werden EIS-Messdaten im Frequenzbereich von 1 Hz bis 10 kHz während und nach einer Schnellladephase mit 3C aufgenommen. Die Ergebnisse sind im Anhang in Abbildung B.1 dargestellt.

6.3 Theorie der Impedanzeffekte

Anhand theoretischer Überlegungen wird vorab eine Hypothese über das Verhalten der Impedanz bei kritischen Ladevorgängen aufgestellt. Zu diesem Zweck wird ein vereinfachtes Ersatzschaltbildmodell für die Graphit-Halbzelle aufgestellt, bestehend aus konzentrierten elektrischen Elementen. Für den unkritischen Fall wird der Widerstand des Stromsammlers R_{SS} , die Impedanz der Feststoffdiffusion Z_{Diff} , des Ladungsdurchtritts Z_{LD} , der SEI Z_{SEI} und der ionischen Migration durch den Elektrolyten Z_{Ion} gemäß Abbildung 6.2 a) und b) berücksichtigt. Für den kritischen Fall, wenn sich Lithium metallisch abscheidet, öffnet sich gemäß Abbildung 6.2 c) und d) ein zweiter Pfad mit der Impedanz der LM-Reaktion parallel zur Interkalation. Da die Impedanz der Abscheidungsreaktion wesentlich geringer ist als die der graphitischen Interkalation [74], sollte sich eine Verringerung der Gesamtimpedanz ergeben. Des Weiteren wird vermutet, dass sich die aktive Fläche A vergrößert, die für Ladungsdurchtrittsreaktionen zur Verfügung steht. Dies führt gemäß Butler-Volmer-Gleichung (2.15) zu einem veränderten Strom-Spannungs-Verhalten und zu einer Verringerung der Impedanz.

Wachsen die Dendriten weiter an, wird die Impedanz der SEI für den Pfad der Abscheidung gemäß Abbildung 6.2 e) und f) sukzessive kurzgeschlossen [20]. Dies führt zu einer kontinuierlichen Verringerung der Impedanz

$$Z_{\text{SEI}}(l_{\text{D}}) = Z_{\text{SEI},0} \cdot \frac{d_{\text{SEI}} - l_{\text{D}}}{d_{\text{SEI}}}, \quad (6.1)$$

abhängig von der Länge des Dendriten l_{D} und der Dicke der Passivierungsschicht d_{SEI} unter Berücksichtigung der initialen Impedanz der SEI $Z_{\text{SEI},0}$.

Das vorgestellte Modell lässt vermuten, dass sich im Fall einer metallischen Abscheidung von Lithium zunächst die Impedanz des Ladungsdurchtritts verringert und sich darauffolgend die Impedanz der SEI kontinuierlich verringert.

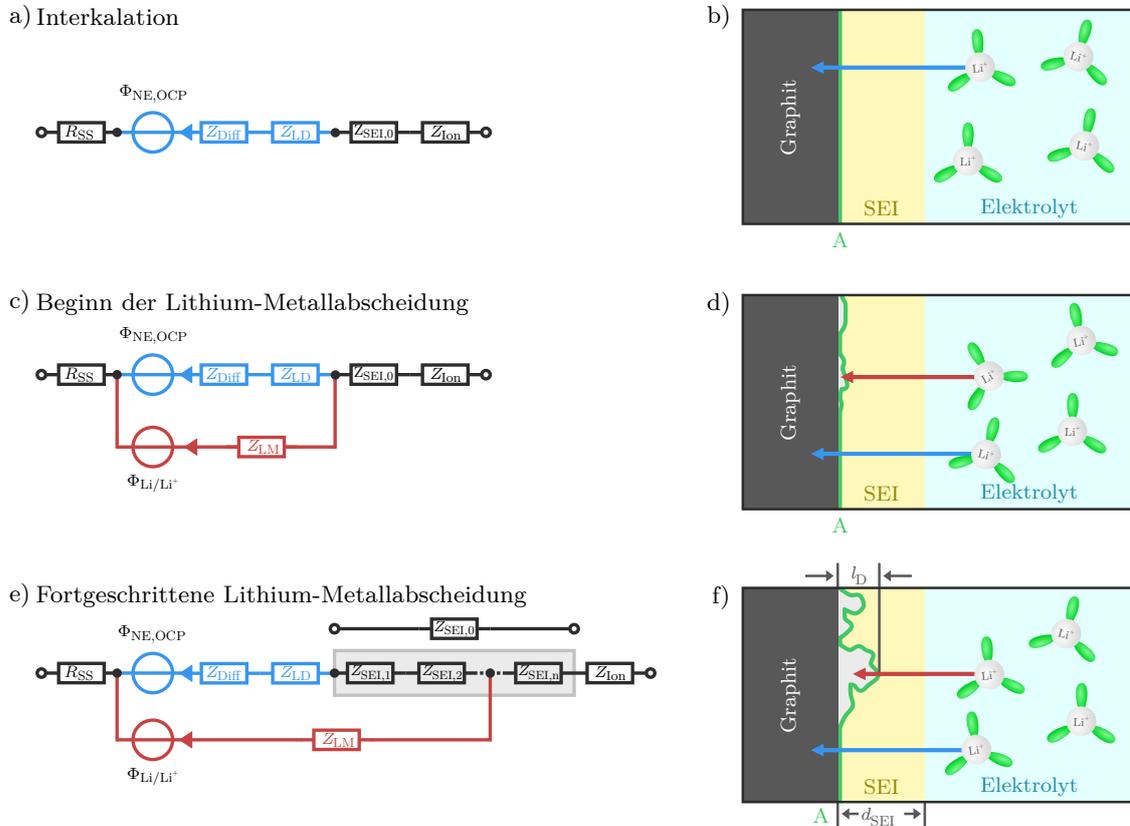


Abbildung 6.2: Ersatzschaltbildmodell der Halbzellimpedanz für die gewünschte Interkalation in a), für beginnende LM in c) und für fortgeschrittene LM mit partiellem Kurzschluss der SEI-Impedanz in e). Graphische Darstellung des Li^+ -Transportpfades bei der gewünschten Interkalation in b), bei der beginnenden LM in d) und bei fortgeschrittener LM in f) (modifiziert aus [134]).

6.4 Ergebnisse

Zunächst wird das Impedanzverhalten der Graphit-Halbzelle untersucht, um sicherzustellen, dass der in der Literatur beobachtete Impedanzabfall [19; 20; 99] tatsächlich von der Anode ausgeht. Da die Impedanzen bei den charakteristischen Anregungsfrequenzen gemessen werden, kann untersucht werden, welcher Prozess am sensitivsten auf die LM reagiert. Im Anschluss wird das Verhalten des sensitivsten Prozesses beim Schnellladen der Vollzelle betrachtet.

6.4.1 Impedanzverhalten der Graphit-Halbzelle

In dieser Studie wird der Lithierungsgrad (DOL) für die Halbzellenergebnisse anstelle des SOC verwendet, um Werte über 100 % aufgrund einer Überdimensionierung des Graphits im Vollzellenaufbau zu vermeiden. Bei vollständig delithierter Anode liegt ein OCP von 0,7 V geg. Li/Li⁺ vor und entspricht einem DOL von 0 %. Bei vollständig lithierter Anode liegt ein OCP von 0,01 V geg. Li/Li⁺ vor und entspricht einem DOL von 100 %. Das Graphit wird mit unterschiedlichen C-Raten lithiert. Das resultierende Anodenpotential während den Ladephasen ist in Abbildung 6.3 a) dargestellt. Wenn das Anodenpotential unter 0 V geg. Li/Li⁺ fällt, wird LM thermodynamisch ermöglicht [65]. Ein negatives Anodenpotential führt jedoch nicht zwangsläufig zu LM [66; 87; 88; 156], da auch die Keimbildungsüberspannung des Prozesses überwunden werden muss [65; 66; 74; 87], welche wiederum von der Stromdichte abhängt [66]. Darüber hinaus liegt das gemessene Potential aufgrund des Ionentransports durch den Elektrolyt im Separator deutlich unter dem tatsächlichen Anodenpotential, wie Abbildung 6.3 e) schematisch veranschaulicht. Das gemessene Potential

$$\Phi_{\text{NE,Mess}} = \Phi_{\text{NE}} + I \cdot R_{\text{Sep}} \quad (6.2)$$

ist die Summe aus dem für LM entscheidenden Oberflächenpotential des Graphits Φ_{NE} und der Überspannung aufgrund des Widerstands des Separators R_{Sep} . Die kritische Potentialgrenze von 0 V vs. Li/Li⁺ wird bereits mit 0,375C bei ca. 70 % DOL unterschritten. Bei 0,625C und 0,75C bilden sich Minima im Potential aus, bevor der Ladevorgang abgeschlossen ist. Dieses Phänomen wird auch von Chen

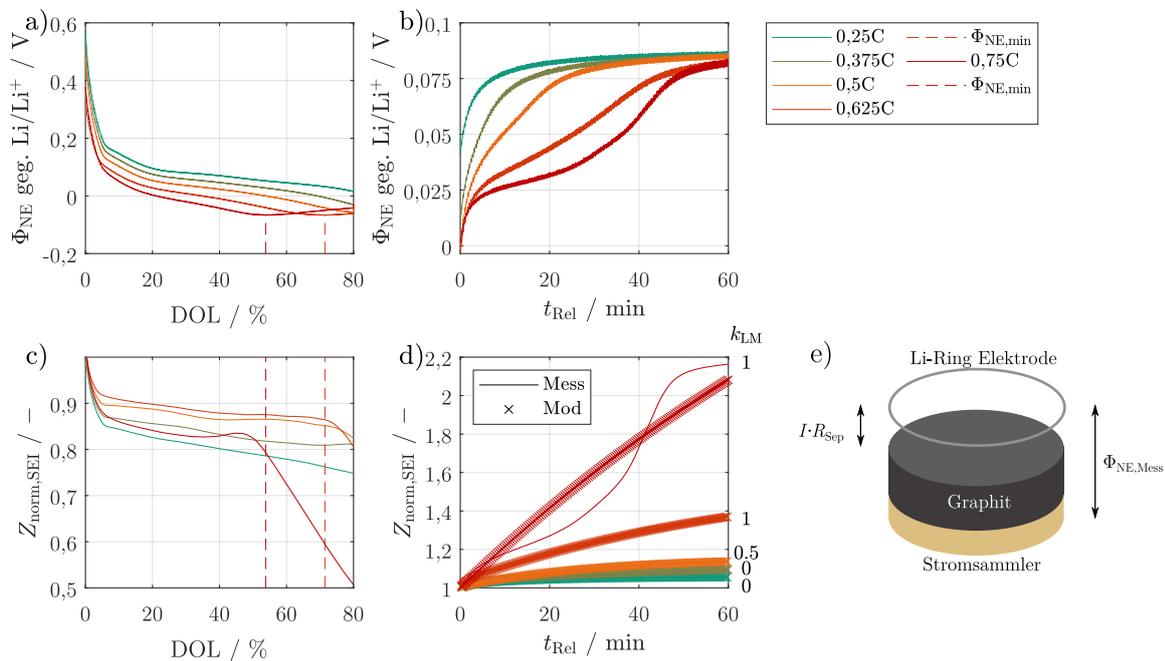


Abbildung 6.3: Anodenpotential während der Lithierung in a) und der Relaxation in b). Normierte Impedanz während der Lithierung in c) und der Relaxation in d). Das Detektionsergebnis der Impedanzrelaxationsmethode ist zusätzlich in d) angegeben. Minimum im Potentialverlauf hervorgehoben mit gestrichelten Linien in a) und c). Offset bei der Potentialmessung aufgrund des Widerstands der Ionenmigration im Separator in e). Experimentelle Durchführung bei 5 °C (modifiziert aus [134]).

et al. [74] beobachtet, die zusätzlich mit optischer Mikroskopie zeigen, dass dieser Effekt mit der sichtbaren Dendritenbildung auf der Elektrodenoberfläche einhergeht. Der Anstieg des Potentials während des Ladevorgangs muss aus einer Verringerung der Überspannung bzw. einer Verringerung des Widerstands resultieren, da der Strom unverändert bleibt und das Ruhepotential der Graphit-Elektrode mit zunehmendem DOL abfällt und nicht ansteigt. Das Potential während der Relaxation unmittelbar nach Abschluss der Ladephase ist in Abbildung 6.3 b) dargestellt. Für 0,25C ist ein exponentielles Abklingverhalten zu beobachten, das gemäß den Ausführungen in Abschnitt 5.3 nach unkritischen Ladezyklen charakteristisch ist. Der Verlauf bei 0,375C zeigt eine geringfügige Abweichung vom exponentiellen Verhalten und mit zunehmender C-Rate wird diese Abweichung deutlicher, was auf die Auflösung des metallischen Lithiums hindeutet.

Der Verlauf bei 0,375C zeigt eine geringfügige Abweichung vom exponentiellen Verhalten und deutet auf die Auflösung des metallischen Lithiums hin. Mit ansteigender C-Rate wird diese Abweichung deutlicher. Der graphitische Phasenübergang bei der Interkalationsstufe 2 kann als Ursache des Verhaltens ausgeschlossen werden. Dieser liegt theoretisch bei 50 % [26] und in dem Experiment wurde bis zu einem DOL von 80 % lithiiert. Der Grund muss also der Phasenwechsel von metallischem Lithium zum Phasengemisch von LiC_6 und LiC_{12} sein.

In Abbildung 6.3 c) ist der Verlauf der SEI-Impedanz während der Lithiierungsphasen dargestellt. Die Impedanzen der Prozesse i

$$Z_{\text{norm},i}(t) = \frac{|Z_i(t)|}{|Z_i(t = 20s)|} \quad (6.3)$$

werden jeweils zum ersten gemessenen Wert normiert, damit die relative Änderung der Polarisation ersichtlich wird. Zunächst wird die Impedanz der SEI betrachtet, da dieser Prozess laut Koseogluo et al. [20] und Brown et al. [98] am empfindlichsten auf LM reagiert. Unabhängig von der C-Rate ist eine abnehmende Impedanz mit zunehmendem DOL beobachtbar. Dieses Verhalten konnte auch in anderen Veröffentlichungen gezeigt werden [19; 20; 99]. Für unkritische Lithiierung liegt der starke Abfall zu Beginn an der Abhängigkeit vom DOL (siehe Abbildung 4.6 b)). Der stetige Abfall danach liegt vermutlich ebenfalls an dieser Abhängigkeit oder an Dilatationseffekten. Ein Einfluss der Temperatur wird vernachlässigt, da die entstehende Wärme der Halbzelle im Vergleich zur thermischen Masse des Experimentalzellgehäuses äußerst gering ist. Für die Fälle $I \geq 0,625\text{C}$ ist eine ansteigende negative Steigung bei 71 %, bzw. 47 % sichtbar und deutet auf LM hin [19; 20; 99]. Beide Male ist der Zeitpunkt des Impedanzabfalls und des Potentialminimums nahezu identisch. Da Chen et al. [74] eine direkte Verbindung zwischen dem Potentialminimum und der sichtbaren Dendritenbildung herstellen konnte, ist es naheliegend, dass der Impedanzabfall ebenfalls mit der Dendritenbildung zusammenhängt.

Abbildung 6.3 d) zeigt die normierte Impedanz der SEI während der Relaxation. Hier wird die Detektionsmethode auf Grundlage der relaxierenden Impedanz der SEI verwendet, um die Ergebnisse der Relaxation mit denen der Ladephase zu vergleichen. Für 0,25C und 0,375C liegt eine sehr hohe Übereinstimmung von gemessenen und modellierten Daten vor, sodass der Algorithmus “wahrscheinlich keine LM“ detektiert ($k_{\text{LM}} = 0$). Für 0,5C ist der Fehler um eine Größenordnung höher, was zu dem Detektionsergebnis “wahrscheinlich LM“ ($k_{\text{LM}} = 0,5$) führt und für $I \geq 0,625\text{C}$ ist das Ergebnis “definitiv LM“ ($k_{\text{LM}} = 1$).

Im nächsten Schritt wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, mit dem Ziel, die empfindlichste Frequenz und dementsprechend den empfindlichsten Prozess zu identifizieren. Außerdem werden Real- und Imaginärteil der Impedanz analysiert, um zu untersuchen, welcher Beitrag sensibler auf LM reagiert. Die ersten und zweiten Ableitungen des Widerstands R und des Blindwiderstands X werden

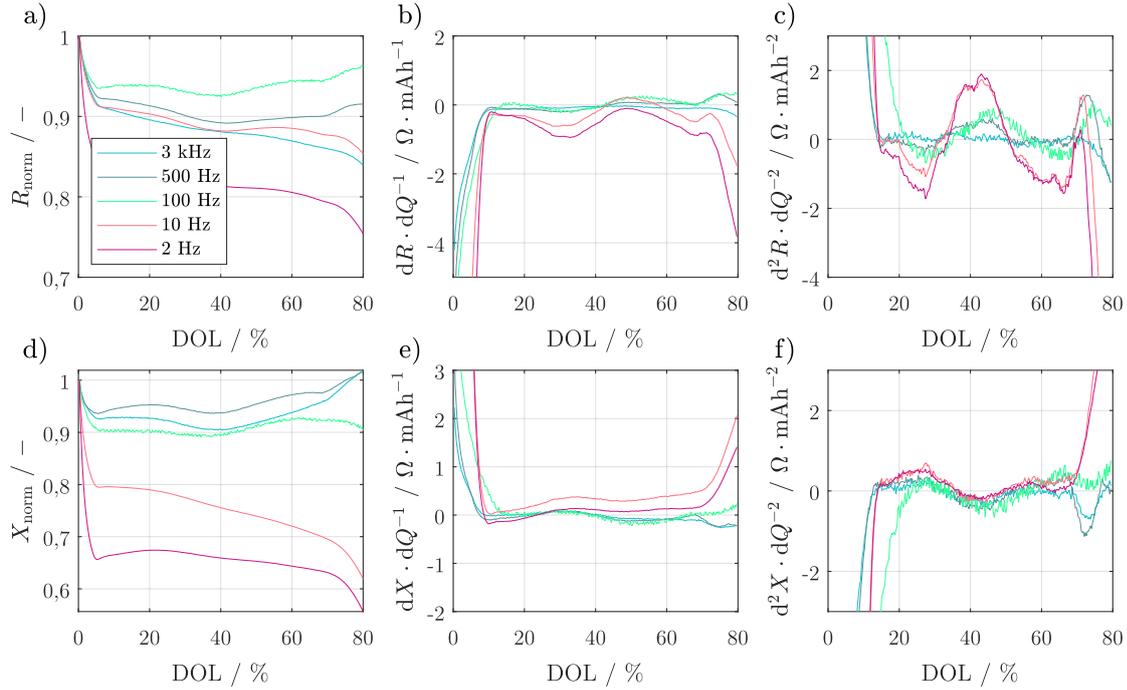


Abbildung 6.4: Sensitivitätsanalyse der Frequenzanregung für die Detektion von LM. Normierter Widerstand in a), erste und zweite Ableitung des Widerstandes in b) und c). Normierte Reaktanz in d), erste und zweite Ableitung der Reaktanz in e) und f). Experimentelle Durchführung bei 5 °C (modifiziert aus [134]).

analysiert, um das Signal einer Impedanzänderung zu verstärken. Für die Sensitivitätsanalyse wird die 0,5C-Ladephase gewählt, weil das Potentialverhalten in Abbildung 6.3 b) andeutet, dass LM induziert wurde, aber der Impedanzverlauf in Abbildung 6.3 c) keinen signifikanten Abfall zeigt.

Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Der Verlauf des realen und normierten Widerstands R_{norm} während des Ladevorgangs und bei variierender Frequenzanregung ist in Abbildung 6.4 a) abgebildet. Die Widerstände bei 2 Hz, 10 Hz und 3 kHz zeigen über den Großteil des Verlaufs eine negative Steigung. Beim DOL von ca. 73% kommt es zu einem deutlichen Abfall bei 2 Hz und 10 Hz. Da die plötzliche negative Steigung der Kurve auf LM hinweist [19; 20; 99], wird nun die Ableitung des Widerstandes in Abbildung 6.4 b) betrachtet. Für 2 Hz und 10 Hz ist ein signifikanter Abfall der Kurven bei ca. 70% zu erkennen. Im Vergleich zum normierten Widerstand ist die Anomalie bei einem um 3% geringeren DOL, und somit früher, erkennbar. In der zweiten Ableitung in Abbildung 6.4 c) wird die Anomalie für 2 Hz und 10 Hz noch weiter verstärkt. Für die anderen Frequenzen ist dieser Kurventrend ebenfalls zu erkennen, aber deutlich schwächer ausgeprägt. Die Hypothese, dass zuerst der Ladungsdurchtritt und danach die SEI betroffen sein sollte, kann nicht bestätigt werden. Mit Hilfe der zweiten Ableitung des Widerstandes könnte eine automatische Detektion realisiert werden, die LM identifiziert, sobald der gemessene und abgeleitete Wert unter einen definierten Toleranzwert fällt.

Ein vergleichbares Verhalten ergibt sich für die normierte Reaktanz X_{norm} , mit dem Unterschied, dass der Verlauf der ersten und zweiten Ableitung gespiegelt ist. Der deutliche Anstieg der Kurve in Abbildung 6.4 f) kann als zusätzlicher Indikator für den Beginn von LM gewertet werden. Da sich sowohl der Verlauf der SEI-Impedanz bei 10 Hz als auch der Verlauf der Impedanz des Ladungsdurchtritts bei 2 Hz zur Detektion eignen, wird mit 10 Hz fortgefahren, da für höhere Frequenzen die erforderliche Zeitinvarianz des Systems eher gegeben ist.

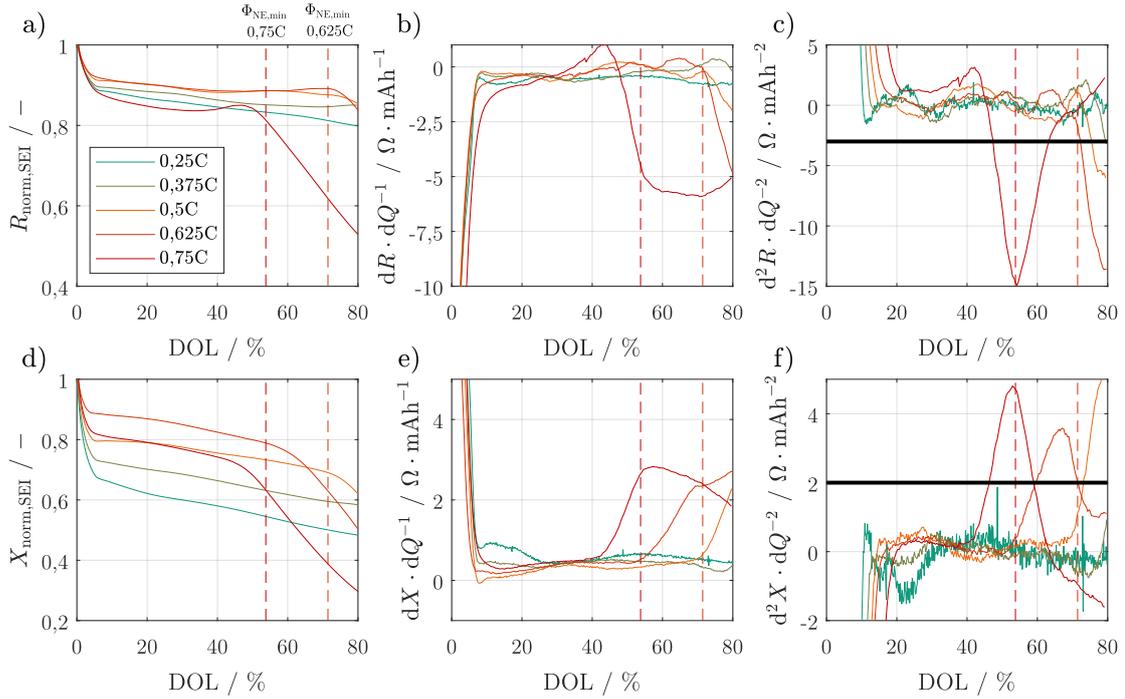


Abbildung 6.5: Impedanzanalyse während des Ladevorgangs für die sensitivste Frequenz. Normierter Widerstand in a), erste und zweite Ableitung des Widerstandes in b) und c). Normierte Reaktanz in d), erste und zweite Ableitung der Reaktanz in e) und f). R und X sind von der Impedanz der SEI abgeleitet. Der Punkt des minimalen Potentials ist durch gestrichelte vertikale Linien hervorgehoben. Toleranzwert der zweiten Ableitung für die Detektion von LM als durchgezogene, schwarze, horizontale Linie in c) und f). Experimentelle Durchführung bei 5 °C (modifiziert aus [134]).

Abbildung 6.5 zeigt die umfassende Impedanzanalyse der SEI für alle durchgeführten C-Raten. Alle dargestellten, abgeleiteten Größen von R und X beziehen sich auf die Impedanz der SEI. In Abbildung 6.5 c) wird ersichtlich, dass mit Ausnahme von 0,25C jede Kurve einen deutlichen Abfall aufweist. Wenn der Toleranzwert auf $-3 \Omega/\text{mAh}^2$ festgelegt wird, detektiert die Methode LM für die Ladephasen mit $I \geq 0,375\text{C}$. Zwei Beobachtungen aus Abbildung 6.3 a) und b) weisen darauf hin, dass LM sogar bei 0,375C induziert wird: i) Das Potential während der Lithierung unterschreitet 0 V geg. Li/Li⁺. ii) Die Potentialkurve während der Relaxation zeigt eine geringe Abweichung vom exponentiellen Verhalten.

Somit wird angenommen, dass die Abnahme der zweiten Ableitung von R in Abbildung 6.5 c) den Beginn von LM detektiert. Je höher die C-Rate, desto früher wird der Toleranzwert unterschritten. In den Fällen 0,625C und 0,75C geschieht dies sogar bevor der Potentialverlauf das Minimum erreicht. Wenn das Minimum des Potentials tatsächlich mit dem Beginn der Dendritenbildung gemäß Chen et al. [74] kausal zusammenhängt, würde die Impedanzanomalie detektieren, bevor Dendriten sichtbar werden. Möglicherweise wird LM erst ab einer relativ großen Menge sichtbar, bei der die Dendriten über die SEI hinausgewachsen sind und deren Impedanz bereits vollständig kurzgeschlossen haben. In Anlehnung an das aufgestellte Modell in Abbildung 6.2 sollte die Impedanz schon vorher absinken. Für die zweite Ableitung der Reaktanz, dargestellt in Abbildung 6.5 f), zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Wird der Toleranzwert auf $2 \Omega\text{mAh}^2$ festgelegt, werden die Fälle mit $I \geq 0,5\text{C}$ als kritisch identifiziert. Im Gegensatz zum ersten Kriterium, das die zweite Ableitung des Widerstands berücksichtigt, wird der Fall von 0,375C als unkritisch bewertet. Es ist ein Anstieg gegen Ende des Ladevor-

gangs erkennbar, der Toleranzwert wird jedoch nicht überschritten. Für die Fälle mit $I \geq 0,5C$ wird der Toleranzwert jedoch deutlich früher erreicht. Der Zeitpunkt der Detektion hängt entscheidend von der Wahl der Toleranzwerte ab, sodass hier noch Optimierungspotential besteht. Die zweite Halbzelle zeigt vergleichbare Ergebnisse, welche im Anhang in den Abbildungen B.2 bis B.4 eingesehen werden können.

6.4.2 Impedanzverhalten der Vollzelle

Im nächsten Schritt wird ein vergleichbares Experiment mit kommerziellen Vollzellen durchgeführt. Zwei Zellen werden mit unterschiedlichen C-Raten bei 5°C von 0 % bis 80 % geladen und dann für 60 min relaxiert. Während des Ladens und der Relaxation werden Klemmenspannung, Temperatur und Impedanz bei den in Unterabschnitt 4.3.2 ermittelten charakteristischen Anregungsfrequenzen gemessen.

Die Klemmenspannung während des Ladevorgangs ist in Abbildung 6.6 a) dargestellt. Daraus geht hervor, dass die vom Zellhersteller empfohlene Ladeschlussspannung U_{LS} bereits bei 2C überschritten wird und somit das Risiko für Alterungsmechanismen steigt. Die Temperatur, gemessen an der Oberfläche der zylindrischen Zelle, steigt während des Ladevorgangs monoton an wie Abbildung 6.6 b) zu entnehmen ist. Der Anstieg ist zu Beginn der Ladephase am stärksten ausgeprägt, was zu einem starken Abfall der Impedanz führt, deren Verlauf in Abbildung 6.6 c) gezeigt ist. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Impedanzmessungen zu Beginn nicht robust sind, da die EIS der ersten 10 % SOC keine validen Ergebnisse gemäß dem linearen Kramers-Kronig-Test liefert (siehe Abbildung B.1 im Anhang). Nach dem anfänglich deutlichen Abfall der Impedanz bei allen C-Raten, verringert sich die negative Steigung im mittleren Bereich der Ladephase. Bei 2,5C und 3C ist gegen Ende der Ladephase ein weiterer signifikanter Impedanzabfall zu beobachten und stimmt mit den Ergebnissen der Halbzelle aus dieser Studie und den Ergebnissen an Vollzellen aus der Literatur überein [19; 20; 99]. Die Temperatur ist vermutlich nicht der Grund für den Impedanzabfall am Ende des Ladevorgangs, da sie sich gemäß Abbildung 6.6 b) in dieser Phase nicht wesentlich ändert. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass der Impedanzabfall bei ca. 68 % für 3C und 75 % für 2,5C die Folge der LM ist.

Analog zur Auswertung der Halbzelle wird auch für die Vollzelle eine umfassende Impedanzanalyse während des Ladevorgangs durchgeführt. Um die Ergebnisse übersichtlich zu halten, sind in Abbildung 6.6 d) und e) nur die erste und zweite Ableitung des Widerstandes und in Abbildung 6.6 f) die zweite Ableitung der Reaktanz dargestellt. Das qualitative Impedanzverhalten aller dargestellten Größen entspricht in guter Näherung dem der Halbzelle. Die erste Ableitung von R in Abbildung 6.6 d) zeigt ein deutliches Absinken für 2,5C und 3C. Für die automatische Detektion könnte ein Toleranzwert von $-0,01 \Omega/\text{Ah}$ verwendet werden. Allerdings müssten die Werte der anfänglichen 30 % SOC ignoriert werden, um eine falsch positive Detektion zu vermeiden. In diesem Fall wird LM für 3C bei einem SOC von 73 % und für 2,5C bei 79 % identifiziert. Für die zweite Ableitung des Widerstandes wird ein Toleranzwert von $-0,05 \Omega/\text{Ah}^2$ für die Detektion festgelegt. Mit diesem Kriterium wird LM für 3C bei einem SOC von 71 % und für 2,5C bei 76 % erkannt, was 2 % und 3 % früher ist als mit dem Kriterium der ersten Ableitung.

Für die zweite Ableitung der Reaktanz wird ein Toleranzwert von $0,025 \Omega/\text{Ah}^2$ festgelegt. Die Detektionsfähigkeit ist vergleichbar mit dem Kriterium auf Basis des Widerstandes, wie in Abbildung 6.6 f) ersichtlich ist. Beide Kriterien funktionieren auch für die zweite verwendete Zelle, wie im Anhang in Abbildung B.5 eingesehen werden kann.

Den Abbildungen 6.6 d) bis f) kann entnommen werden, dass die Impedanzanomalie und die Über-

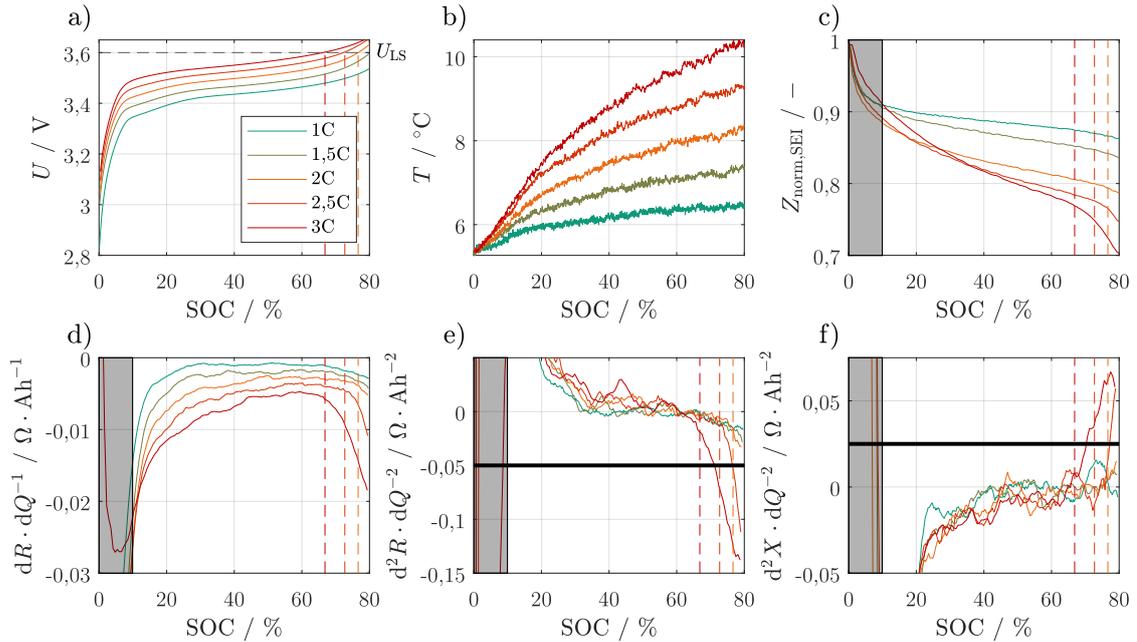


Abbildung 6.6: Analyse der Polarisierungseffekte während der Schnellladung der Vollzelle. Klemmenspannung in a), Zelloberflächentemperatur in b), normierte Impedanz in c), erste und zweite Ableitung des Widerstandes der SEI in d) und e) und zweite Ableitung der Reaktanz der SEI in f). Toleranzwert der zweiten Ableitung für die Detektion von LM als durchgezogene, horizontale Linie in e) und f). Im ausgegrauten Bereich sind die Ergebnisse gemäß linearem Kramers-Kronig Test nicht robust. Der Ladezustand, an dem die Ladeschlussspannung überschritten wurde, ist durch gestrichelte, vertikale Linien markiert. Experimentelle Durchführung bei 5 °C (modifiziert aus [134]).

schreitung der Ladeschlussspannung näherungsweise gleichzeitig auftreten. Davon ausgehend, dass die Detektionsmethode sensitiv und zuverlässig funktioniert, zeigt diese Übereinstimmung, dass der Zellhersteller die Spannungsgrenzen so gewählt hat, sodass innerhalb der Grenzen kein LM induziert wird. Allerdings reduzieren Zelldegradation oder niedrige Temperaturen die Spannungsgrenzen, bei denen LM auftritt [8; 148], sodass neben der Spannungseinhaltung andere Methoden für eine sichere und alterungsminimale Batterieladung relevant sind.

Die DVA während der Relaxation, dargestellt in Abbildung 6.7 a), zeigt nur für 3C eine für LM charakteristische Abweichung vom exponentiellen Verhalten. Die Spannungsmessung erfolgte allerdings mit dem Impedanzspektroskop, dessen geringere Messgenauigkeit und Abtastrate die Sensitivität beeinflussen könnte. Daher kann der Detektionsalgorithmus aus Unterabschnitt 5.3.4 nicht angewendet werden, da die Toleranzwerte unter gegebenen Bedingungen zunächst bestimmt werden müssten. Trotzdem wurde der Modellfehler ρ für jeden Verlauf bestimmt und 3C als kritisch identifiziert. Hier beträgt ρ $8,2 \cdot 10^{-6}$ V/h, während der Mittelwert der restlichen Zyklen bei $2,65 \cdot 10^{-6}$ V/h liegt.

Die Ergebnisse der impedanzbasierten Detektionsmethode sind in Abbildung 6.7 b) dargestellt. Hier wird die Methode auf Grundlage der relaxierenden Impedanz der SEI verwendet, um die Ergebnisse der Relaxation mit denen der Ladephase besser vergleichen zu können. Im Gegensatz zur DVA wird mit der Impedanzrelaxationsmethode eine höhere Sensitivität erzielt. Der Algorithmus erkennt „definitiv LM“ für 3C und „wahrscheinlich LM“ für 2C und 2,5C. Da die introspektive Methode bereits für 2,5C einen kritischen Fall identifiziert, scheint die Sensitivität sogar höher zu sein als die der retrospektiven Impedanzmethode. Dies ist insofern bemerkenswert, da die retrospektive Methode alle Fälle mit $Q_{\text{irr}} >$

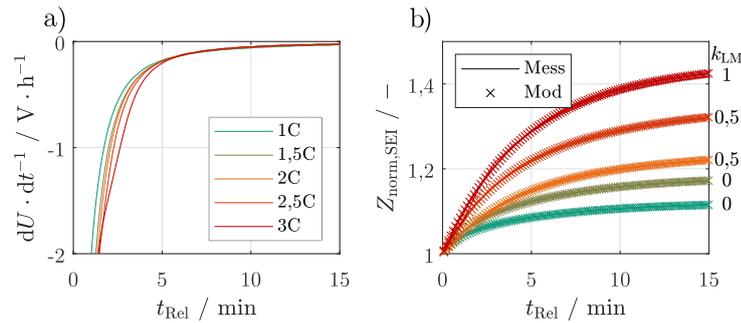


Abbildung 6.7: Retrospektive Detektion von LM nach Ladephase variabler C-Rate mittels DVA in a) und Impedanzrelaxationsmethode in b). Experimentelle Durchführung bei 5 °C (modifiziert aus [134]).

0 mA h zuverlässig als „definitiv LM“ einstuft und möglicherweise sensitiver als das *Coulomb-Counting* reagiert.

Für 2C ist es unklar, ob nach dem Überschreiten der Ladeschlussspannung tatsächlich LM aufgetreten ist, da weder die retrospektive noch die introspektive Detektion signifikante Hinweise liefern. Unter Berücksichtigung der in Unterabschnitt 5.4.3 demonstrierten Sensitivität der retrospektiven Methode muss der Anteil der irreversiblen LM für 2C und 2,5C relativ gering sein. Da die Impedanz der SEI bei einer relativ hohen Frequenz gemessen werden kann, kann eine hohe Abtastrate realisiert werden. Dies führt zu einer schnelleren Detektion von Anomalien und verbessert aufgrund der erheblich größeren Anzahl von Datenpunkten die Signalverarbeitung der Messdaten zur ersten und zweiten Ableitung. Aufgrund der begrenzten Messgenauigkeit wurde zunächst ein relativ hoher Toleranzwert festgelegt, um die Wahrscheinlichkeit von falsch positiven Detektionsergebnissen aufgrund von Rauschen zu minimieren. Daher ist eine Reduktion der Messgenauigkeit nicht ratsam, weil dadurch die Toleranzwerte weiter erhöht werden müssten, was wiederum die Schnelligkeit der Methode verringern würde.

Die Ergebnisse zeigen, dass sogar bei 5 °C mit 3C bis 68 % geladen werden kann, bis erste Anzeichen auf LM sichtbar werden. Das entspricht einer Ladedauer von 13,6 min bis 68 %. Damit ist das Ziel, 80 % in 15 min zu laden, nicht mehr weit entfernt und bei höheren Temperaturen bereits jetzt möglich.

6.4.3 Zusammenfassende Bewertung

In diesem Kapitel wurde auf Grundlage der Impedanz eine sensitive, zuverlässige und automatisierbare introspektive Detektionsmethode entwickelt. Zunächst konnte an graphitischen Halbzellen gezeigt werden, dass die Lithiierung mit hohen Strömen bei erhöhten DOLs zu einem schnellen Abfallen der Impedanz führt. Die Impedanzanomalie korreliert mit einem Minimum im Potentialverlauf der Graphit-Anode, welches deutlich unterhalb von 0 V geg. Li/Li⁺ liegt. In einer anderen Studie konnte wiederum gezeigt werden, dass dieses Minimum im Potential in einem kausalen Zusammenhang mit der sichtbaren Dendritenbildung steht [74]. Deswegen liegt die Vermutung nahe, dass die abfallende Impedanz LM detektiert.

Mittels Sensitivitätsanalyse konnte gezeigt werden, dass die Impedanz der SEI und des Ladungsdurchtritts am stärksten auf LM reagieren. Bei der SEI ist wahrscheinlich ein sukzessives Kurzschließen der Impedanz aufgrund der anwachsenden Dendriten die Ursache für die Anomalie. Beim Ladungsdurchtritt liegt es vermutlich daran, dass der Widerstand bei der LM-Reaktion geringer als bei der Interkalation ist. Für die technische Umsetzung ist die Messung der SEI-Impedanz besser geeignet, da

sie bei höheren Frequenzen angeregt wird und die Bedingungen einer validen EIS-Messung einfacher einzuhalten sind. Die zweifachen Ableitungen des Real- und Imaginärteils der Impedanz verstärken die Anomalie und ermöglichen eine automatisierbare Detektion. Bei den Halbzell-Experimenten wird mittels der entwickelten Methode LM detektiert, bevor das Minimum im Potentialverlauf zu beobachten ist. Dies gibt Grund zur Annahme, dass LM detektiert wird, bevor sichtbare Dendriten entstehen. Sollte LM also vor dem Durchdringen der SEI detektierbar sein, könnte mit dieser Methode eine Schnellladeregulierung entwickelt werden, die irreversiblen Kapazitätsverlust gemäß der Theorie in Abschnitt 3.1 vollständig verhindert.

In einem weiterführenden Experiment wurde die gleiche Methode bei kommerziellen Vollzellen angewandt. Es können vergleichbare Anomalien beobachtet werden, die kurz nach Überschreiten der Ladeschlussspannung sichtbar werden. Mittels zweiter Ableitung des Real- und Imaginärteils der Impedanz kann auch an Vollzellen LM automatisch detektiert werden. Da die Impedanz der SEI bei einer relativ hohen Frequenz gemessen wird, kann eine hohe Abtastrate realisiert werden. Dies führt zu einer schnellen Detektion von Anomalien und verbessert aufgrund der erheblich größeren Anzahl von Datenpunkten die Signalverarbeitung der Messdaten zur ersten und zweiten Ableitung. Zusätzlich zur introspektiven Methode wurden die retrospektiven Methoden angewandt. Es zeigt sich, dass die bereits beachtliche Sensitivität der retrospektiven Impedanzmethode von der Sensitivität der introspektiven Methode übertroffen wird. Die Ergebnisse zeigen, dass bei 5 °C mit 3C bis zu einem Ladezustand von 68 % geladen werden kann, ohne dass erste Anzeichen auf LM auftreten. Mit Hilfe der definierten Toleranzwerte funktioniert die Detektion kurz darauf bei 71 % SOC. Die durchschnittliche C-Rate für das Ziel in 15 min 80 % zu laden, beträgt 3,2C. Somit wäre eine Laderegulierung, basierend auf der introspektiven Detektion, nicht mehr allzu weit von dem erklärten Ziel entfernt und das bei eher ungünstigen Betriebstemperaturen von 5 °C.

Aufgrund der Tatsache, dass die zweite Ableitung der Impedanz für die Detektion verwendet wird, benötigt die Methode eine sehr gute Messgenauigkeit. Unter Laborbedingungen ist dies möglich. Problematisch wird es bei einer kommerziellen Anwendung, da präzise Sensoren mit hohen Kosten verbunden sind. Der nächste Schritt sollte also darin bestehen, die Signalverarbeitung zu optimieren, um die Anforderungen an die Messsysteme zu reduzieren.

7 Adaptive Schnellladeregung

Auf Grundlage der in Abschnitt 5.4 entwickelten Impedanzrelaxationsmethode zur retrospektiven Detektion von LM wird nun eine Laderegung entwickelt, die den Ladestrom in Abhängigkeit des Detektionsergebnisses adaptiv regelt. Die Detektionsmethode wird, implementiert in einer Regelung, in einem Langzeitexperiment getestet und damit validiert. Bisher wurde zur Bewertung der irreversiblen Effekte die *Coulomb-Counting*-Methode verwendet, deren Sensitivität gemäß der Ungenauigkeit der Strommessung Grenzen aufweist. Der tatsächliche Kapazitätsverlust über mehrere Zyklen ist für eine Abschätzung der irreversiblen Verluste wesentlich aussagekräftiger.

Die adaptive Laderegung wird anhand der Ladedauer und der Alterung mit der klassischen CC-CV-Strategie verglichen. Darüber hinaus werden die Minimalanforderungen an die Messtechnik hinsichtlich Detektionsdauer und Messgenauigkeit identifiziert. Ziel ist es, die Detektion zu beschleunigen und Kosten der Sensoren zu reduzieren. Außerdem soll die Methode nochmals weiterentwickelt werden, um die Sensitivität so weit zu erhöhen, dass LM im reversiblen und unkritischen Zustand gemäß Abbildung 3.2 a) detektiert wird.

7.1 Einführung in die Schnellladung von Lithium-Ionen-Batterien

Insbesondere bei BEV ist die Schnellladefähigkeit von besonderer Bedeutung, da die Ladedauer der Traktionsbatterie in direkter Konkurrenz zur Tankzeit des PKW mit Verbrennungsmotor steht. Während der Tankvorgang mit Diesel oder Benzin in weniger als 1 min abgeschlossen ist, dauert der Ladevorgang der LIB im besten Fall 18 min für den *Kia Soul EV 6 Standard Range 2WD*, und das auch nur bis zu einem Ladezustand von 80 % [4]. Hinzu kommt die verringerte Reichweite im Vergleich zum PKW mit Verbrennungsmotor, welche gemeinsam mit der mangelhaften Schnellladefähigkeit einen bedeutenden Aspekt gegen die Kaufentscheidung für ein Elektroauto darstellt [153]. Aus diesem Grund gibt es starke Bestrebungen in der Forschung und Entwicklung, die Ladedauer zu verkürzen und Schnellladung zu ermöglichen.

Dabei ist die Schnellladung eindeutig definiert. Für Waldmann et al. [21] ist die Bedingung einer Schnellladung, dass in weniger als 20 min ein SOC von 80 % erreicht ist, unabhängig vom SOC zu Beginn des Ladeverfahrens. Der SET-Plan der *European Technology and Innovation Platform* [157] setzt ein ähnliches Ziel für das Jahr 2030: in weniger als 20 min muss eine SOC-Änderung von +80 % erreicht werden. Das *U.S. Department of Energy* definiert die extreme Schnellladung, engl. *Extreme Fast Charge* (XFC), mit +80 % innerhalb von 15 min und setzt der Industrie das ambitionierte Ziel, die XFC bis 2028 umzusetzen [5]. Parallel zur Vorgabe der SOC-Änderung in einer definierten Zeitspanne setzt das *U.S. Department of Energy* das Ziel, in einer Minute das Energieäquivalent für eine Reichweite von mehr als 20 km zu laden.

Die Limitierung auf den End-SOC von 80 % wird oftmals gesetzt, da jenseits dieses Ladezustandes die Spannungsgrenzen nicht mehr eingehalten werden können, wenn mit hohen C-Raten geladen wird. Daher wird in Schnellladeprotokollen lediglich mit CC bis zur Ladeschlussspannung oder bis zu einem SOC von 80 % geladen, da der Ladestrom in der CV-Phase schnell abfällt und dementsprechend zu

gering wird. Eine beispielhafte Strom-Spannungs-Kurve ist in Abbildung 7.1 a) dargestellt. Gemäß Berliner et al. [158] ist das Ziel der Schnellladung, dass bei maximalem Ladestrom die Betriebsgrenzen von Strom, Spannung, Temperatur und Leistung nicht überschritten werden. Denn diese wurden primär festgelegt, um die Sicherheit und Zyklenstabilität der Batterie zu gewährleisten. Wird beispielsweise die Spannungsgrenze überschritten, steigt die Wahrscheinlichkeit für LM, wobei ein striktes Einhalten der Betriebsgrenzen den Degradationsmechanismus nicht zwangsläufig ausschließt [6; 8]. Kommt es aufgrund der hohen Ströme zu starker Joule'scher Wärme, steigt die Wahrscheinlichkeit einer Überhitzung des Systems. Dies führt unter anderem zur beschleunigten Bildung von Passivierungsschichten auf beiden Elektroden, der Zersetzung des Elektrolyten und Gasbildung sowie zum Schmelzen des Separators, was letztendlich zum thermischen Durchgehen der Zelle führt [153].

Es gibt verschiedene Ansätze, den genannten Herausforderungen zu begegnen. Ein wesentlicher Anteil der Forschung richtet sich auf die Weiterentwicklung von Elektrolyten und Aktivmaterialien. Ziel ist es, die Transportverluste zu reduzieren, indem die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten gesteigert wird [159; 160] oder Diffusionsprozesse optimiert werden, z.B. mittels Verkleinerung der Partikel [161]. Parallel dazu wird an einem optimierten thermischen Management geforscht. Keyser et al. [162] identifizieren die Steigerung des Ladewirkungsgrades, eine signifikante Leistungssteigerung des thermischen Management Systems und robustere Verbindungsleitungen der Zellen im Modul als wesentliche Maßnahmen, um der Überhitzung bei XFC entgegenzuwirken. Die Entwicklung von Ladestrategien zur Minimierung von Ladedauer und Alterung stellt den dritten wesentlichen Forschungsschwerpunkt dar. Dieser Ansatz wird im folgenden Abschnitt näher beleuchtet.

7.2 Ladestrategien

Die Herangehensweisen, mit denen Ladestrategien entwickelt werden, können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Heuristische Studien.
2. Ermittlung von Belastungsgrenzen mittels Experimentalzellen.
3. Modellbasierte Laderegelungen.
4. Detektionsbasierte Laderegelungen.

Bei heuristischen Studien werden verschiedene Ladestrategien in lang andauernden Alterungstests erprobt und die Zyklenstabilität sowie der gemittelte Ladestrom für jede Strategie ausgewertet [45; 50; 51; 83; 163–167]. Die Strategie mit dem besten Kompromiss aus Langlebigkeit und Ladedauer wird als Optimum identifiziert. Neben dem konventionellen CC-Ladeverfahren erprobten Li et al. [163] eine Strategie, bei der die Batterie mit Strompulsen gemäß Abbildung 7.1 b) geladen wird. Die Autoren können mit der Pulsladung eine geringere Alterung bei kürzeren Ladezeiten demonstrieren. Das Pulsladen verfolgt das Ziel, Li^+ -Konzentrationsgradienten auszugleichen und infolgedessen Konzentrationsüberspannungen im Elektrolyt zu reduzieren [45; 163; 165]. Chen et al. [165] überlagerten den Ladestrom mit einem Sinus und kamen zu vergleichbaren Ergebnissen. Notten et al. [164] entwickelten die *Booster* Ladestrategie, bei der zu Beginn des Ladeverfahrens gemäß Abbildung 7.1 c) mit einer CV-Phase oberhalb der Ladeschlussspannung gestartet und anschließend mit einer CCCV-Phase unter Einhaltung der Spannungsgrenzen fortgesetzt wird. Die Motivation dieser Methode ist, dass die initial hohe Spannung nicht zur Überladung der LIB führt und aufgrund des hohen Anodenpotentials bei geringen SOCs keine LM entstehen sollte. Die heuristische Studie kam zu dem Ergebnis, dass die *Booster* Strategie

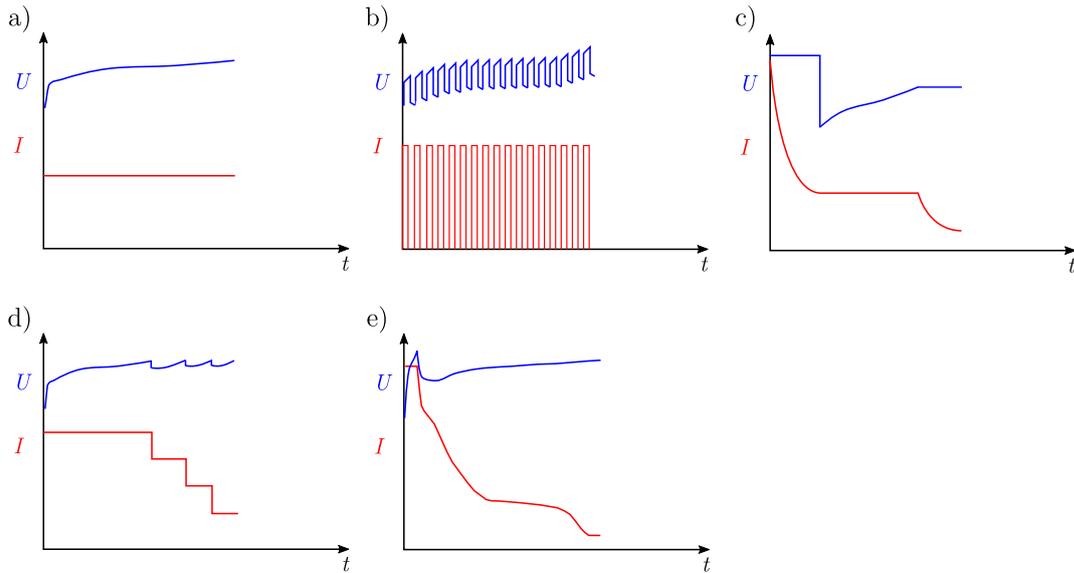


Abbildung 7.1: Übersicht bekannter Schnellladestrategien. CC-Ladestrategie in a), Pulsladen nach Li et al. [163] in b), Boosterladen nach Notten et al. [164] in c), Multi-Step-CC-Ladestrategie in d) und Modellbasierte Laderegung gemäß Schindler et al. [83] in e) (modifiziert aus [45]).

im Vergleich zum konventionellen CCCV-Ladeverfahren zu einer signifikant kürzeren Ladedauer und einer geringfügig beschleunigten Alterung führt.

Bei der Ermittlung von Belastungsgrenzen mittels Experimentalzellen wird eine Referenzelektrode in den Zellaufbau integriert, anhand der das Anodenpotential während des Betriebs gemessen werden kann. Damit kann festgestellt werden, welche Betriebsbedingungen zu einem kritischen Anodenpotential von unter 0 V geg. Li/Li⁺ führen. In zahlreichen Studien wurde mit Hilfe von 3-Elektroden-Experimentalzellen Schnellladevorgänge mit variierenden C-Raten, Temperaturen und Ladezuständen durchgeführt, um ein Kennfeld über kritische Ladebedingungen aufzustellen [69; 168–172]. In der Arbeit von Waldmann et al. [173] wurden die während der Ladevorgänge gemessenen Anodenpotentialverläufe dazu genutzt, eine Multistufen Konstantstrom, engl. *Multistage constant current* (MSCC), Ladestrategie zu entwickeln. Dabei wurde mit hohen Ladeströmen gestartet und an dem SOC, bei welchem das Anodenpotential unter 0 V geg. Li/Li⁺ gefallen ist, wurde mit einer CC-Phase mit verringerter C-Rate fortgefahren. Liu et al. [174] entwickelten ebenfalls eine MSCC-Ladestrategie mit mehreren CC-Phasen abnehmender Stromstärke, wie in Abbildung 7.1 d) gezeigt. Beide Gruppen [173; 174] demonstrierten für die MSCC-Ladestrategie eine deutlich höhere Lebensdauer, Liu et al. [174] sogar einen höheren, durchschnittlichen Ladestrom.

Die Modelle zur Realisierung modellbasierter Laderegungen lassen sich einteilen in solche, die messbare, externe Zustände oder nicht messbare, interne Zustände simulieren. Bei den Modellen, die messbare Zustände berechnen, liegt der Schwerpunkt auf der Temperatur und der Spannung. Hierbei werden thermisch-elektrisch gekoppelte Modelle entwickelt, meist auf Grundlage 0-dimensionaler Ersatzschaltbildmodelle [175–178], die das Batterieverhalten phänomenologisch wiedergeben können. Mit Hilfe dieser Modelle können Strategien entwickelt werden, welche die Einhaltung von Betriebsgrenzen sicherstellen sowie Ladedauer und Wirkungsgrad optimieren.

Die Modelle, die interne Zustände simulieren, zielen primär darauf ab, das für LM kritische Anodenpotential zu berechnen. Die Regelung maximiert den Ladestrom, ohne dass das Anodenpotential von 0 V geg. Li/Li⁺ unterschritten wird. Dementsprechend resultieren aus diesen Ansätzen Ladestrategien,

bei denen zunächst mit hoher Stromstärke gestartet wird, die sich mit fortschreitendem SOC verringert [83], wie in Abbildung 7.1 e) illustriert ist. Dabei kommen verschiedenste Modelle zum Einsatz, von reduzierten elektrochemischen Modellen [158; 179–181], über erweiterte Ersatzschaltbildmodelle [182; 183], bis hin zu Leitermodellen [184].

Da der Degradationsmechanismus der LM insbesondere bei hohen Ladeströmen hervorgerufen wird und somit den Ladestrom limitiert, arbeiten viele Gruppen an der zuverlässigen Detektion von LM. Ähnlich zu dem Ansatz mit Referenzelektrode können hiermit kritische Bedingungen identifiziert werden und dementsprechend der Ladestrom geregelt werden. Die naheliegendste Methode ist die Verwendung einer introspektiven Detektionsmethode, die während des Ladevorgangs LM detektiert und den Ladestrom online regelt. Zuverlässige und sensitive introspektive Methoden sind jedoch erstmals im Jahr 2020 von Koleti et al. [19] demonstriert worden und die erfolgreiche Integration dieser Methode in einer online-fähigen Laderegulation konnte noch nicht gezeigt werden. Spingler et al. [17] und Adam et al. [185] haben Kennfelder kritischer Ladebedingungen mittels Detektionsmethoden identifiziert und anhand dessen einen statischen, optimierten Stromverlauf abgeleitet. Koleti et al. [146] haben auf Grundlage der retrospektiven Detektion mittels DVA eine adaptive Laderegulation entwickelt, welche den Strom für den nächsten CC-Ladevorgang in Abhängigkeit des Detektionsergebnisses automatisch einstellt. Die Detektion mittels DVA scheint jedoch ungeeignet, da die Zellen trotzdem sehr schnell alterten und nach 50 Zyklen ca. 20 % Kapazität verloren haben. Dieser Ansatz der adaptiven Regelung auf Grundlage retrospektiver Detektionsmethoden wird auch in dieser Arbeit verfolgt, jedoch wird die in Abschnitt 5.4 beschriebene Impedanzrelaxation verwendet. Das angestrebte Funktionsprinzip der Regelung kann folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Wird LM eindeutig detektiert, wird der Ladestrom für den nächsten Zyklus reduziert.
- Können keine Anzeichen auf LM erkannt werden, wird der Ladestrom erhöht.
- Sind marginale Anzeichen erkennbar, bleibt der Ladestrom konstant.

7.3 Methodik und experimentelle Durchführung

Die Inhalte der Abschnitte 7.3 - 7.5 sind im Wesentlichen meiner Veröffentlichung [186] entnommen. In dieser Studie werden sechs Zellen bei -5 °C mit zwei verschiedenen Strategien betrieben. Zum einen werden zwei Zellen mit dem konventionellen CCCV-Verfahren zyklisiert, deren Betriebsstrategie als Flussdiagramm in Abbildung 7.2 a) dargestellt ist. Zum anderen werden vier Zellen mit einer neu entwickelten, detektionsbasierten Laderegulation zyklisiert, deren Betriebsstrategie in Abbildung 7.2 b) veranschaulicht ist. Zunächst werden die Zellen bei beiden Strategien mit $0,5C$ vollständig entladen. Anschließend werden die Versuchsobjekte für 60 min relaxiert, um eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten. Inhomogenitäten in der Temperaturverteilung haben Einfluss auf die Zellkinetik und würden somit die Bedingungen für LM verändern [21]. Darauf folgt die Schnellladephase auf 80 % SOC. Im Fall a) werden die Batterien mittels konventionellem CCCV-Verfahren geladen. Die CC-Phase erfolgt mit $1C$, bis die Ladeschlussspannung erreicht ist, daraufhin wird in der CV-Phase geladen, bis der Ladedurchsatz 80 % der verbliebenen Kapazität beträgt. Zum Schluss wird 30 min relaxiert, bevor die Zelle wieder entladen wird.

Im Fall b) werden die Batterien mit einem konstanten Strom von I_n geladen, wobei die vom Hersteller empfohlenen Spannungsgrenzen überschritten werden dürfen. Direkt nach der Ladephase wird die Impedanz mit einem Abtastintervall von 2s während einer 30-minütigen Relaxation gemessen und

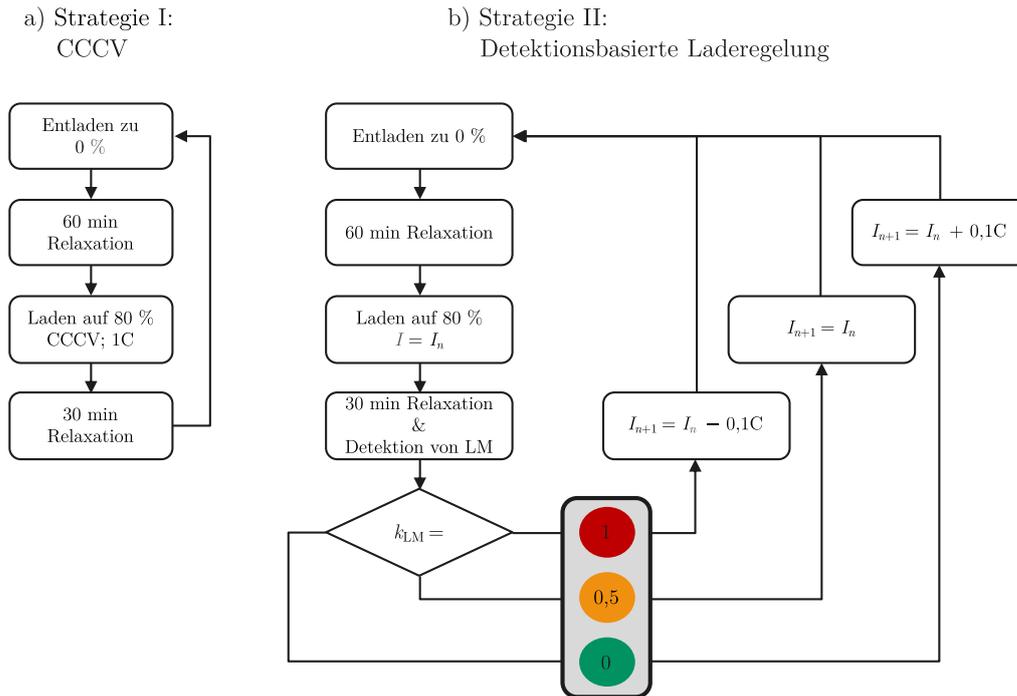


Abbildung 7.2: Flussdiagramm der angewandten Betriebsstrategien für das Langzeitexperiment. Die Strategie mit konventionellem CCCV-Ladeverfahren ist in a) dargestellt. Die neu entwickelte, detektionsbasierte Laderegelung ist in b) dargestellt (modifiziert aus [186]).

im Anschluss die Impedanzrelaxationsmethode angewandt. Das Ergebnis der Detektion beeinflusst den Ladestrom I_n der nächsten Schnellladephase. Wenn „definitiv LM“ ($k_{LM} = 1$) vorliegt, wird I_n um $0,1C$ verringert. Hat die Detektionsmethode „wahrscheinlich LM“ ($k_{LM} = 0,5$) festgestellt, was bedeutet, dass ein gewisses Maß an Unsicherheit besteht, bleibt der Ladestrom I_n unverändert. Für den Fall, dass „wahrscheinlich keine LM“ ($k_{LM} = 0$) detektiert wurde, erhöht sich I_n um $0,1C$. Diese adaptive Laderegelung zwingt den Ladestrom in leicht kritische Bereiche, nach denen geringfügige Anzeichen auf LM im Impedanzrelaxationsverhalten beobachtet werden können.

Mit beiden Betriebsstrategien werden die Zellen 250 Zyklen ge- und entladen, was bei 80 %-iger Ladung einem Äquivalent von 200 Vollzyklen entspricht.

Alterungsanalyse

Nach jeweils 50 Zyklen wird das Langzeitexperiment für eine Referenz-Alterungsdiagnose unterbrochen, die eine Kapazitäts- und Impedanzmessung bei 25°C umfasst. Zum einen soll die thermodynamische und kinetische Zellalterung über die Dauer des Experiments untersucht werden, zum anderen orientieren sich die applizierten C-Raten der Schnellladephasen an der zuletzt gemessenen Kapazität C_{mess} . Vor und nach dem gesamten Langzeit-Experiment wird eine differentielle Spannungsanalyse durchgeführt, um Informationen über die Degradationsmodi LLI, LAM_{NE} und LAM_{PE} zu erhalten.

7.4 Ergebnisse und Diskussion

Die vorgestellten Ladestrategien werden zunächst auf vier Zellen angewandt, zwei Zellen werden mit CCCV-Verfahren und zwei Zellen mit der detektionsbasierten Strategie geladen. Für beide Strategien sind im Anhang in Abbildung B.6 und B.7 beispielhafte Ladekurven für den jeweils ersten Zyklus und die ersten 25 Zyklen dargestellt. Für Strategie II wird die Temperatur am Zellgehäuse gemessen, was im Anhang in Abbildung B.7 e) und f) gezeigt wird. Da die temperaturabhängige Impedanzrelaxation in der zugrunde liegenden Modellfunktion (5.31) berücksichtigt wird, haben die Temperatureffekte keinen negativen Einfluss auf die Detektionsmethode. Nach dem ersten Durchlauf mit Strategie II wird der Detektionsalgorithmus optimiert und ein zusätzliches Experiment mit zwei weiteren Zellen gestartet. Für alle verwendeten Ladestrategien werden die durchschnittlichen Laderaten in Zusammenhang mit der einhergehenden Degradation ausgewertet und diskutiert. Anschließend wird die thermodynamische Alterung nach der gesamten Langzeitstudie mittels DVA analysiert, um Informationen über die Degradationsmodi zu gewinnen.

7.4.1 Laderegulung

In Abbildung 7.3 a) sind alle durchgeführten C-Raten für das gesamte Experiment dargestellt, beispielhaft für Zelle 3. Ausgehend von einer initialen C-Rate von 0,8C ist zu Beginn ein kontinuierlicher Anstieg des Ladestroms zu beobachten, weil der Detektionsalgorithmus in den ersten Zyklen zuverlässig „wahrscheinlich keine LM“ ($k_{LM} = 0$) erkennt. Nach 13 Zyklen pendelt sich die C-Rate bei 1,4C ein, da der Algorithmus wiederholt „wahrscheinlich LM“ detektiert. Ab Zyklus 32 steigt der Strom wieder an und pendelt sich bei 1,7C und 1,6C ein. Der Grund für den Anstieg der C-Rate könnte die Verringerung der Impedanz sein, die nach den ersten 50 Zyklen in Abbildung 7.4 a) zu beobachten ist. Die EIS nach 50 Zyklen zeigt einen kleineren gestauchten Halbkreis, der auf eine verringerte Polarisation durch SEI oder Ladungsdurchtritt hinweist. Da sich der niederfrequente Teil des Halbkreises verändert hat, wird angenommen, dass sich der anodische Ladungsdurchtrittswiderstand verringert hat. Dieser weist im Vergleich zur SEI die niedrigere charakteristische Anregungsfrequenz auf (siehe Unterabschnitt 4.3.2). Der anodische Ladungsdurchtrittswiderstand beeinflusst LM entscheidend, weil anodische Überspannungen bei Stromfluss ansteigen und gemäß Gleichung (3.5) bzw. Abbildung 3.1 das Anodenpotential unter 0 V geg. Li/Li⁺ drücken. Der Grund für den anfänglichen Impedanzabfall ist unklar. Es wird vermutet, dass die ersten 30 Zyklen zu einer Aktivierung zunächst inaktiver anodischer Elektrodenbereiche führen, und sich somit die aktive Elektrodenoberfläche A vergrößert. Gemäß Butler-Volmer-Gleichung (2.15) erhöht sich der Strom des Ladungsdurchtritts proportional zu A , wodurch sich der Widerstand entscheidend reduziert. Daraus resultieren geringere Überspannungen an der Anode, wodurch mit höheren C-Raten geladen werden kann, ohne dass das kritische Anodenpotential unterschritten wird.

Nach den ersten 100 Zyklen regelt die Strategie II den Ladestrom leicht herunter auf durchschnittlich ca. 1,6C. Von Zyklus 50 bis 100 bleibt die Impedanz näherungsweise konstant, wie Abbildung 7.4 a) und b) zeigen, und ist somit wahrscheinlich nicht die Ursache für die Stromreduktion.

In Abbildung 7.3 a) ist ersichtlich, dass die C-Rate zwischen Zyklus 100 und 200 hin und wieder auf 1,7C ansteigt oder auf 1,5C abfällt. Die Ursache für dieses volatile Verhalten ist, dass der Ladestrom im Bereich mit $k_{LM} = 0,5$ geregelt wird, was nur in einem relativ geringen ρ -Fenster diagnostiziert wird, wie Abbildung 5.18 b) und Gleichung (5.38) zeigen. Dies macht ein gelegentliches Überschreiten des Modellfehlers ρ von $\Psi_{6\sigma}$ und Unterschreiten von $\Psi_{3\sigma}$ aufgrund von Messungenauigkeiten wahrscheinlich.

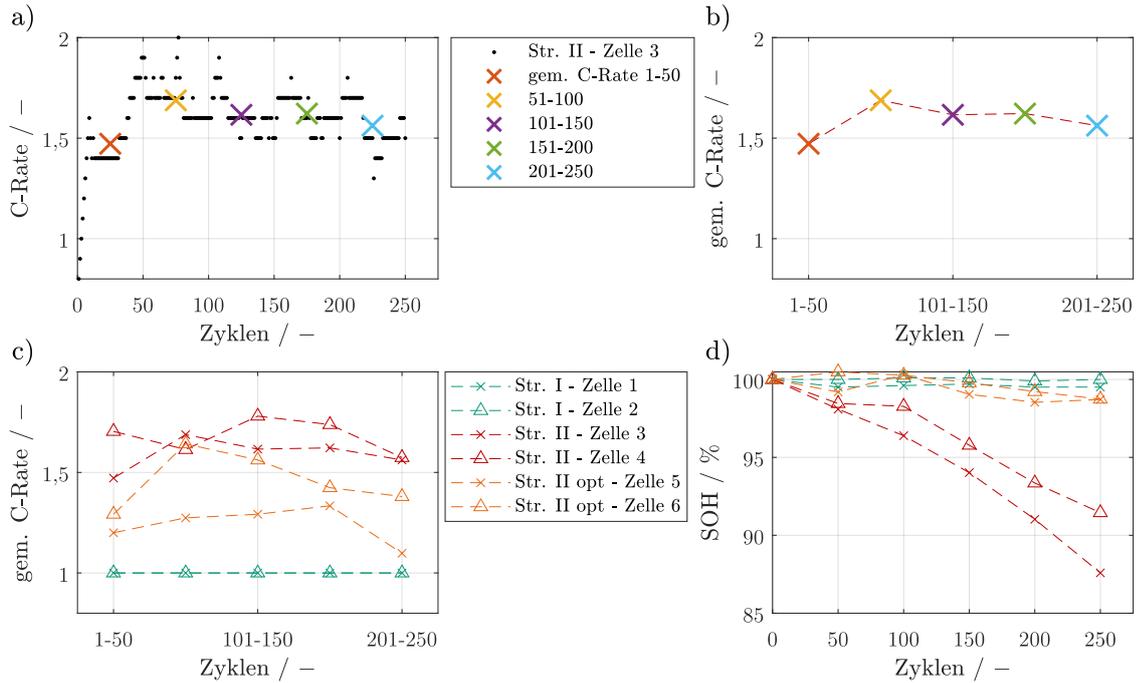


Abbildung 7.3: Ergebnisse der detektionsbasierten Laderegung der exemplarischen Zelle 3 in a) und b). Alle C-Raten in a) und die über 50 Zyklen gemittelten C-Raten in b). Die gemittelten C-Raten aller Zellen in c) und der Verlauf des Alterungszustands aller Zellen in d) (modifiziert aus [186]).

Darüber hinaus wird vermutet, dass trotz identischer C-Rate leicht unterschiedliche elektrochemische Bedingungen herrschen. Beispielsweise führen marginale Temperaturvariationen zu mehr oder weniger LM [8; 46; 69]. Nach 200 Zyklen sinkt der Ladestrom auf durchschnittlich 1,5C. Der Grund könnte der Anstieg der Impedanz sein, der im Nyquist-Diagramm in Abbildung 7.4 d) festgestellt werden kann. Um einen besseren Überblick über die Funktionsfähigkeit der Laderegung über das gesamte Langzeitexperiment zu gewinnen, werden die gemittelten Laderaten für jeweils 50 Zyklen berechnet und als farbliche Kreuze in Abbildung 7.3 a) und b) aufgetragen. Diese Darstellung vereinfacht den Vergleich aller Strategien und Zellen in Abbildung 7.3 c). Die gemittelte C-Rate für das CCCV-Ladeverfahren (Str. I) beträgt näherungsweise 1C, weil in der CC-Phase mit 1C geladen wird und die CV-Phase vernachlässigbar kurz ist. Bei der detektionsbasierten Laderegung (Str. II) wird mit wesentlich höheren C-Raten geladen, jedoch geht das gemäß Abbildung 7.3 d) mit einer deutlich beschleunigten Alterung einher. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse mit gemittelten C-Raten und der Alterung durch Kapazitätsverlust ist in Tabelle 7.1 gegeben.

Bei Strategie II rechtfertigt die höhere Laderate die deutlich stärkere Alterung nicht. Daher wird die detektionsbasierte Laderegung auf Grundlage der gewonnenen Messergebnisse optimiert. Zum einen wird das Skript der eigens programmierten Impedanzmessung weiterentwickelt, wodurch die Zeitpunkte der Messwerte präziser erfasst werden können. Zum anderen werden die Toleranzwerte $\Psi_{3\sigma}$ und $\Psi_{6\sigma}$ des Algorithmus auf Grundlage der Daten des ersten Durchlaufs neu berechnet. Die neu berechneten Toleranzwerte liegen mit $6,9 \cdot 10^{-4}$ für $\Psi_{3\sigma}$ und $8,4 \cdot 10^{-4}$ für $\Psi_{6\sigma}$ deutlich niedriger als die vorherigen Toleranzwerte. Dadurch wird der Detektionsalgorithmus strenger und detektiert LM bereits bei geringeren Modellfehlern ρ . Im Allgemeinen führt die optimierte Laderegung (Str. II opt) im Vergleich zur detektionsbasierten Laderegung mit initialen Toleranzwerten (Str. II), i) zu leicht verringerten C-Raten ($-17,5\%$), wie in Abbildung 7.3 c) dargestellt ist, und ii) zu deutlich geringerer

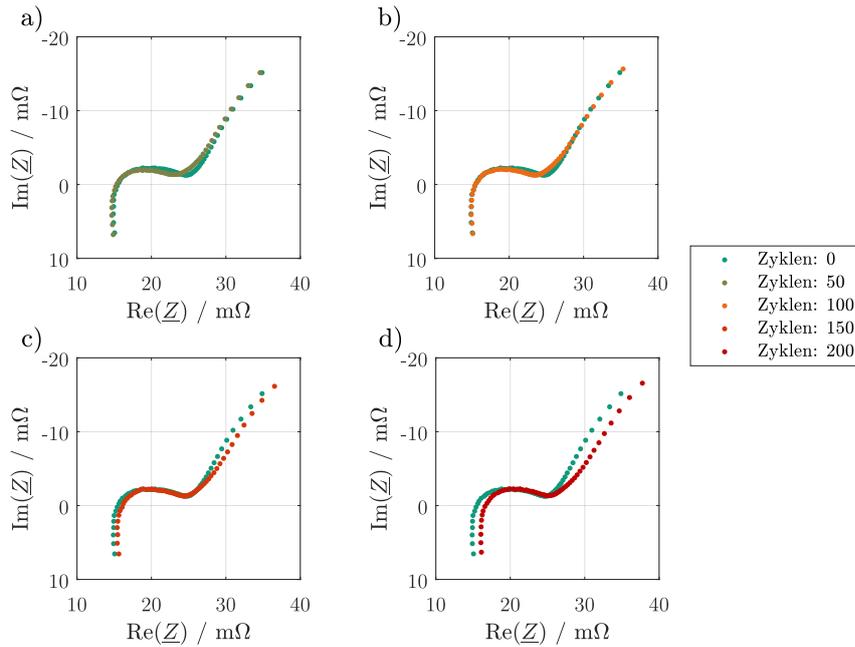


Abbildung 7.4: Entwicklung der Impedanz von Zelle 3 über den Verlauf der Langzeitstudie. Die EIS wurde im Rahmen der regelmäßigen Alterungsdiagnose bei 25 °C und im Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 10 kHz aufgenommen. Die EIS nach 0 und 50 Zyklen ist in a), nach 0 und 100 Zyklen in b), nach 0 und 150 Zyklen in c) und nach 0 und 200 Zyklen in d) dargestellt (modifiziert aus [186]).

Tabelle 7.1: Ergebnisse der Langzeitstudie mit gemittelten C-Raten, der gemittelten Spannung am Ende der Ladephase U_{\max} und dem Kapazitätsverlust ΔSOH

Zelle	Strategie	gem. C-Rate	gem. U_{\max}	ΔSOH
1	I - CCCV	1	3,6 V	0,49 %
2	I - CCCV	1	3,6 V	0,00 %
3	II - Detektionsbasiert	1,59	3,74 V	12,41 %
4	II - Detektionsbasiert	1,68	3,77 V	8,55 %
5	II - Detektionsbasiert optimiert	1,24	3,68 V	1,29 %
6	II - Detektionsbasiert optimiert	1,46	3,72 V	1,26 %

Alterung (−87,8 %), ersichtlich in Abbildung 7.3 d). Der Verlauf der C-Rate für Zelle 5 und 6 offenbart einen deutlichen Unterschied beider Zellen trotz identischer Betriebsstrategie. Die Ursache ist die unterschiedliche Impedanz, ein Vergleich der EIS ist im Anhang in Abbildung B.8 gegeben. Neben der gemittelten C-Rate und dem Kapazitätsverlust ist ebenfalls die gemittelte Spannung am Ende der Ladephase U_{\max} in Tabelle 7.1 gegeben. Dies ist der Mittelwert aller am Ende der Ladephasen gemessenen Spannungswerte über die Gesamtheit der 250 Zyklen. Beim Vergleich von U_{\max} der Zellen 3 und 4 (Str. II) und der Zellen 5 und 6 (Str. II opt) wird deutlich, dass höhere Spannungen allein nicht zu verstärkter Alterung führen. In beiden Fällen haben die Zellen mit der jeweils höheren gemittelten Maximalspannung weniger Kapazität verloren. Entscheidender als die Zellspannung ist die nicht messbare Überspannung der Anode, welche dazu führt, dass das Anodenpotential in den kritischen Bereich von unter 0 V geg. Li/Li⁺ fällt.

Um die Funktionsfähigkeit des Algorithmus näher zu beleuchten, wird ausgewertet, wie oft welches Detektionsergebnis geliefert wird. Für die optimierte Strategie II kommt in 9 % der Fälle das Ergebnis

„wahrscheinlich keine LM“ ($k_{LM} = 0$), in 83,4% der Fälle „wahrscheinlich LM“ ($k_{LM} = 0,5$) und in 7,6% der Fälle „definitiv LM“ ($k_{LM} = 1$). Da auch bei ($k_{LM} = 0,5$) marginale Anomalien im Impedanzverhalten wahrnehmbar sind, werden die Zellen somit überwiegend mit Stromraten geladen, die zu minimaler LM führen. Es kann bei den Bedingungen mit hohen C-Raten bei -5°C angenommen werden, dass LM der primäre Alterungsmechanismus ist. Diese Annahme und die Verteilung der Detektionsergebnisse lässt eine Abschätzung über die Menge des irreversibel abgeschiedenen Lithiums zu, die benötigt wird, damit LM detektiert wird. Bei den Zellen 5 und 6 wird nach 250 Schnellladephase bei -5°C ein gemittelter Kapazitätsverlust ΔC von lediglich 14 mA h (1,27% der Nennkapazität C_N) gemessen. Auf Grundlage dieser Werte wird der gemittelte Kapazitätsverlust pro Zyklus berechnet

$$\frac{\Delta C}{n_{\text{Zyklen}}} = 0,056 \text{ mAh/Zyklus}, \quad (7.1)$$

was den Preis für eine zuverlässige Detektion von LM darstellt. Dieser Wert demonstriert, wie sensitiv die Impedanzrelaxationsmethode auf geringe Mengen metallisch abgeschiedenen Lithiums reagiert. Zum Vergleich wird die Arbeit von Koleti et al. [11] genannt, die ein ähnliches Experiment durchführten. In deren Studie wurde ebenfalls der Strom in Abhängigkeit der Detektion von LM geregelt, jedoch mit der DVA als Detektionsmethode. Das Resultat ist eine signifikant stärkere Alterung von 341 mA h (11% C_N) nach nur 50 Zyklen bei 5°C . Dementsprechend altern die Zellen, die mit der DVA geregelt werden, durchschnittlich um 6,8 mA h pro Zyklus. Dies ist ein Anstieg um den Faktor 121 im Vergleich zur Regelung mit der Impedanzrelaxationsmethode. Darüber hinaus kann eine sehr hohe Zuverlässigkeit demonstriert werden. Die Tatsache, dass der relative Kapazitätsverlust nach 250 Zyklen bei -5°C weniger als 1,3% beträgt, zeigt, dass auch milde Fälle von LM zuverlässig detektiert werden.

7.4.2 Alterungsanalyse

In diesem Unterabschnitt wird die thermodynamische Alterung der Zellen mittels DVA-Methode untersucht. Sie erlaubt die Quantifizierung der Degradationsmodi, dementsprechend des Verlustes des Aktivmaterials der Anode und Kathode (LAM_{NE} und LAM_{PE}) sowie des Verlustes zyklisierbaren Lithiums (LLI) [19; 40; 54; 109; 187; 188]. Die zusätzlichen Informationen der Degradationsmodi helfen wiederum dabei, die dominanten Degradationsmechanismen zu identifizieren.

Abbildung 7.5 zeigt die DVA von drei Zellen vor und nach dem Langzeitexperiment. Die qualitative Form der Graphen entspricht dem typischen Verhalten von LIB mit Graphit | LFP Zellchemie, bei der die Anode entscheidend für die Merkmale ist, da LFP aufgrund der flachen Ruhepotentialkurve keine Besonderheiten aufweist [45; 61]. Jede Zelle repräsentiert eine der drei verschiedenen Ladestrategien. Für die detaillierte Alterungsanalyse werden gemäß Unterabschnitt 4.2.2 charakteristische Merkmale in der differentiellen Spannungskurve identifiziert und zwei Ladungsintervalle Q_1 und Q_2 definiert, deren Verschiebung Indikatoren für die Alterungsmodi darstellen [61]. In Abbildung 7.5 a) sind für Zelle 2 diese Degradationsindikatoren vor und nach dem Langzeitexperiment dargestellt. Anhand der Ladungsmenge zwischen zwei Merkmalen der gleichen Elektrode kann die verbleibende Kapazität der Elektrode berechnet werden und dient somit als Indikator für den Aktivmaterialverlust. Da die LFP-Kathode bis auf den starken Spannungsanstieg nahe des vollgeladenen Zustands [40; 45] keine erkennbaren Merkmale aufweist, kann kein LAM_{PE} berechnet werden. Von der Anode sind zwei markante Merkmale erkennbar, die auf die Interkalationsstufen des Graphits mit Stufe 4L bei ca. 0,2 A h (A_1) und Stufe 2 bei ca. 0,75 A h (A_2) hindeuten [26; 61] und anhand derer der Degradationsindikator Q_1 bestimmt wird. Die relative Verringerung von Q_1 entspricht der Reduktion der gesamten Anodenkapazität und

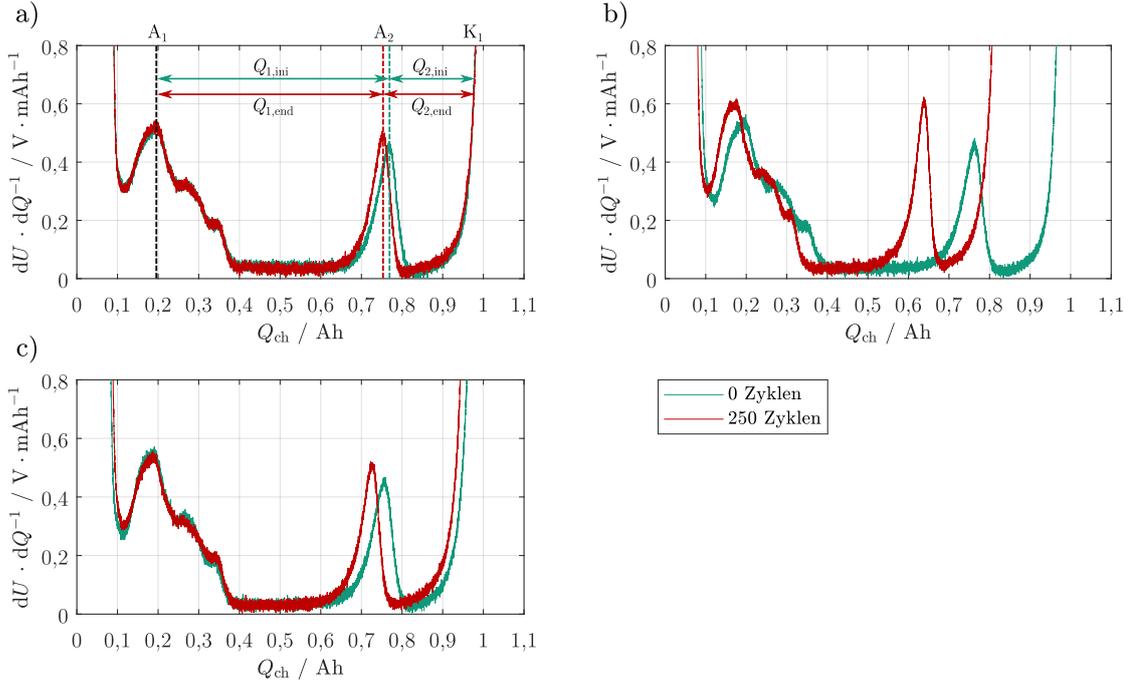


Abbildung 7.5: Differenzielle Spannungsanalyse vor und nach der Langzeitstudie für Zelle 2 mit Strategie I in a), Zelle 3 mit Strategie II in b) und Zelle 6 mit der optimierten Strategie II in c). Degradationsindikatoren Q_1 und Q_2 sind zusätzlich in a) eingezeichnet (modifiziert aus [186]).

demnach einem Anstieg vom LAM_{NE} . Hierbei wird vereinfacht eine homogen verteilte Elektroden-degradation angenommen. Der zweite Degradationsindikator Q_2 ist definiert als die Ladungsmenge zwischen dem Graphit-Merkmal A_1 und dem Merkmal der Kathode im vollgeladenen Zustand K_1 und dient als Indikator für LLI [45; 61; 189].

Für Zelle 2 ergibt sich nach 250 Zyklen mit CCCV nur eine geringfügige thermodynamische Alterung. In Abbildung 7.5 a) wird deutlich, dass sich das zweite Anodenmerkmal A_2 marginal nach links verschoben hat, sodass sich Q_1 verringert und Q_2 vergrößert hat. Hierbei handelt es sich um einen geringen Aktivmaterialverlust der Anode von 2,2%, welcher aufgrund der Überdimensionierung zu keinem Kapazitätsverlust der Zelle führt. Eine Vergrößerung von Q_2 kann umgekehrt nicht auf einen Zugewinn von Lithium zurückgeführt werden, da LAM_{NE} in Kombination mit der Überdimensionierung zu diesem Effekt führt.

Der Kapazitätsverlust von Zelle 3 ist wesentlich höher (siehe Tabelle 7.1). Die DVA dieser Zelle, welche mit Strategie II zyklisiert wurde, ist in Abbildung 7.5 b) dargestellt. Es kann eine Verschiebung beider Anoden-Merkmale nach links beobachtet werden sowie eine Verringerung des Degradationsindikators Q_1 , was auf LAM_{NE} hindeutet. Der berechnete Aktivmaterialverlust der Anode beträgt 18,4%. Zusätzlich ergibt sich eine Verringerung des Degradationsindikators Q_2 , anhand derer ein LLI von 13,8% berechnet wird.

Die Ergebnisse decken sich mit denen von Koleti et al. [19], die ebenfalls primär durch LM gealterte Zellen untersuchten. Die DVA in deren Studie ergibt ebenfalls eine Kombination von LLI und LAM_{NE} , wobei LAM_{NE} etwas stärker ausfällt. Gemäß Koleti et al. [19] resultiert LLI aus i) metallischem Lithium, das irreversibel mit dem Elektrolyt reagiert, ii) Partikelbruch und daraus folgender Deckschichtbildung und iii) dem Verlust von lithiiertem Aktivmaterial. LAM_{NE} resultiert primär aus mechanischem Stress und Partikelbruch, welcher insbesondere durch hohe Ladeströme verursacht wird [19; 51].

Die optimierte Strategie II reduziert den Kapazitätsverlust entscheidend auf durchschnittlich 1,27% nach 250 Zyklen. Die DVA der Zelle 6, welche mit dieser Strategie zyklisiert wurde, ist in Abbildung 7.5 c) dargestellt. Es kann ein LAM_{NE} von 5,56% festgestellt werden. Gleichzeitig erhöht sich Q_2 geringfügig, was eventuell aus dem Aktivmaterialverlust resultiert und dazu führt, dass kein LLI festgestellt werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass keine Ladestrategie den Aktivmaterialverlust vollständig verhindern kann, weil mechanischer Stress und Partikelbruch aufgrund der hohen Ladeströme nicht verhindert werden können. Positiv ist jedoch die hohe Laderate und geringe thermodynamische Alterung der optimierten Strategie II zu bewerten.

7.5 Studie zu Messanforderungen

Im Folgenden wird untersucht, welchen Einfluss die Verschlechterung von Messbedingungen auf die Ergebnisse der Detektionsmethode hat. Zu diesem Zweck werden zum einen die Detektionsdauer und zum anderen das Signal-Rausch-Verhältnis synthetisch verringert. Für Letzteres wird das gemessene Signal in MATLAB mit der *awgn*-Funktion mit einem weißen Rauschen mit definiertem SRV überlagert. Es werden also keine neuen Messreihen durchgeführt, sondern die Messdaten der Zellen 5 und 6 werden als Grundlage der Analyse verwendet. Hierbei handelt es sich um insgesamt 500 gemessene Impedanzrelaxationskurven, inklusive der jeweils berechneten Modellfunktion und dem daraus resultierenden Detektionsergebnis. Die Detektionsdauer von 30 min wird als Referenz verwendet. Das SRV der Impedanzmessung wurde anhand einer Vielzahl von Relaxationskurven bestimmt und beträgt gemittelt ca. 80 dB was der Referenz für die Sensitivitätsanalyse entspricht. Für die Referenzbedingung wird angenommen, dass das Detektionsergebnis in allen Fällen korrekt ist. Die sehr guten Eigenschaften der Laderegelung mit der optimierten Strategie II, welche auf der Detektion mit den Referenzbedingungen basiert, rechtfertigt diese Annahme. Für die Sensitivitätsanalyse wird basierend auf den Referenzbedingungen ein Parameter sukzessive verringert und die Leistungsfähigkeit der Detektionsmethode anhand der Abweichungen der Ergebnisse vom Referenzfall ermittelt. Die für die Detektion benötigten Toleranzwerte $\Phi_{3\sigma}$ und $\Phi_{6\sigma}$ werden für jede Variation neu berechnet. Die Notwendigkeit der Aktualisierung der Toleranzwerte lässt sich am Beispiel des SRV am besten erläutern: wenn das Rauschen verstärkt wird, wird sich auch der Fehler ρ der Modellgleichung, respektive die statistisch ermittelten Toleranzwerte gemäß Gleichung (5.36) und (5.37), erhöhen.

Wenn die Detektionsmethode mit variierten Parametern für Zyklus i ein abweichendes Ergebnis zur Referenz erzielt, wird dies als Misskategorisierung deklariert. Hierbei wird zwischen zwei Misskategorisierungen unterschieden:

- m_1 : $k_{LM,var,i} \neq k_{LM,Ref,i}$, was alle fehlerhaften Detektionsergebnisse umfasst.
- m_2 : $|k_{LM,var,i} - k_{LM,Ref,i}| = 1$, was bedeutet, dass der Detektionsparameter von 0 auf 1 oder von 1 auf 0 gesprungen ist.

Ein Sprung des Detektionsergebnisses von beispielsweise „wahrscheinlich keine LM“ auf „definitiv LM“ ist problematischer als der Sprung von „wahrscheinlich keine LM“ auf „wahrscheinlich LM“. Aus diesem Grund wird die Misskategorisierung m_2 kritischer bewertet.

Der Einfluss der verringerten Detektionsdauer auf die Detektionsmethode kann in Abbildung 7.6 a) bis c) untersucht werden. In Abbildung 7.6 a) ist gezeigt, welcher prozentuale Anteil der Detektionsergebnisse eine Misskategorisierung m_1 darstellt. Bis zu einer Reduktion auf 10 min steigt der Anteil von m_1 näherungsweise linear an. Darauf folgt ein beschleunigter Anstieg bis hin zu 44% fehlerhafte Detektion

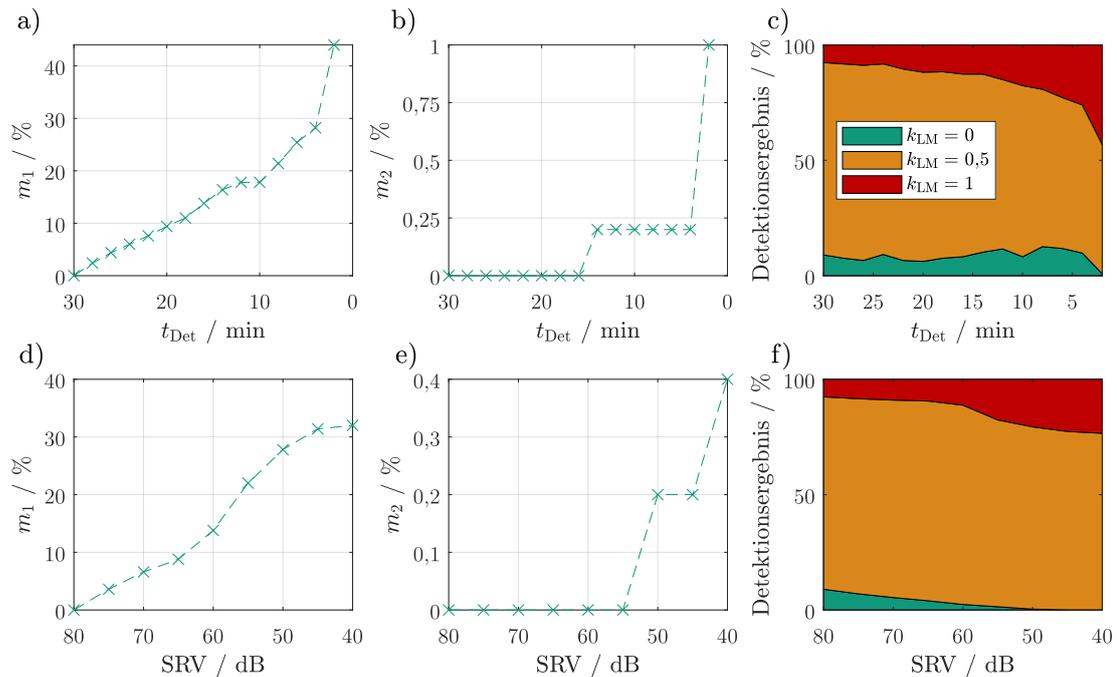


Abbildung 7.6: Sensitivitätsanalyse von variierenden Messbedingungen. Variierende Detektionsdauer in a) bis c). Variierendes Signal-Rausch-Verhältnis (SRV) in d) bis f). Der Anteil von Misskategorisierungen in a) und d). Der Anteil kritischer Misskategorisierungen in b) und e). Verteilung der Detektionsergebnisse „wahrscheinlich keine LM“ ($k_{LM} = 0$), „wahrscheinlich LM“ ($k_{LM} = 0,5$) und „definitiv LM“ ($k_{LM} = 1$) in c) und f) (modifiziert aus [186]).

bei einer Detektionsdauer von lediglich 4 min. Der rasante Anstieg von m_1 liegt vermutlich daran, dass es ca. 10 min benötigt, bis die Anomalie im Impedanzrelaxationsverhalten vollständig abgeklungen ist (siehe Abbildung 5.13 b) bei geringer LM). Wenn die Anomalie von der Messmethode nicht vollständig erfasst wird, sinkt die Wahrscheinlichkeit einer korrekten Detektion erheblich.

Der prozentuale Anteil der m_2 -Misskategorisierungen steigt bei 14 min auf 0,2%, was bei insgesamt 500 Zyklen einem einzigen Fall entspricht. Bis zu Minute 6 bleibt m_2 konstant bei 0,2% und steigt bei einer Detektionsdauer von nur noch 4 min auf 1%.

Zusätzlich zu dem prozentualen Anteil von Misskategorisierungen ist die Verteilung der Detektionsergebnisse in Abhängigkeit der Messbedingungen in Abbildung 7.6 c) gezeigt. Anhand der Verteilung kann abgelesen werden, ob die Detektionsmethode bei veränderten Messbedingungen strenger oder lascher agiert. Für den Fall der reduzierten Detektionsdauer wird die Methode strenger, da der Anteil der Ergebnisse mit „definitiv LM“ deutlich ansteigt. Die Detektionsdauer von 16 min stellt einen Kompromiss dar, bei dem sich die Dauer der Methode nahezu halbiert, die m_1 -Misskategorisierungen mit 13,8% gering ausfallen und m_2 -Misskategorisierungen überhaupt nicht auftreten.

Die Ergebnisse der Variation des SRV sind in Abbildung 7.6 d) bis f) dargestellt. Es zeigt sich ein deutlicher Einfluss auf den Anteil der Misskategorisierungen m_1 in Abbildung 7.6 d). Dieser steigt monoton an, mit einer leichten Steigung bis 65 dB, gefolgt von einem beschleunigten Anstieg bis 50 dB bis m_1 schließlich bei 32% bei 45 dB stagniert. Kritische m_2 -Misskategorisierungen beginnen bei einem SRV von 55 dB, wie Abbildung 7.6 e) zu entnehmen ist. Die absolute Anzahl der m_2 -Misskategorisierungen liegt bei 55 dB jedoch lediglich bei einem einzigen Fall und bei 40 dB bei zwei Fällen. Der Einfluss auf die Verteilung der Detektionsergebnisse in Abbildung 7.6 f) zeigt, dass die Detektion mit verringerter

Messgenauigkeit strenger agiert und unkritische Fälle ab 45 dB gar nicht mehr identifiziert werden. Da die Toleranzwerte $\Phi_{3\sigma}$ und $\Phi_{6\sigma}$ für jedes SRV angepasst werden, sollte der erhöhte Modellfehler aufgrund des Rauschens nicht zu mehr Fällen mit $k_{LM} \geq 0,5$ führen. Die Ergebnisse zeigen, dass ein SRV von 80 dB ratsam ist, wenn die Detektion möglichst korrekt sein soll. Falls aus Kostengründen die Messgenauigkeit geringer sein muss, ist ein SRV von 65 dB empfehlenswert, da bis hierhin der Anteil der m_1 -Misskategorisierungen nicht allzu stark ansteigt.

7.6 Zusammenfassende Bewertung

In diesem Kapitel wurde die Detektionsmethode der Impedanzrelaxation für eine adaptive Laderegelung genutzt und im Rahmen einer Langzeitstudie getestet. Insgesamt wurden sechs Zellen 250-mal bei -5°C geladen. Zwei Zellen mit einer CCCV-Ladestrategie (Strategie I) und vier Zellen mit einer detektionsbasierten Strategie (Strategie II). Letztere regelt den Ladestrom in Abhängigkeit des vorherigen Detektionsergebnisses in einen Bereich, bei dem schwache LM-Effekte beobachtbar sind. Zwei dieser vier Zellen wurden mit einer optimierten detektionsbasierten Strategie (Strategie II opt) geladen, die strenger auf marginale Anomalien reagiert. Im Vergleich zur CCCV-Strategie führt die optimierte Strategie II zu einer bis zu 46 % höheren C-Rate bei einer geringfügig schnelleren Degradation von maximal 1,29 % Kapazitätsverlust nach der gesamten Langzeitstudie. Daraus ergibt sich ein Kapazitätsverlust von 0,056 mA h pro Zyklus, was der Preis für eine zuverlässige Detektion von LM mit der Impedanzrelaxationsmethode ist. Mittels DVA-Alterungsanalyse konnte für die optimierte Strategie II kein signifikanter LLI festgestellt werden. Da irreversible LM zwangsläufig zu diesem Alterungsmodus führt, ist bei der detektionsbasierten Laderegelung eine verschwindend geringe Menge irreversible LM aufgetreten. Die Sensitivität der Methode konnte demnach so weit gesteigert werden, dass LM noch im unkritischen reversiblen Zustand zuverlässig detektiert wird.

Die Ergebnisse zeigen, dass der adaptiv geregelte Ladestrom sehr empfindlich auf die Impedanz der Zelle reagiert. Insbesondere wenn die anodischen Überspannungen durch Ladungsdurchtritt hoch sind, führen hohe Ladeströme dazu, dass das kritische Anodenpotential von 0 V geg. Li/Li⁺ unterschritten wird. Die DVA-Alterungsanalyse der am stärksten durch LM gealterten Zelle zeigt, dass sowohl der Verlust des anodischen Aktivmaterials als auch der Verlust des zyklisierbaren Lithiums signifikante Degradationsmodi sind, die aufgrund von LM auftreten. Mittels Sensitivitätsanalyse der Messbedingungen wurde festgestellt, dass i) eine Reduktion der Detektionsdauer von 30 min auf 16 min und ii) eine Verringerung der Messgenauigkeit von 80 dB SRV auf 65 dB vertretbar sind. Somit wird die Methode praktikabler, da sie schneller detektiert und kostengünstigere Sensoren verwendet werden können. Für die Anwendung in einer Laderegelung im BMS eines Elektroautos ist die Methode jedoch ungeeignet. Die minimale Detektionsdauer von 16 min, die für eine ausreichend hohe Zuverlässigkeit erforderlich ist, wäre für die Anwendung im genannten Fall zu lang und rechtfertigt die eingesparte Zeit der Schnellladung nicht. Die bemerkenswert hohe Sensitivität und Zuverlässigkeit der Methode macht sie jedoch besonders interessant für die Identifikation von Kennfeldern kritischer Ladebedingungen. Unter Berücksichtigung der vielversprechenden Ergebnisse der Langzeitstudie können die Detektionsergebnisse wie folgt umformuliert werden:

- $k_{LM} = 0$: „definitiv keine irreversible LM“.
- $k_{LM} = 0,5$: „wahrscheinlich reversible LM“.
- $k_{LM} = 1$: „definitiv reversible LM“.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Entwicklung und Weiterentwicklung von zerstörungsfreien operando Detektionsmethoden für Lithium-Metallabscheidung. Die DVA als etablierte, retrospektive Methode und die introspektive Impedanzmethode (Z Intro) konnten entscheidend verbessert werden. Die retrospektive Impedanzrelaxationsmethode (Z Retro) wurde als neue Methode eingeführt. Für alle Methoden wurden Algorithmen entwickelt, welche LM automatisch detektieren, sodass die Detektion in einem BMS erfolgen kann. Dieser Schritt wurde in der Literatur nicht gezeigt, weswegen er in dieser Arbeit konsequent für alle Methoden erarbeitet wurde. Bei den retrospektiven Methoden wurde eine 3-stufige Detektion eingeführt. Mit der DVA kann zwischen „wahrscheinlich keine LM“, „wahrscheinlich LM“ und „definitiv LM“ differenziert werden. Die Impedanzrelaxationsmethode wurde im Rahmen der Langzeitstudie weitaus ausgiebiger getestet, deswegen kann der Detektionsalgorithmus spezifischere Aussagen treffen. Hier wird zwischen „definitiv keine irreversible LM“, „wahrscheinlich reversible LM“ und „definitiv reversible LM“ unterschieden.

Im Folgenden werden alle Methoden zusammengefasst und hinsichtlich folgender Kriterien bewertet und verglichen:

- Minimale Detektionsmenge: Gibt an, wie viel Lithium abgeschieden werden muss, damit die Methode funktioniert.
- Schnelligkeit: Beschreibt, wie schnell, bzw. wie früh LM detektiert wird.
- Robustheit: Beschreibt die Anforderungen an die Messtechnik.
- Kosteneffizienz: Abschätzung, wie kostspielig die zusätzliche Sensorik und Rechenleistung für den Detektionsalgorithmus ist.

Bei der DVA zeigt sich im Fall von LM eine Abweichung vom charakteristischen, exponentiellen Abklingverhalten. In deutlichen Fällen prägt sich sogar ein lokales Minimum im zeitlichen Verlauf der differentiellen Spannung aus. Grund für dieses Phänomen ist das Mischpotential, welches sich aufgrund zwei parallel ablaufender Reaktionen ausbildet – die Inter- und Deinterkalation am Graphit sowie die Reduktions- und Oxidationsreaktion an der Phase des metallischen Lithiums. Mittels Experimenten an einer Graphit-Experimentalzelle konnte das Spannungsverhalten an der Anode nach LM beobachtet und charakterisiert werden. Darauf aufbauend wurde ein Modell entwickelt, welches das Spannungsverhalten der Vollzelle nach kritischen und unkritischen Ladephasen phänomenologisch beschreibt und auf dieser Grundlage LM erkennt. Dieser neuartige Ansatz führt zu einer geringen, minimalen Detektionsmenge und hohen Zuverlässigkeit. Für die Zyklen, bei denen eine Ladungsmenge von mehr als 0,7 mA h verloren gegangen ist, wurde LM zu 97,6 % detektiert. Im Vergleich zu den impedanzbasierten Methoden wird für eine erfolgreiche Detektion eine relativ große Menge metallisch abgeschiedenen Lithiums benötigt. Die Stärken der DVA sind, dass die Anforderungen an die Messtechnik relativ gering sind und keine zusätzlichen Sensoren benötigt werden. Im Vergleich zu einem System ohne Detektion werden trotzdem etwas höhere Kosten erwartet, da im BMS komplexe Algorithmen integriert werden müssten, wodurch die Elektronik teurer wird. Die Schnelligkeit ist relativ gering, da erst 10 min nach erfolgter LM zuverlässig detektiert werden kann.

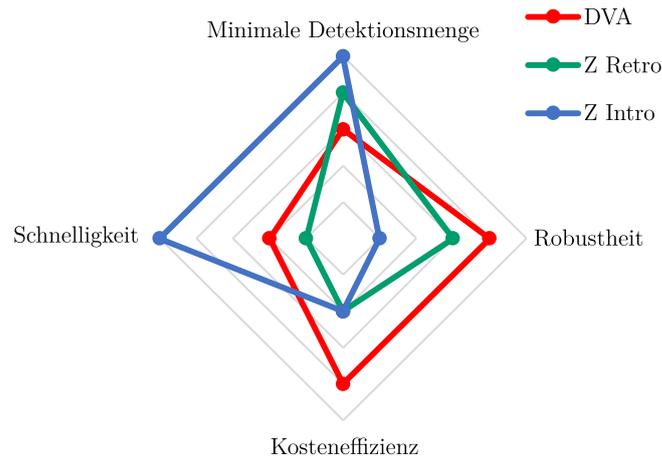


Abbildung 8.1: Zusammenfassender Vergleich der entwickelten Methoden.

Die Analyse der relaxierenden Impedanz zeigt ein ebenfalls exponentielles Abklingverhalten nach unkritischen Ladephasen, welches mittels einer einfachen Modellfunktion mit zwei Exponentialtermen phänomenologisch beschrieben werden kann. Nach kritischen Ladephasen ist ein Wendepunkt im zeitlichen Verlauf erkennbar, welcher mit der Modellfunktion nicht mehr dargestellt werden kann. Der resultierende Fehler ist die Grundlage des Detektionsalgorithmus. Die minimale Detektionsmenge für die Methode konnte so weit reduziert werden, dass LM bei vollständig reversiblen Mengen detektiert werden kann. Nach der Langzeitstudie konnte bei den Zellen, die auf Grundlage der optimierten Detektionsmethode geregelt wurden, nach 250 Zyklen bei harschen Schnellladebedingungen kein Verlust von zyklisierbarem Lithium nachgewiesen werden. Gemäß der aufgestellten Hypothese in Abschnitt 3.1 ist der Alterungsmechanismus vollständig reversibel, wenn die Dendriten nicht über die SEI hinauswachsen und sich kein direkter Kontakt mit dem Elektrolyt einstellt. Die Hypothese wurde in dieser Studie erstmals experimentell bestätigt, indem nachgewiesen werden konnte, dass nach 250 Schnellladezyklen kein Verlust zyklisierbaren Lithiums aufgetreten ist. Im Vergleich zur DVA ist die Robustheit etwas schlechter zu bewerten, da die Anforderungen an die Messgenauigkeit mit einem minimalem Signal-Rausch-Verhältnis von 65 dB etwas höher ausfallen. Ebenso ist die Kosteneffizienz etwas schlechter, weil das System mit einem zusätzlichen Impedanzmessgerät ausgestattet werden muss. Die minimale Detektionsdauer während der Relaxation beträgt 16 min und ist etwas länger als bei der DVA.

Mit der Impedanzrelaxationsmethode konnte der Einsatz in einer adaptiven Laderegung demonstriert werden. Es wurde eine Regelung entworfen, welche den nächsten Ladestrom eines CC-Ladeverfahrens in Abhängigkeit des Detektionsergebnisses einstellt. Daraus resultierten Laderaten, die beim Großteil der Zyklen zu marginalen Anomalien führten. Im Vergleich zum standardmäßigen CCCV-Verfahren wurde eine deutlich kürzere Ladedauer bei nur geringfügig beschleunigter Alterung erzielt. Somit können die Ergebnisse der Langzeitstudie die äußerst geringe, minimale Detektionsmenge und die hohe Zuverlässigkeit der Methode demonstrieren. Diese Ergebnisse übertreffen jene aus der Literatur deutlich und somit setzt die Methode neue Maßstäbe bei der Detektion von LM. Mittels regelmäßiger Alterungstests konnte primär thermodynamische Degradation festgestellt werden. Für die stark gealterten Zellen, die mit der nicht optimierten Methode geregelt wurden, setzte sich diese gleichermaßen aus anodischem Aktivmaterialverlust und dem Verlust von zyklisierbarem Lithium zusammen. Es muss jedoch festgehalten werden, dass die Anwendung in einer Schnellladeregung im BEV wenig sinnvoll ist. Die zusätzliche Detektionsdauer nach der Schnellladung rechtfertigt keine Zeitersparnis durch hö-

here Laderaten. Die minimale Detektionsmenge und Zuverlässigkeit prädestinieren das Verfahren als Labormethode zur Identifikation von Ladestromgrenzen.

Für die introspektive Detektionsmethode wurde sich ebenfalls die Impedanzanalyse zu Nutze gemacht. Hier zeigt sich beim Beginn der LM ein rapides Abfallen der SEI-Impedanz. Durch die zweite Ableitung des Real- oder Imaginärteils der Impedanz lässt sich das Signal verstärken. Die automatische Detektion erfolgt, wenn einer der Werte einen vorher definierten Toleranzwert über- oder unterschreitet.

Die Methode wurde sowohl an graphitischen Experimentalzellen als auch an kommerziellen Vollzellen angewandt. Bei den Experimenten an der Experimentalzelle wurde parallel zur Impedanz das Potential der Anode während der Lithiierung gemessen. Im Potentialverlauf besonders kritischer Zyklen konnte ein lokales Minimum deutlich unter 0 V geg. Li/Li⁺ beobachtet werden, das mit sichtbarem Dendritenwachstum korreliert. Die Anomalie im Impedanzverlauf konnte in jedem Fall vor diesem Minimum beobachtet werden, womit geschlussfolgert wird, dass die introspektive Impedanzmethode LM detektiert, bevor Dendriten sichtbar werden. An der Vollzelle zeigt sich die gleiche Anomalie, die sich in den Experimenten kurz nach Überschreiten der Ladeschlussspannung offenbart. Zur Referenz wurde die hoch-sensitive Impedanzrelaxationsmethode verwendet. Es zeigt sich, dass die introspektive Methode mehr Ladephasen als kritisch identifiziert und somit noch sensitiver ist. Da der Umfang der Experimente mit der introspektiven Detektionsmethode relativ klein ist, sollten weitere Untersuchungen erfolgen, um die Sensitivität zu bestätigen und die Zuverlässigkeit bewerten zu können. Der entscheidende Vorteil dieser Methode ist, dass sie LM bereits während der Ladephase und in einem sehr frühen Stadium detektiert. Damit ist sie in puncto Schnelligkeit den anderen Methoden weit überlegen, was sie für die Anwendung in einer Online-Laderegelung prädestiniert. Die Robustheit ist deutlich schlechter zu bewerten als bei den retrospektiven Methoden. Aufgrund der zweifachen Ableitung der Messwerte wird eine hohe Messgenauigkeit gefordert. Im Vergleich zur Impedanzrelaxationsmethode müsste das introspektive Verfahren eine höhere Messgenauigkeit aufweisen. Auf der anderen Seite ist der Algorithmus bedeutend einfacher, weswegen vergleichbare Zusatzkosten geschätzt werden.

Wesentlicher Vorteil der impedanzbasierten Methoden ist, dass die Polarisierungseffekte den einzelnen Transportprozessen zugeordnet werden können. Zunächst wurde die verwendete Zelle mittels EIS und DRT charakterisiert, um die charakteristischen Anregungsfrequenzen relevanter Transportprozesse zu identifizieren. Diese Frequenzen wurden bei den Experimenten gezielt angeregt, um die Effekte der LM auf die einzelnen Transportprozesse zu studieren und den am stärksten beeinflussten Prozess zu identifizieren. Diese Herangehensweise wurde erstmals in dieser Arbeit durchgeführt und bietet die Vorteile, dass zum einen die physikochemische Interpretierbarkeit vereinfacht wird und zum anderen die minimale Detektionsmenge verringert wird.

Bei der Impedanzrelaxation zeigen sich sowohl für die SEI als auch für die ionische Migration deutliche Effekte, für den Detektionsalgorithmus ist letztere jedoch besser geeignet. Das gewöhnliche, exponentielle Abklingverhalten der Impedanz der ionischen Migration liegt in der Abkühlung der Zelle und dem Ausgleich der Konzentration im Elektrolyt begründet. Ursache der Anomalie nach kritischen Ladephasen ist eine Kombination aus i) Temperatureffekten aufgrund der exothermen Oxidation des metallischen Lithiums und ii) gebremstem Konzentrationsausgleich aufgrund der Oxidation und den deswegen in Lösung gehenden Li⁺-Ionen. Während des Ladevorgangs zeigt die Impedanz der SEI und des Ladungsdurchtritts die deutlichsten Anomalien. In diesem Fall ist die Analyse der SEI-Impedanz vorteilhafter, weil die Anregungsfrequenz höher ist und die Validität der Impedanzmessung deswegen einfacher einzuhalten ist. In kritischen Fällen mit LM verringert sich die Impedanz der SEI signifikant. Die Dendriten wachsen durch die Passivierungsschicht hindurch, wodurch der Widerstand sukzessive kurzgeschlossen wird.

8.1 Ausblick

Die Möglichkeit der hoch-sensitiven Detektion von LM während der Ladephase bietet gute Voraussetzungen für eine alterungsminimale Schnellladeregelung. In dieser Arbeit konnte die minimale Detektionsmenge und Zuverlässigkeit der Methode demonstriert werden, im nächsten Schritt soll die Integration in einer Laderegelung erfolgen. Dabei gilt es zunächst herauszufinden, was die optimale Reaktion auf beginnende LM ist. Möglich wäre i) eine Verringerung des Stroms, ii) eine kurze Stromunterbrechung von wenigen Sekunden mit Fortsetzung bei verringertem Strom oder iii) ein sehr kurzer Entladepuls mit Fortsetzung bei verringertem Strom. Auf diese Weise könnte eine MSCC-Laderegelung umgesetzt werden. Ein anderer Ansatz wäre die Entwicklung einer Online-Laderegelung, die den Strom so regelt, dass sich das Signal über die gesamte Ladedauer an der Grenze des Toleranzwertes bewegt. Implementiert in einer Laderegelung muss eine Langzeitstudie durchgeführt werden, um die tatsächliche Alterung über mehrere Schnellladezyklen zu untersuchen und die Methode zu validieren. Um die Zusatzkosten der Peripherie zu minimieren, sollte die Robustheit der Methode erhöht werden, z.B. indem die Signalverarbeitung optimiert wird, damit die Anforderungen an die Messgenauigkeit geringer sein dürfen. Des Weiteren muss evaluiert werden, wie die Methode bestmöglich in einem Batteriemodul angewendet werden kann. Im optimalen Fall genügt es, die Impedanz des gesamten Moduls oder des seriellen Strangs zu messen. Alternativ müssten einzelne Zellen für die Zustandsüberwachung ausgewählt werden.

Zur Erreichung der Ziele des Schnellladens ist die Weiterentwicklung des Elektroden- und Zelldesigns sowie des Thermomanagements erforderlich. Diese Arbeit zeigt wesentliche Erfolge beim Batteriemonitoring, indem die Detektion kritischer Zustände bei heutigen Zellen erfolgt. Für aktuelle Systeme können die Methoden genutzt werden, um alterungsminimale Schnellladung zu ermöglichen.

Die Arbeit demonstriert den gewinnbringenden Einsatz von Impedanzmessungen für die Zellüberwachung und ist insbesondere interessant für die Elektromobilität mit dem Wunsch der Schnellladung. Darüber hinaus kann die Impedanz für andere Zwecke genutzt werden, wie der Temperaturüberwachung, der Ladezustandsschätzung oder der Leistungsprognose. Beginnend bei der Elektromobilität wird die Methode höchstwahrscheinlich auch in anderen technologische Anwendungen migrieren.

Die Investitionskosten werden durch die ergänzenden Komponenten nicht reduziert. Es ist aber durchaus realistisch, dass die permanente Diagnose des Batteriesystems die Sicherheit erhöht und die Alterung verringert und sich somit die Annuitätskosten aufgrund längerer Lebensdauer senken lassen. Werden die genannten Ziele umgesetzt, können somit zwei wesentliche Schwächen der BEV relativiert werden, sodass sich mehr Menschen für die Elektromobilität entscheiden und die Verkehrswende gelingen kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt: *Energieverbrauch nach Energieträgern und Sektoren*, 16.12.2022, <https://bit.ly/40Slwub>
- [2] Immen, S.: *Neuzulassungen von Personenkraftwagen (Pkw) im Jahresverlauf 2022 nach Marken und alternativen Antrieben*, 16.01.2023, <https://bit.ly/3jXm41h>
- [3] Kords, M.: *Welche Gründe sprechen gegen den Kauf eines Elektroautos?*, 2022, <https://bit.ly/3XqiCdd>
- [4] Wassiliadis, N.; Schneider, J.; Frank, A.; Wildfeuer, L.; Lin, X.; Jossen, A.; Lienkamp, M. *Review of fast charging strategies for lithium-ion battery systems and their applicability for battery electric vehicles*, In: *Journal of Energy Storage* 44 (6), S. 103306, 2021
- [5] U.S. Department of Energy: *Enabling Fast Charging: A Technology Gap Assessment*, 2017
- [6] Schindler, S.; Bauer, M.; Petzl, M.; Danzer, M.A. *Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 304, S. 170–180, 2016
- [7] Smart, M.C.; Ratnakumar, B.V. *Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 158 (4), A379–A389, 2011
- [8] Petzl, M.; Danzer, M.A. *Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 254, S. 80–87, 2014
- [9] Lüders, C. von; Zinth, V.; Erhard, S.V.; Osswald, P.J.; Hofmann, M.; Gilles, R.; Jossen, A. *Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction*, In: *Journal of Power Sources* 342, S. 17–23, 2017
- [10] Campbell, I.D.; Marzook, M.; Marinescu, M.; Offer, G.J. *How Observable Is Lithium Plating? Differential Voltage Analysis to Identify and Quantify Lithium Plating Following Fast Charging of Cold Lithium-Ion Batteries*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 166 (4), A725–A739, 2019
- [11] Koleti, U.R.; Zhang, C.; Dinh, T.Q.; Marco, J.; Amietszajew, T.; Malik, R. *A new concept to improve the lithium plating detection sensitivity in lithium-ion batteries*, In: *International Journal of Smart Grid and Clean Energy*, S. 505–516, 2019
- [12] Bitzer, B.; Gruhle, A. *A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness*, In: *Journal of Power Sources* 262, S. 297–302, 2014
- [13] Birkenmaier, C.; Bitzer, B.; Harzheim, M.; Hintennach, A.; Schleid, T. *Lithium Plating on Graphite Negative Electrodes: Innovative Qualitative and Quantitative Investigation Methods*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 162 (14), A2646–A2650, 2015

- [14] Rieger, B.; Schuster, S.F.; Erhard, S.V.; Osswald, P.J.; Rheinfeld, A.; Willmann, C.; Jossen, A. *Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells*, In: *Journal of Energy Storage* 8, S. 1–5, 2016
- [15] Bauer, M.; Rieger, B.; Schindler, S.; Keil, P.; Wachtler, M.; Danzer, M.A.; Jossen, A. *Multi-phase formation induced by kinetic limitations in graphite-based lithium-ion cells: Analyzing the effects on dilation and voltage response*, In: *Journal of Energy Storage* 10, S. 1–10, 2017
- [16] Grimsman, F.; Gerbert, T.; Brauchle, F.; Gruhle, A.; Parisi, J.; Knipper, M. *Determining the maximum charging currents of lithium-ion cells for small charge quantities*, In: *Journal of Power Sources* 365, S. 12–16, 2017
- [17] Spingler, F.B.; Wittmann, W.; Sturm, J.; Rieger, B.; Jossen, A. *Optimum fast charging of lithium-ion pouch cells based on local volume expansion criteria*, In: *Journal of Power Sources* 393, S. 152–160, 2018
- [18] Jahn, L.; Katzer, F.; Danzer, M.A. *Combined dilatometry and voltage analysis for a reliable detection of lithium deposition on graphitic anodes*, In: *Journal of Power Sources* 520, S. 230870, 2022
- [19] Koleti, U.R.; Dinh, T.Q.; Marco, J. *A new on-line method for lithium plating detection in lithium-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 451, S. 227798, 2020
- [20] Koseoglou, M.; Tsioumas, E.; Ferentinou, D.; Jabbour, N.; Papagiannis, D.; Mademlis, C. *Lithium plating detection using dynamic electrochemical impedance spectroscopy in lithium-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 512 (4), S. 230508, 2021
- [21] Waldmann, T.; Hogg, B.-I.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review*, In: *Journal of Power Sources* 384, S. 107–124, 2018
- [22] Eichinger, G.; Besenhard, J.O. *High energy density lithium cells*, In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 72 (1), S. 1–31, 1976
- [23] Besenhard, J.O.; Eichinger, G. *High energy density lithium cells*, In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 68 (1), S. 1–18, 1976
- [24] Hamann, C.H.; Vielstich, W.: *Elektrochemie*, 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005
- [25] Jossen, A.; Weydanz, W.: *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen: 36 Tabellen*, Ubooks-Verl., Neusäß, 2006
- [26] Winter, M.; Besenhard, J.O.; Spahr, M.E.; Novák, P. *Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, In: *Advanced Materials* 10 (10), S. 725–763, 1998
- [27] Wu, Y.P.; Rahm, E.; Holze, R. *Carbon anode materials for lithium ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 114 (2), S. 228–236, 2003
- [28] Korthauer, R.: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013
- [29] Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J.T.; Yushin, G. *Li-ion battery materials: present and future*, In: *Materials Today* 18 (5), S. 252–264, 2015
- [30] Kasavajjula, U.; Wang, C.; Appleby, A.J. *Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells*, In: *Journal of Power Sources* 163 (2), S. 1003–1039, 2007
- [31] Whittingham, M.S.: *The Critical Role of Energy Storage in the Electric Economy and Overcoming Climate Change*, Atlanta, 10.10.2022

-
- [32] Bauer, M.; Wachtler, M.; Stöwe, H.; Persson, J.V.; Danzer, M.A. *Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 317, S. 93–102, 2016
- [33] Heß, M.; Novák, P. *Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries*, In: *Electrochimica Acta* 106, S. 149–158, 2013
- [34] Lewerenz, M.; Münnix, J.; Schmalstieg, J.; Käbitz, S.; Knips, M.; Sauer, D.U. *Systematic aging of commercial LiFePO₄ | Graphite cylindrical cells including a theory explaining rise of capacity during aging*, In: *Journal of Power Sources* 345, S. 254–263, 2017
- [35] Asenbauer, J.; Eisenmann, T.; Kuenzel, M.; Kazzazi, A.; Chen, Z.; Bresser, D. *The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites*, In: *Sustainable Energy & Fuels* 4 (11), S. 5387–5416, 2020
- [36] Agubra, V.A.; Fergus, J.W. *The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode*, In: *Journal of Power Sources* 268, S. 153–162, 2014
- [37] Schipper, F.; Erickson, E.M.; Erk, C.; Shin, J.-Y.; Chesneau, F.F.; Aurbach, D. *Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (1), A6220–A6228, 2017
- [38] Landesfeind, J.; Gasteiger, H.A. *Temperature and Concentration Dependence of the Ionic Transport Properties of Lithium-Ion Battery Electrolytes*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 166 (14), A3079–A3097, 2019
- [39] Aurbach, D.; Gamolsky, K.; Markovsky, B.; Gofer, Y.; Schmidt, M.; Heider, U. *On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries*, In: *Electrochimica Acta* 47 (9), S. 1423–1439, 2002
- [40] Schindler, S.; Danzer, M.A. *A novel mechanistic modeling framework for analysis of electrode balancing and degradation modes in commercial lithium-ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 343, S. 226–236, 2017
- [41] Jossen, A. *Fundamentals of battery dynamics*, In: *Journal of Power Sources* 154 (2), S. 530–538, 2006
- [42] Danzer, M.A. *Generalized Distribution of Relaxation Times Analysis for the Characterization of Impedance Spectra*, In: *Batteries* 5 (3), S. 53, 2019
- [43] Smith, A.J.; Burns, J.C.; Dahn, J.R. *A High Precision Study of the Coulombic Efficiency of Li-Ion Batteries*, In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 13 (12), A177, 2010
- [44] Kassem, M.; Bernard, J.; Revel, R.; Pélissier, S.; Duclaud, F.; Delacourt, C. *Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell*, In: *Journal of Power Sources* 208, S. 296–305, 2012
- [45] Keil, P.; Jossen, A. *Charging protocols for lithium-ion batteries and their impact on cycle life—An experimental study with different 18650 high-power cells*, In: *Journal of Energy Storage* 6, S. 125–141, 2016
- [46] Waldmann, T.; Wilka, M.; Kasper, M.; Fleischhammer, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study*, In: *Journal of Power Sources* 262, S. 129–135, 2014

- [47] Keil, P.; Schuster, S.F.; Wilhelm, J.; Travi, J.; Hauser, A.; Karl, R.C.; Jossen, A. *Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (9), A1872–A1880, 2016
- [48] Keil, P.; Jossen, A. *Calendar Aging of NCA Lithium-Ion Batteries Investigated by Differential Voltage Analysis and Coulomb Tracking*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (1), A6066–A6074, 2017
- [49] Ecker, M.; Shafiei Sabet, P.; Sauer, D.U. *Influence of operational condition on lithium plating for commercial lithium-ion batteries – Electrochemical experiments and post-mortem-analysis*, In: *Applied Energy* 206, S. 934–946, 2017
- [50] Mussa, A.S.; Klett, M.; Behm, M.; Lindbergh, G.; Lindström, R.W. *Fast-charging to a partial state of charge in lithium-ion batteries: A comparative ageing study*, In: *Journal of Energy Storage* 13, S. 325–333, 2017
- [51] Mussa, A.S. et al. *Fast-charging effects on ageing for energy-optimized automotive NMC/graphite prismatic lithium-ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 422, S. 175–184, 2019
- [52] Priffling, B.; Ridder, A.; Hilger, A.; Osenberg, M.; Manke, I.; Birke, K.P.; Schmidt, V. *Analysis of structural and functional aging of electrodes in lithium-ion batteries during rapid charge and discharge rates using synchrotron tomography*, In: *Journal of Power Sources* 443, S. 227259, 2019
- [53] Koleti, U.R.; Rajan, A.; Tan, C.; Moharana, S.; Dinh, T.Q.; Marco, J. *A Study on the Influence of Lithium Plating on Battery Degradation*, In: *Energies* 13 (13), S. 3458, 2020
- [54] Birkl, C.R.; Roberts, M.R.; McTurk, E.; Bruce, P.G.; Howey, D.A. *Degradation diagnostics for lithium ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 341, S. 373–386, 2017
- [55] Schmidt, J.P.; Tran, H.Y.; Richter, J.; Ivers-Tiffée, E.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Analysis and prediction of the open circuit potential of lithium-ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 239, S. 696–704, 2013
- [56] Smith, A.J.; Burns, J.C.; Xiong, D.; Dahn, J.R. *Interpreting High Precision Coulometry Results on Li-ion Cells*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 158 (10), A1136–A1142, 2011
- [57] Vetter, J. et al. *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 147 (1-2), S. 269–281, 2005
- [58] Barré, A.; Deguilhem, B.; Grolleau, S.; Gérard, M.; Suard, F.; Riu, D. *A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications*, In: *Journal of Power Sources* 241, S. 680–689, 2013
- [59] Choi, W.; Manthiram, A. *Comparison of Metal Ion Dissolutions from Lithium Ion Battery Cathodes*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 153 (9), A1760, 2006
- [60] Safari, M.; Delacourt, C. *Aging of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 158 (10), A1123, 2011
- [61] Lewerenz, M.; Marongiu, A.; Warnecke, A.; Sauer, D.U. *Differential voltage analysis as a tool for analyzing inhomogeneous aging: A case study for LiFePO₄/Graphite cylindrical cells*, In: *Journal of Power Sources* 368, S. 57–67, 2017
- [62] Striebel, K.; Guerfi, A.; Shim, J.; Armand, M.; Gauthier, M.; Zaghbi, K. *LiFePO₄/gel/natural graphite cells for the BATT program*, In: *Journal of Power Sources* 119-121, S. 951–954, 2003

-
- [63] Dubarry, M.; Liaw, B.Y. *Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO₄ cell*, In: *Journal of Power Sources* 194 (1), S. 541–549, 2009
- [64] Bourlot, S.; Blanchard, P.; Robert, S. *Investigation of aging mechanisms of high power Li-ion cells used for hybrid electric vehicles*, In: *Journal of Power Sources* 196 (16), S. 6841–6846, 2011
- [65] Legrand, N.; Knosp, B.; Desprez, P.; Lopicque, F.; Raël, S. *Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling*, In: *Journal of Power Sources* 245, S. 208–216, 2014
- [66] Sagane, F.; Ikeda, K.-i.; Okita, K.; Sano, H.; Sakaebe, H.; Iriyama, Y. *Effects of current densities on the lithium plating morphology at a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/copper thin film interface*, In: *Journal of Power Sources* 233, S. 34–42, 2013
- [67] Hahn, M.; Schiela, A.; Möble, P.; Katzer, F.; Danzer, M.A. *Revealing inhomogeneities in electrode lithiation using a real-time discrete electro-chemical model*, In: *Journal of Power Sources* 477 (2), S. 228672, 2020
- [68] Ji, Y.; Zhang, Y.; Wang, C.-Y. *Li-Ion Cell Operation at Low Temperatures*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 160 (4), A636–A649, 2013
- [69] Waldmann, T.; Hogg, B.-I.; Kasper, M.; Grolleau, S.; Couceiro, C.G.; Trad, K.; Matadi, B.P.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Interplay of Operational Parameters on Lithium Deposition in Lithium-Ion Cells: Systematic Measurements with Reconstructed 3-Electrode Pouch Full Cells*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (7), A1232–A1238, 2016
- [70] Downie, L.E.; Krause, L.J.; Burns, J.C.; Jensen, L.D.; Chevrier, V.L.; Dahn, J.R. *In Situ Detection of Lithium Plating on Graphite Electrodes by Electrochemical Calorimetry*, In: *Journal of the Electrochemical Society* 160 (4), A588–A594, 2013
- [71] Waldmann, T.; Quinn, J.B.; Richter, K.; Kasper, M.; Tost, A.; Klein, A.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Electrochemical, Post-Mortem, and ARC Analysis of Li-Ion Cell Safety in Second-Life Applications*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (13), A3154–A3162, 2017
- [72] Yang, X.-G.; Ge, S.; Liu, T.; Leng, Y.; Wang, C.-Y. *A look into the voltage plateau signal for detection and quantification of lithium plating in lithium-ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 395, S. 251–261, 2018
- [73] Carelli, S.; Bessler, W.G. *Prediction of Reversible Lithium Plating with a Pseudo-3D Lithium-Ion Battery Model*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 167 (10), S. 100515, 2020
- [74] Chen, Y.; Chen, K.-H.; Sanchez, A.J.; Kazyak, E.; Goel, V.; Gorlin, Y.; Christensen, J.; Thornton, K.; Dasgupta, N.P. *Operando video microscopy of Li plating and re-intercalation on graphite anodes during fast charging*, In: *Journal of Materials Chemistry A* 9 (41), S. 23522–23536, 2021
- [75] Aurbach, D.; Markovsky, B.; Salitra, G.; Markevich, E.; Talyossef, Y.; Koltypin, M.; Nazar, L.; Ellis, B.; Kovacheva, D. *Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 165 (2), S. 491–499, 2007
- [76] Uhlmann, C.; Illig, J.; Ender, M.; Schuster, R.; Ivers-Tiffée, E. *In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells*, In: *Journal of Power Sources* 279, S. 428–438, 2015
- [77] Wandt, J.; Jakes, P.; Granwehr, J.; Eichel, R.-A.; Gasteiger, H.A. *Quantitative and time-resolved detection of lithium plating on graphite anodes in lithium ion batteries*, In: *Materials Today* 21 (3), S. 231–240, 2018

- [78] Tang, M.; Albertus, P.; Newman, J. *Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 156 (5), A390, 2009
- [79] Jalkanen, K.; Karppinen, J.; Skogström, L.; Laurila, T.; Nisula, M.; Vuorilehto, K. *Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different temperatures*, In: *Applied Energy* 154, S. 160–172, 2015
- [80] Friesen, A.; Horsthemke, F.; Mönnighoff, X.; Brunklaus, G.; Krafft, R.; Börner, M.; Risthaus, T.; Winter, M.; Schappacher, F.M. *Impact of cycling at low temperatures on the safety behavior of 18650-type lithium ion cells: Combined study of mechanical and thermal abuse testing accompanied by post-mortem analysis*, In: *Journal of Power Sources* 334, S. 1–11, 2016
- [81] Matadi, B.P. et al. *Effects of Biphenyl Polymerization on Lithium Deposition in Commercial Graphite/NMC Lithium-Ion Pouch-Cells during Calendar Aging at High Temperature*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (6), A1089–A1097, 2017
- [82] Ghanbari, N.; Waldmann, T.; Kasper, M.; Axmann, P.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Inhomogeneous Degradation of Graphite Anodes in Li-Ion Cells: A Postmortem Study Using Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES)*, In: *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (39), S. 22225–22234, 2016
- [83] Schindler, S.: *Diskrete, elektrochemische Modellierung und experimentelle Identifikation von Diskrete, elektrochemische Modellierung und experimentelle Identifikation von Lithium-Ionen-Zellen basierend auf Halbzellpotentialen Halbzellpotentialen*, 2018
- [84] Fear, C.; Adhikary, T.; Carter, R.; Mistry, A.N.; Love, C.T.; Mukherjee, P.P. *In Operando Detection of the Onset and Mapping of Lithium Plating Regimes during Fast Charging of Lithium-Ion Batteries*, In: *ACS applied materials & interfaces* 12 (27), S. 30438–30448, 2020
- [85] Gao, T. et al. *Interplay of Lithium Intercalation and Plating on a Single Graphite Particle*, In: *Joule* 5 (2), S. 393–414, 2021
- [86] Xu, L.; Yang, Y.; Xiao, Y.; Cai, W.-L.; Yao, Y.-X.; Chen, X.-R.; Yan, C.; Yuan, H.; Huang, J.-Q. *In-situ determination of onset lithium plating for safe Li-ion batteries*, In: *Journal of Energy Chemistry* 67, S. 255–262, 2022
- [87] Konz, Z.M.; McShane, E.J.; McCloskey, B.D. *Detecting the Onset of Lithium Plating and Monitoring Fast Charging Performance with Voltage Relaxation*, In: *ACS Energy Letters* 5 (6), S. 1750–1757, 2020
- [88] Adam, A.; Knobbe, E.; Wandt, J.; Kwade, A. *Application of the differential charging voltage analysis to determine the onset of lithium-plating during fast charging of lithium-ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 495 (91), S. 229794, 2021
- [89] Zinth, V.; Lüders, C. von; Hofmann, M.; Hattendorff, J.; Buchberger, I.; Erhard, S.; Rebelo-Kornmeier, J.; Jossen, A.; Gilles, R. *Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction*, In: *Journal of Power Sources* 271, S. 152–159, 2014
- [90] Waldmann, T.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Effects of rest time after Li plating on safety behavior—ARC tests with commercial high-energy 18650 Li-ion cells*, In: *Electrochimica Acta* 230, S. 454–460, 2017
- [91] Grimsmann, F.; Brauchle, F.; Gerbert, T.; Gruhle, A.; Knipper, M.; Parisi, J. *Hysteresis and current dependence of the thickness change of lithium-ion cells with graphite anode*, In: *Journal of Energy Storage* 12, S. 132–137, 2017

-
- [92] Bauer, M.: *Elektrische und mechanische Verfahren zur Detektion von Alterungseffekten in Lithium-Ionen-Batterien*, 2018
- [93] Viswanathan, V.V.; Choi, D.; Wang, D.; Xu, W.; Towne, S.; Williford, R.E.; Zhang, J.-G.; Liu, J.; Yang, Z. *Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management*, In: *Journal of Power Sources* 195 (11), S. 3720–3729, 2010
- [94] Baba, N.; Yoshida, H.; Nagaoka, M.; Okuda, C.; Kawauchi, S. *Numerical simulation of thermal behavior of lithium-ion secondary batteries using the enhanced single particle model*, In: *Journal of Power Sources* 252, S. 214–228, 2014
- [95] Schmid, M.J.: *Wärmeeffekte bei der Lithiumabscheidung und -interkalation: Mikrokalorimetrische Untersuchungen zur Reaktionsentropie in Lithium/Graphit-Halbzellen*, 2014
- [96] Schmidt, J.P.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. *A novel and precise measuring method for the entropy of lithium-ion cells: dS via electrothermal impedance spectroscopy*, In: *Electrochimica Acta* 137, S. 311–319, 2014
- [97] Plett, G.: *Battery Modeling: Battery Management Systems*, 2015
- [98] Brown, D.E.; McShane, E.J.; Konz, Z.M.; Knudsen, K.B.; McCloskey, B.D. *Detecting onset of lithium plating during fast charging of Li-ion batteries using operando electrochemical impedance spectroscopy*, In: *Cell Reports Physical Science* 2 (10), S. 100589, 2021
- [99] Dotoli, M.; Milo, E.; Giuliano, M.; Rocca, R.; Nervi, C.; Baricco, M.; Ercole, M.; Sgroi, M.F. *Detection of Lithium Plating in Li-Ion Cell Anodes Using Realistic Automotive Fast-Charge Profiles*, In: *Batteries* 7 (3), S. 46, 2021
- [100] Yang, L. et al. *Lithium deposition on graphite anode during long-term cycles and the effect on capacity loss*, In: *RSC Adv* 4 (50), S. 26335–26341, 2014
- [101] Ouyang, M.; Ren, D.; Lu, L.; Li, J.; Feng, X.; Han, X.; Liu, G. *Overcharge-induced capacity fading analysis for large format lithium-ion batteries with $\text{Li Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 + \text{Li Mn}_2\text{O}_4$ composite cathode*, In: *Journal of Power Sources* 279, S. 626–635, 2015
- [102] Zhang, G.; Wei, X.; Han, G.; Dai, H.; Zhu, J.; Wang, X.; Tang, X.; Ye, J. *Lithium plating on the anode for lithium-ion batteries during long-term low temperature cycling*, In: *Journal of Power Sources* 484, S. 229312, 2021
- [103] Petzl, M.; Kasper, M.; Danzer, M.A. *Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study*, In: *Journal of Power Sources* 275, S. 799–807, 2015
- [104] Bauer, M.; Guenther, C.; Kasper, M.; Petzl, M.; Danzer, M.A. *Discrimination of degradation processes in lithium-ion cells based on the sensitivity of aging indicators towards capacity loss*, In: *Journal of Power Sources* 283, S. 494–504, 2015
- [105] Koch, S.; Birke, K.; Kuhn, R. *Fast Thermal Runaway Detection for Lithium-Ion Cells in Large Scale Traction Batteries*, In: *Batteries* 4 (2), S. 16, 2018
- [106] Rosso, M.; Brissot, C.; Teyssot, A.; Dollé, M.; Sannier, L.; Tarascon, J.-M.; Bouchet, R.; Lascaud, S. *Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells*, In: *Electrochimica Acta* 51 (25), S. 5334–5340, 2006
- [107] Steiger, J.; Kramer, D.; Mönig, R. *Mechanisms of dendritic growth investigated by in situ light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium*, In: *Journal of Power Sources* 261, S. 112–119, 2014

- [108] Fleischhammer, M.; Waldmann, T.; Bisle, G.; Hogg, B.-I.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 274, S. 432–439, 2015
- [109] Bloom, I.; Jansen, A.N.; Abraham, D.P.; Knuth, J.; Jones, S.A.; Battaglia, V.S.; Henriksen, G.L. *Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 139 (1-2), S. 295–303, 2005
- [110] Petzl, M.; Danzer, M.A. *Advancements in OCV Measurement and Analysis for Lithium-Ion Batteries*, In: *IEEE Transactions on Energy Conversion* 28 (3), S. 675–681, 2013
- [111] Burns, J.C.; Stevens, D.A.; Dahn, J.R. *In-Situ Detection of Lithium Plating Using High Precision Coulometry*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 162 (6), A959–A964, 2015
- [112] Schuster, S.F.; Brand, M.J.; Campestrini, C.; Gleissenberger, M.; Jossen, A. *Correlation between capacity and impedance of lithium-ion cells during calendar and cycle life*, In: *Journal of Power Sources* 305, S. 191–199, 2016
- [113] Illig, J.; Schmidt, J.P.; Weiss, M.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. *Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO₄-cells*, In: *Journal of Power Sources* 239, S. 670–679, 2013
- [114] Jacobsen, T.; West, K. *Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry*, In: *Electrochimica Acta* 40 (2), S. 255–262, 1995
- [115] L. Kronig, R. de. *On the Theory of Dispersion of X-Rays*, In: *Journal of the Optical Society of America* 12 (6), S. 547, 1926
- [116] *(La diffusion de la lumière par les atomes): Atti Cong. Intern. Fisici, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como*, Bd. 2, 1927, S. 545–557
- [117] Boukamp, B.A. *A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 142 (6), S. 1885, 1995
- [118] Schönleber, M.; Klotz, D.; Ivers-Tiffée, E. *A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests*, In: *Electrochimica Acta* 131, S. 20–27, 2014
- [119] *(Detection of Non-Linearity and Non-Stationarity in Impedance Spectra using an Extended Kramers-Kronig Test without Overfitting): 2022 International Workshop on Impedance Spectroscopy (IWIS)*, IEEE, 2022, S. 1–6
- [120] Schichlein, H.; Müller, A.C.; Voigts, M.; Krügel, A.; Ivers-Tiffée, E. *Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells*, In: *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (8), S. 875–882, 2002
- [121] Illig, J.; Ender, M.; Chrobak, T.; Schmidt, J.P.; Klotz, D.; Ivers-Tiffée, E. *Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO₄ -Cathodes by Impedance Modeling*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 159 (7), A952–A960, 2012
- [122] Schmidt, J.P.; Berg, P.; Schönleber, M.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. *The distribution of relaxation times as basis for generalized time-domain models for Li-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 221, S. 70–77, 2013
- [123] Illig, J.; Ender, M.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. *Modeling graphite anodes with serial and transmission line models*, In: *Journal of Power Sources* 282, S. 335–347, 2015
- [124] Gantenbein, S.; Weiss, M.; Ivers-Tiffée, E. *Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries: Part I*, In: *Journal of Power Sources* 379, S. 317–327, 2018

-
- [125] Hahn, M.; Schindler, S.; Triebs, L.-C.; Danzer, M.A. *Optimized Process Parameters for a Reproducible Distribution of Relaxation Times Analysis of Electrochemical Systems*, In: *Batteries 5 (2)*, S. 43, 2019
- [126] Hahn, M.; Rosenbach, D.; Krimalowski, A.; Nazarenius, T.; Moos, R.; Thelakkat, M.; Danzer, M.A. *Investigating solid polymer and ceramic electrolytes for lithium-ion batteries by means of an extended Distribution of Relaxation Times analysis*, In: *Electrochimica Acta 344*, S. 136060, 2020
- [127] Zhao, Y.; Kumtepli, V.; Ludwig, S.; Jossen, A. *Investigation of the distribution of relaxation times of a porous electrode using a physics-based impedance model*, In: *Journal of Power Sources 530*, S. 231250, 2022
- [128] Chen, X.; Li, L.; Liu, M.; Huang, T.; Yu, A. *Detection of lithium plating in lithium-ion batteries by distribution of relaxation times*, In: *Journal of Power Sources 496*, S. 229867, 2021
- [129] Schmidt, J.P.; Chrobak, T.; Ender, M.; Illig, J.; Klotz, D.; Ivers-Tiffée, E. *Studies on LiFePO₄ as cathode material using impedance spectroscopy*, In: *Journal of Power Sources 196 (12)*, S. 5342–5348, 2011
- [130] Hahn, M.: *Diskrete elektrochemische Modellierung für Elektrodendesign und Laderegelung von Lithium-Ionen-Batterien*, 2022
- [131] Tikhonov, A.N.: *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2010
- [132] Weese, J. *A reliable and fast method for the solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization*, In: *Computer Physics Communications 69 (1)*, S. 99–111, 1992
- [133] Paul, T.; Chi, P.W.; Wu, P.M.; Wu, M.K. *Computation of distribution of relaxation times by Tikhonov regularization for Li ion batteries: usage of L-curve method*, In: *Scientific reports 11 (1)*, S. 12624, 2021
- [134] Katzer, F.; Rütther, T.; Plank, C.; Roth, F.; Danzer, M.A. *Analyses of polarisation effects and operando detection of lithium deposition in experimental half- and commercial full-cells*, In: *Electrochimica Acta 436*, S. 141401, 2022
- [135] Shafiei Sabet, P.; Stahl, G.; Sauer, D.U. *Non-invasive investigation of predominant processes in the impedance spectra of high energy lithium-ion batteries with nickel-cobalt-aluminum cathodes*, In: *Journal of Power Sources 472*, S. 228189, 2020
- [136] Schmidt, J.P.; Arnold, S.; Loges, A.; Werner, D.; Wetzel, T.; Ivers-Tiffée, E. *Measurement of the internal cell temperature via impedance: Evaluation and application of a new method*, In: *Journal of Power Sources 243*, S. 110–117, 2013
- [137] Besenhard, J.O., Hrsg.: *Handbook of battery materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998
- [138] Katzer, F.; Danzer, M.A. *Analysis and detection of lithium deposition after fast charging of lithium-ion batteries by investigating the impedance relaxation*, In: *Journal of Power Sources 503*, S. 230009, 2021
- [139] Hein, S.; Latz, A. *Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries*, In: *Electrochimica Acta 201*, S. 354–365, 2016
- [140] Katzer, F.; Jahn, L.; Hahn, M.; Danzer, M.A. *Model-based lithium deposition detection method using differential voltage analysis*, In: *Journal of Power Sources 512 (4)*, S. 230449, 2021

- [141] Chen, M.; Rincon-Mora, G.A. *Accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting Runtime and I–V Performance*, In: *IEEE Transactions on Energy Conversion* 21 (2), S. 504–511, 2006
- [142] Remmlinger, J.; Buchholz, M.; Meiler, M.; Bernreuter, P.; Dietmayer, K. *State-of-health monitoring of lithium-ion batteries in electric vehicles by on-board internal resistance estimation*, In: *Journal of Power Sources* 196 (12), S. 5357–5363, 2011
- [143] Guenther, C.; Barillas, J.K.; Stumpp, S.; Danzer, M.A.: *A dynamic battery model for simulation of battery-to-grid applications*, Berlin, 14.10.2012
- [144] Schmidt, J.P.; Ivers-Tiffée, E. *Pulse-fitting – A novel method for the evaluation of pulse measurements, demonstrated for the low frequency behavior of lithium-ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 315, S. 316–323, 2016
- [145] Kindermann, F.M.; Noel, A.; Erhard, S.V.; Jossen, A. *Long-term equalization effects in Li-ion batteries due to local state of charge inhomogeneities and their impact on impedance measurements*, In: *Electrochimica Acta* 185, S. 107–116, 2015
- [146] Koleti, U.R.; Zhang, C.; Malik, R.; Dinh, T.Q.; Marco, J. *The development of optimal charging strategies for lithium-ion batteries to prevent the onset of lithium plating at low ambient temperatures*, In: *Journal of Energy Storage* 24, S. 100798, 2019
- [147] Doyle, M. *Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 140 (6), S. 1526, 1993
- [148] Yang, X.-G.; Leng, Y.; Zhang, G.; Ge, S.; Wang, C.-Y. *Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging*, In: *Journal of Power Sources* 360, S. 28–40, 2017
- [149] Müller, V.; Scurtu, R.-G.; Memm, M.; Danzer, M.A.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Study of the influence of mechanical pressure on the performance and aging of Lithium-ion battery cells*, In: *Journal of Power Sources* 440, S. 227148, 2019
- [150] Weddle, P.J.: *Model-Informed Si Electrode Design Considering Dynamic Pore-Closure and Stack Pressure Effects*, 12.10.2022
- [151] Bommier, C.; Chang, W.; Lu, Y.; Yeung, J.; Davies, G.; Mohr, R.; Williams, M.; Steingart, D. *In Operando Acoustic Detection of Lithium Metal Plating in Commercial LiCoO₂/Graphite Pouch Cells*, In: *Cell Reports Physical Science* 1 (4), S. 100035, 2020
- [152] Ahmed, S. et al. *Enabling fast charging – A battery technology gap assessment*, In: *Journal of Power Sources* 367, S. 250–262, 2017
- [153] Tomaszewska, A. et al. *Lithium-ion battery fast charging: A review*, In: *eTransportation* 1, S. 100011, 2019
- [154] Janakiraman, U.; Garrick, T.R.; Fortier, M.E. *Review—Lithium Plating Detection Methods in Li-Ion Batteries*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 167 (16), S. 160552, 2020
- [155] Dufek, E.J. et al. *Developing extreme fast charge battery protocols – A review spanning materials to systems*, In: *Journal of Power Sources* 526, S. 231129, 2022
- [156] Verbrugge, M.W.; Koch, B.J. *The effect of large negative potentials and overcharge on the electrochemical performance of lithiated carbon*, In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 436 (1-2), S. 1–7, 1997

-
- [157] European Technology and Innovation Platform. *Batteries - towards a competitive European industrial battery value chain for stationary applications and e-mobility: Draft proposal*, In: 2021, https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/research_and_innovation/funding/documents/ec_rtd_he-partnerships-european-industrial-battery-value-chain.pdf
- [158] Berliner, M.D.; Jiang, B.; Cogswell, D.A.; Bazant, M.Z.; Braatz, R.D. *Novel Operating Modes for the Charging of Lithium-ion Batteries*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 169 (10), S. 100546, 2022
- [159] Logan, E.R.; Dahn, J.R. *Electrolyte Design for Fast-Charging Li-Ion Batteries*, In: *Trends in Chemistry* 2 (4), S. 354–366, 2020
- [160] Logan, E.R.; Hall, D.S.; Cormier, M.M.E.; Taskovic, T.; Bauer, M.; Hamam, I.; Hebecker, H.; Molino, L.; Dahn, J.R. *Ester-Based Electrolytes for Fast Charging of Energy Dense Lithium-Ion Batteries*, In: *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (23), S. 12269–12280, 2020
- [161] Zhang, S.S.; Ma, L.; Allen, J.L.; Read, J.A. *Stabilizing Capacity Retention of Li-Ion Battery in Fast-Charge by Reducing Particle Size of Graphite*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 168 (4), S. 040519, 2021
- [162] Keyser, M. et al. *Enabling fast charging – Battery thermal considerations*, In: *Journal of Power Sources* 367, S. 228–236, 2017
- [163] Li, J.; Murphy, E.; Winnick, J.; Kohl, P.A. *The effects of pulse charging on cycling characteristics of commercial lithium-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 102 (1-2), S. 302–309, 2001
- [164] Notten, P.; Veld, J.O.h.; van Beek, J. *Boostcharging Li-ion batteries: A challenging new charging concept*, In: *Journal of Power Sources* 145 (1), S. 89–94, 2005
- [165] Chen, L.-R.; Wu, S.-L.; Shieh, D.-T.; Chen, T.-R. *Sinusoidal-Ripple-Current Charging Strategy and Optimal Charging Frequency Study for Li-Ion Batteries*, In: *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 60 (1), S. 88–97, 2013
- [166] Abdel Monem, M.; Trad, K.; Omar, N.; Hegazy, O.; Mantels, B.; Mulder, G.; van den Bossche, P.; van Mierlo, J. *Lithium-ion batteries: Evaluation study of different charging methodologies based on aging process*, In: *Applied Energy* 152, S. 143–155, 2015
- [167] Abdel-Monem, M.; Trad, K.; Omar, N.; Hegazy, O.; van den Bossche, P.; van Mierlo, J. *Influence analysis of static and dynamic fast-charging current profiles on ageing performance of commercial lithium-ion batteries*, In: *Energy* 120, S. 179–191, 2017
- [168] Amietszajew, T.; McTurk, E.; Fleming, J.; Bhagat, R. *Understanding the limits of rapid charging using instrumented commercial 18650 high-energy Li-ion cells*, In: *Electrochimica Acta* 263, S. 346–352, 2018
- [169] Sieg, J.; Bandlow, J.; Mitsch, T.; Dragicevic, D.; Materna, T.; Spier, B.; Witzhausen, H.; Ecker, M.; Sauer, D.U. *Fast charging of an electric vehicle lithium-ion battery at the limit of the lithium deposition process*, In: *Journal of Power Sources* 427, S. 260–270, 2019
- [170] Rodrigues, M.-T.F.; Kalaga, K.; Trask, S.E.; Dees, D.W.; Shkrob, I.A.; Abraham, D.P. *Fast Charging of Li-Ion Cells: Part I. Using Li/Cu Reference Electrodes to Probe Individual Electrode Potentials*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 166 (6), A996–A1003, 2019
- [171] Rodrigues, M.-T.F.; Shkrob, I.A.; Colclasure, A.M.; Abraham, D.P. *Fast Charging of Li-Ion Cells: Part IV. Temperature Effects and “Safe Lines” to Avoid Lithium Plating*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 167 (13), S. 130508, 2020

- [172] Shkrob, I.A.; Rodrigues, M.-T.F.; Dees, D.W.; Abraham, D.P. *Fast Charging of Li-Ion Cells: Part II. Nonlinear Contributions to Cell and Electrode Polarization*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 166 (14), A3305–A3313, 2019
- [173] Waldmann, T.; Kasper, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Optimization of Charging Strategy by Prevention of Lithium Deposition on Anodes in high-energy Lithium-ion Batteries – Electrochemical Experiments*, In: *Electrochimica Acta* 178, S. 525–532, 2015
- [174] Liu, Y.-H.; Luo, Y.-F. *Search for an Optimal Rapid-Charging Pattern for Li-Ion Batteries Using the Taguchi Approach*, In: *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 57 (12), S. 3963–3971, 2010
- [175] Guo, Z.; Liaw, B.Y.; Qiu, X.; Gao, L.; Zhang, C. *Optimal charging method for lithium ion batteries using a universal voltage protocol accommodating aging*, In: *Journal of Power Sources* 274, S. 957–964, 2015
- [176] Abdollahi, A.; Han, X.; Avvari, G.V.; Raghunathan, N.; Balasingam, B.; Pattipati, K.R.; Bar-Shalom, Y. *Optimal battery charging, Part I: Minimizing time-to-charge, energy loss, and temperature rise for OCV-resistance battery model*, In: *Journal of Power Sources* 303, S. 388–398, 2016
- [177] Abdollahi, A.; Han, X.; Raghunathan, N.; Pattipati, B.; Balasingam, B.; Pattipati, K.R.; Bar-Shalom, Y.; Card, B. *Optimal charging for general equivalent electrical battery model, and battery life management*, In: *Journal of Energy Storage* 9, S. 47–58, 2017
- [178] Patnaik, L.; Praneeth, A.V.J.S.; Williamson, S.S. *A Closed-Loop Constant-Temperature Constant-Voltage Charging Technique to Reduce Charge Time of Lithium-Ion Batteries*, In: *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 66 (2), S. 1059–1067, 2019
- [179] Choe, S.-Y.; Li, X.; Xiao, M. *Fast Charging Method Based on Estimation of Ion Concentrations using a Reduced Order of Electrochemical Thermal Model for Lithium Ion Polymer Battery*, In: *World Electric Vehicle Journal* 6 (3), S. 782–792, 2013
- [180] Chu, Z.; Feng, X.; Lu, L.; Li, J.; Han, X.; Ouyang, M. *Non-destructive fast charging algorithm of lithium-ion batteries based on the control-oriented electrochemical model*, In: *Applied Energy* 204, S. 1240–1250, 2017
- [181] Song, M.; Choe, S.-Y. *Fast and safe charging method suppressing side reaction and lithium deposition reaction in lithium ion battery*, In: *Journal of Power Sources* 436, S. 226835, 2019
- [182] Remmlinger, J.; Tippmann, S.; Buchholz, M.; Dietmayer, K. *Low-temperature charging of lithium-ion cells Part II: Model reduction and application*, In: *Journal of Power Sources* 254, S. 268–276, 2014
- [183] Tippmann, S.; Walper, D.; Balboa, L.; Spier, B.; Bessler, W.G. *Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior*, In: *Journal of Power Sources* 252, S. 305–316, 2014
- [184] Hahn, M.; Grüne, L.; Plank, C.; Katzer, F.; Rütther, T.; Jahn, L.; Danzer, M.A. *Model predictive fast charging control by means of a real-time discrete electrochemical model*, In: *Journal of Energy Storage* 42, S. 103056, 2021
- [185] Adam, A.; Wandt, J.; Knobbe, E.; Bauer, G.; Kwade, A. *Fast-Charging of Automotive Lithium-Ion Cells: In-Situ Lithium-Plating Detection and Comparison of Different Cell Designs*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 167 (13), S. 130503, 2020

-
- [186] Katzer, F.; Mößle, P.; Schamel, M.; Danzer, M.A. *Adaptive fast charging control using impedance-based detection of lithium deposition*, In: *Journal of Power Sources* 555, S. 232354, 2023
- [187] Anseán, D.; Dubarry, M.; Devie, A.; Liaw, B.Y.; García, V.M.; Viera, J.C.; González, M. *Fast charging technique for high power LiFePO₄ batteries: A mechanistic analysis of aging*, In: *Journal of Power Sources* 321, S. 201–209, 2016
- [188] Anseán, D.; Dubarry, M.; Devie, A.; Liaw, B.Y.; García, V.M.; Viera, J.C.; González, M. *Operando lithium plating quantification and early detection of a commercial LiFePO₄ cell cycled under dynamic driving schedule*, In: *Journal of Power Sources* 356, S. 36–46, 2017
- [189] Raj, T.; Wang, A.A.; Monroe, C.W.; Howey, D.A. *Investigation of Path-Dependent Degradation in Lithium-Ion Batteries***, In: *Batteries & Supercaps* 3 (12), S. 1377–1385, 2020

Abbildungsverzeichnis

1.1	Organigramm zum Aufbau und der Zielsetzung dieser Arbeit.	4
2.1	Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise der LIB am Beispiel des Entladevorgangs.	6
2.2	Aufbau der Rundzelle im Detail in a) und Darstellung alternativer Zellformate: Knopfzelle b), Pouch-Zelle c), Prismatische Zelle d).	6
2.3	Veranschaulichung der hexagonalen Kristallstruktur von Graphit mit den Graphenschichten und der Interkalation von Lithium.	8
2.4	Potentialverlauf der Anode mit Darstellung ausgewählter Interkalationsstufen gemäß dem Rüdorff-Hofmann Modell [35] und charakteristischen Potentialplateaus aufgrund koexistierender Phasen.	9
2.5	Potentialverlauf von zwei gängigen Kathodenmaterialien in Abhängigkeit des Lithiierungsgrades.	10
2.6	Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von Temperatur und Konzentration des Leitsalzes für EC:DMC (1:1). Daten aus [38].	11
2.7	Einfaches Ersatzschaltbild einer LIB.	15
2.8	Stromdichte der Oxidation, der Reduktion und der Gesamtreaktion in Abhängigkeit der Überspannung η_{LD} in a). Anordnung der Ladungsträger an der Grenzschicht Elektrode Elektrolyt zur elektrochemischen Doppelschicht nach Helmholtz in b).	16
2.9	Konzentration der Lithium-Spezies über den Radius des Graphit-Partikels direkt nach dem Ladevorgang (ch) und nach vollständiger Relaxation (Rel) in a). Potential der negativen Elektrode direkt nach dem Ladevorgang und nach vollständiger Equilibrierung in b).	18
3.1	Potential der negativen Elektrode während des Ladevorgangs in a). Ersatzschaltbildmodell einer Graphit-Halbzelle in b).	23
3.2	Verschiedene Zustände der LM. Reversible LM innerhalb der SEI während der Ladephase in a). Auflösung von LM während der Relaxation in b). Vollständig aufgelöste LM in c). Teilweise irreversible LM außerhalb der SEI während der Ladephase in d). Partielle Auflösung reversibler LM während der Relaxation in e). Ausbildung irreversibler LM in Form von zusätzlicher Deckschichtbildung und <i>dead Lithium</i> in f).	24
3.3	Potentialverlauf der Graphit-Anode während einer Lithiierung mit 6C in a) und mikroskopische Aufnahmen der Elektrodenoberfläche bei verschiedenen Zuständen des Lithiierungsvorgangs in b) bis g) (modifiziert aus [74]).	26

3.4	Spannungs- und Potentialanalyse während des Ladens in a) bis c). Erste Ableitung der Spannung nach der geladenen Ladungsmenge in a), zweite Ableitung in b) und das Anodenpotential in c). Grüne und rote Streifen markieren den Bereich, in dem die für LM charakteristischen Signale beobachtet werden (modifiziert aus [88]). Spannungsanalyse während der Entladung nachdem zu unterschiedlichen Ladezuständen geladen wurde in d) (modifiziert aus [8]).	28
3.5	Dilatationseffekte während der Schnellladung in a) (modifiziert aus [12]) und langfristige Dilatationseffekte in b) (modifiziert aus [13]).	29
3.6	Thermisches Verhalten und Potentialverlauf während der Zyklisierung einer Graphit-Halbzelle ohne LM in a) und mit LM in b) (modifiziert aus [70]).	31
3.7	Impedanzverhalten beim Laden einer LIB mit variierender C-Rate mit und ohne LM (modifiziert aus [19]).	32
4.1	Foto der A123 APR18650m1A in a). Explosionsansicht der <i>PAT-Cell</i> in b). Quelle der Abbildung b): EL-Cell®.	35
4.2	Spannungsverlauf der Vollzelle in Abhängigkeit des SOC und Potentialverlauf der Halbzellen in Abhängigkeit des DOL mit Kennzeichnung charakteristischer Merkmale in a). Ableitung der Vollzellspannung nach der Ladungsmenge in b).	37
4.3	Messprinzip der EIS mit galvanostatische Anregung und Spannungsantwort in a). Impedanzspektrum im Nyquist-Diagramm in b). Beispielhaftes Ersatzschaltbildmodell zur Abbildung des Frequenzverhaltens der Impedanz in c).	40
4.4	Impedanz zweier RC-Glieder, dargestellt im Nyquist-Diagramm in b) und in der DRT in c). Impedanz zweier ZARC-Elemente, dargestellt im Nyquist-Diagramm in e) und in der DRT in f) (modifiziert aus [129]).	42
4.5	Diskrete Verteilung der Zeitkonstanten in a) und Annäherung mit finiten Gauß-Kurven zur Identifikation von Prozessen in b).	44
4.6	EIS in a) und eDRT in b) bei 25 °C und variierendem DOL. EIS in c) und eDRT in d) bei 40 % DOL und variierender Temperatur. $\lambda = 0,0264$, $n_\tau = 3 n_f$	45
4.7	Arrhenius-Diagramm für die Peaks 1 bis 3 in a), für Kombinationen der Peaks 1 bis 3 in b) und für alle relevanten Prozesse in c).	48
4.8	EIS in a) und eDRT in b) bei 25 °C und variierendem SOC. EIS in c) und eDRT in d) bei 50 % SOC und variierender Temperatur. Arrhenius-Diagramm mit linearem Fit, dargestellt als gestrichelte Linien, in e). $\lambda = 0,0483$, $n_\tau = 3 n_f$	50
5.1	Strom-Spannungsdiagramm eines Zyklus mit dem Ziel LM zu provozieren und zu detektieren. Temperaturequilibration auf -5°C in 1, Entladen auf 0 % SOC in 2, unkritisches Laden auf 65 % SOC in 3, Relaxation in 4, Schnellladen auf 80 % SOC in 5, LM-Detektion in 6 und Entladen zurück auf 0 % SOC in 7.	53
5.2	Charakteristisches Verhalten der differentiellen Spannung während der Relaxation nach dem Ladevorgang mit und ohne induzierte LM in a) und während einer Entladung mit C/20 in b) (modifiziert aus [140]).	55
5.3	Potentialverhalten der Graphit-Elektrode während Relaxation und nach kritischer und unkritischer Lithierung in a). Zeitliche Ableitung der Potentialverläufe in b) (modifiziert aus [140]).	56

5.4	Ersatzschaltbild zur Modellierung des Spannungsverhaltens. Ladungsdurchtritt, Diffusion im Elektrolyt und ohmsche Verluste werden in der Modellfunktion nicht berücksichtigt und sind deswegen ausgegraut (modifiziert aus [140]).	57
5.5	Exemplarische differentielle Spannungsanalyse während der Relaxation nach Schnellladung von 65 % bis 80 % mit 1C in a) und 2,5C in b) und c). Zusätzliche Berücksichtigung der LM-Modellfunktion in c). Modellfehler für die Relaxation nach 1C in d) und nach 2,5C in e) und f). Experimentelle Durchführung bei -5°C (modifiziert aus [140]).	59
5.6	Exemplarische differentielle Spannungsanalyse während der Entladung nach Schnellladung von 65 % bis 80 % mit 1C in a) und 3C in b) und c). Zusätzliche Berücksichtigung der LM-Modellfunktion in c). Modellfehler für die Entladung nach 1C in d) und nach 3C in e) und f). Experimentelle Durchführung bei -5°C	61
5.7	Flussdiagramm des Detektionsalgorithmus.	63
5.8	Fehler des Modells ohne Lithium-Metallabscheidung (oLM) über den irreversiblen Ladungsverlust für alle Fälle der Relaxation nach Schnellladung in a). Funktionaler Zusammenhang des zeitlichen Auftretens des LM-bedingten lokalen Minimums und des gemessenen irreversiblen Ladungsverlustes in b) (modifiziert aus [140]).	65
5.9	Fehler des Modells ohne Lithium-Metallabscheidung (oLM) über den irreversiblen Ladungsverlust für alle Fälle der Relaxation nach Schnellladung in a). Funktionaler Zusammenhang des zeitlichen Auftretens des LM-bedingten lokalen Minimums und des gemessenen irreversiblen Ladungsverlustes in b) (modifiziert aus [140]).	66
5.10	Statistische Analyse der Detektionsmethode für drei Fallbeispiele. Auswertung für den Fall eines erhöhten Abtastintervalls von 10s in a), für den Fall mit einer reduzierten Detektionsdauer von 5 min in b) und für den Fall mit einer reduzierten Messgenauigkeit bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 60 dB in c). Die grüne gestrichelte Linie ist auf Höhe des Toleranzwertes $\Psi_{3\sigma}$ und die rote gestrichelte Linie ist auf Höhe des Toleranzwertes $\Psi_{6\sigma}$	68
5.11	Sensitivität a) und Spezifität b) der Detektionsmethode mit Gewichtungsfaktor f_g in Abhängigkeit des Signal-Rausch-Verhältnisses SRV und der Detektionsdauer. Sensitivität c) und Spezifität d) der Detektionsmethode ohne Gewichtungsfaktor f_g in Abhängigkeit des SRV und der Detektionsdauer. Referenzbedingungen: $t_{\text{Det}} = 30$ min und $\text{SRV}=100$ dB.	69
5.12	Statistische Analyse der Detektionsmethode mit variabler Detektionsdauer t_{ζ} . t_{ζ} in Abhängigkeit von Q_{irr} in a) und der Fehler des Modells ohne Lithium-Metallabscheidung (oLM) über Q_{irr} in b). Die grüne gestrichelte Linie ist auf Höhe des Toleranzwertes $\Psi_{3\sigma}$ und die rote ist auf Höhe des Toleranzwertes $\Psi_{6\sigma}$	70
5.13	Impedanz-, Spannungs- und Temperaturrelaxation nach Ladephase mit unterschiedlicher C-Rate. Impedanzrelaxation nach 0,5C in a), nach 1,5C in b) und nach 2C in c). DVA nach allen C-Raten in d) und Temperaturrelaxation nach 0,5C und 1,5C in e). $f_{\text{SEI}} = 10$ Hz, $f_{\text{Ion}} = 500$ Hz. Experimentelle Durchführung bei -5°C (modifiziert aus [138]).	72
5.14	Abhängigkeit der frequenzabhängigen Impedanz von der Temperatur (modifiziert aus [138]).	73
5.15	Simulationsstudie zur Untersuchung der Elektrolytkonzentration in a) und der ionischen Leitfähigkeit in b) nach einer Ladephase von 50 % bis 80 % bei -5°C (modifiziert aus [138]).	75

5.16	Impedanzrelaxation der ionischen Migration nach 2C in a). 1. Hypothese: Anomalie aufgrund von gebremster Impedanzrelaxation in b). 2. Hypothese: Anomalie aufgrund beschleunigter Impedanzrelaxation in c). Die blau gestrichelte Kurve stellt das mutmaßlich normale Impedanzverhalten dar. Die rot gestrichelte Kurve stellt den Effekt aufgrund von LM dar. Die schwarze Kurve ist die resultierende Summe beider Effekte.	76
5.17	Gemessene und modellierte Impedanzrelaxation nach 0,5C in a) und nach 1,5C in b). Relativer Modellfehler zwischen gemessener und modellierter Kurve für 0,5C in c) und 1,5C in d). $f_{SEI} = 10$ Hz, $f_{Ion} = 500$ Hz. Experimentelle Durchführung bei -5 °C (modifiziert aus [138]).	78
5.18	Statistische Auswertung der Modellfehler in Abhängigkeit des irreversiblen Ladungsverlustes bei einer Anregung der SEI (10 Hz) in a) und der ionischen Migration (500 Hz) in b). Toleranzwerte $\Psi_{3\sigma}$ und $\Psi_{6\sigma}$ des Detektionsalgorithmus dargestellt als gestrichelte, horizontale Linien.	80
6.1	Flussdiagramm der durchgeführten Schnellladeexperimente und der Präparationen bei den verwendeten Zellen.	85
6.2	Ersatzschaltbildmodell der Halbzellimpedanz für die gewünschte Interkalation in a), für beginnende LM in c) und für fortgeschrittene LM mit partiellem Kurzschluss der SEI-Impedanz in e). Graphische Darstellung des Li^+ -Transportpfades bei der gewünschten Interkalation in b), bei der beginnenden LM in d) und bei fortgeschrittener LM in f) (modifiziert aus [134]).	87
6.3	Anodenpotential während der Lithierung in a) und der Relaxation in b). Normierte Impedanz während der Lithierung in c) und der Relaxation in d). Das Detektionsergebnis der Impedanzrelaxationsmethode ist zusätzlich in d) angegeben. Minimum im Potentialverlauf hervorgehoben mit gestrichelten Linien in a) und c). Offset bei der Potentialmessung aufgrund des Widerstands der Ionenmigration im Separator in e). Experimentelle Durchführung bei 5 °C (modifiziert aus [134]).	88
6.4	Sensitivitätsanalyse der Frequenzanregung für die Detektion von LM. Normierter Widerstand in a), erste und zweite Ableitung des Widerstandes in b) und c). Normierte Reaktanz in d), erste und zweite Ableitung der Reaktanz in e) und f). Experimentelle Durchführung bei 5 °C (modifiziert aus [134]).	90
6.5	Impedanzanalyse während des Ladevorgangs für die sensitivste Frequenz. Normierter Widerstand in a), erste und zweite Ableitung des Widerstandes in b) und c). Normierte Reaktanz in d), erste und zweite Ableitung der Reaktanz in e) und f). R und X sind von der Impedanz der SEI abgeleitet. Der Punkt des minimalen Potentials ist durch gestrichelte vertikale Linien hervorgehoben. Toleranzwert der zweiten Ableitung für die Detektion von LM als durchgezogene, schwarze, horizontale Linie in c) und f). Experimentelle Durchführung bei 5 °C (modifiziert aus [134]).	91
6.6	Analyse der Polarisierungseffekte während der Schnellladung der Vollzelle. Klemmenspannung in a), Zelloberflächentemperatur in b), normierte Impedanz in c), erste und zweite Ableitung des Widerstandes der SEI in d) und e) und zweite Ableitung der Reaktanz der SEI in f). Toleranzwert der zweiten Ableitung für die Detektion von LM als durchgezogene, horizontale Linie in e) und f). Im ausgegrauten Bereich sind die Ergebnisse gemäß linearem Kramers-Kronig Test nicht robust. Der Ladezustand, an dem die Ladeschlussspannung überschritten wurde, ist durch gestrichelte, vertikale Linien markiert. Experimentelle Durchführung bei 5 °C (modifiziert aus [134]).	93

6.7	Retrospektive Detektion von LM nach Ladephasen variabler C-Rate mittels DVA in a) und Impedanzrelaxationsmethode in b). Experimentelle Durchführung bei 5 °C (modifiziert aus [134]).	94
7.1	Übersicht bekannter Schnellladestrategien. CC-Ladestrategie in a), Pulsladen nach Li et al. [163] in b), Boosterladen nach Notten et al. [164] in c), Multi-Step-CC-Ladestrategie in d) und Modellbasierte Laderegelung gemäß Schindler et al. [83] in e) (modifiziert aus [45]).	98
7.2	Flussdiagramm der angewandten Betriebsstrategien für das Langzeitexperiment. Die Strategie mit konventionellem CCCV-Ladeverfahren ist in a) dargestellt. Die neu entwickelte, detektionsbasierte Laderegelung ist in b) dargestellt (modifiziert aus [186]). . .	100
7.3	Ergebnisse der detektionsbasierten Laderegelung der exemplarischen Zelle 3 in a) und b). Alle C-Raten in a) und die über 50 Zyklen gemittelten C-Raten in b). Die gemittelten C-Raten aller Zellen in c) und der Verlauf des Alterungszustands aller Zellen in d) (modifiziert aus [186]).	102
7.4	Entwicklung der Impedanz von Zelle 3 über den Verlauf der Langzeitstudie. Die EIS wurde im Rahmen der regelmäßigen Alterungsdiagnose bei 25 °C und im Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 10 kHz aufgenommen. Die EIS nach 0 und 50 Zyklen ist in a), nach 0 und 100 Zyklen in b), nach 0 und 150 Zyklen in c) und nach 0 und 200 Zyklen in d) dargestellt (modifiziert aus [186]).	103
7.5	Differentielle Spannungsanalyse vor und nach der Langzeitstudie für Zelle 2 mit Strategie I in a), Zelle 3 mit Strategie II in b) und Zelle 6 mit der optimierten Strategie II in c). Degradationsindikatoren Q_1 und Q_2 sind zusätzlich in a) eingezeichnet (modifiziert aus [186]).	105
7.6	Sensitivitätsanalyse von variierenden Messbedingungen. Variierende Detektionsdauer in a) bis c). Variierendes Signal-Rausch-Verhältnis (SRV) in d) bis f). Der Anteil von Misskategorisierungen in a) und d). Der Anteil kritischer Misskategorisierungen in b) und e). Verteilung der Detektionsergebnisse „wahrscheinlich keine LM“ ($k_{LM} = 0$), „wahrscheinlich LM“ ($k_{LM} = 0,5$) und „definitiv LM“ ($k_{LM} = 1$) in c) und f) (modifiziert aus [186]).	107
8.1	Zusammenfassender Vergleich der entwickelten Methoden.	110
A.1	Messumgebung für Experimente an der kommerziellen Vollzelle bestehend aus dem Zelltester Arbin LBT 5V-25A mit insgesamt acht Kanälen, dem Impedanzspektroskop Zahner Zennium Pro mit nur einem Kanal, der Klimakammer Binder MK 115, den Versuchsobjekten, der selbstentwickelten Schalteinheit und der Ansteuerung von Zelltester und Impedanzspektroskop über den PC und die entsprechende Software.	133
B.1	Kramers-Kronig-Residuen der EIS der Halbzelle über den Verlauf der Lithierung mit 0,75C in a) bis c) und zu Beginn der Relaxation in d). Kramers-Kronig-Residuen der EIS der Vollzelle über den Verlauf der Ladephase mit 3C in e) bis g) und zu Beginn der Relaxation in h) (modifiziert aus [134]).	136

B.2	Anodenpotential während der Lithiierung in a) und der Relaxation in b). Normalisierte Impedanz während der Lithiierung in c) und der Relaxation in d). Das Detektionsergebnis der Impedanzrelaxationsmethode ist zusätzlich in d) angegeben. Minimum des Potentials hervorgehoben mit gestrichelten Linien in a) und c). Offset bei der Potentialmessung aufgrund des Widerstands der Ionenmigration im Elektrolyten in e). Ergebnisse der zweiten Probe (modifiziert aus [134]).	137
B.3	Sensitivitätsanalyse der Impedanzanregung für die Detektion von LM mit der zweiten Probe. Normierter Realteil der Impedanz in a), erste und zweite Ableitung des Realteils in b) und c). Normierter Imaginärteil der Impedanz in d), erste und zweite Ableitung des Imaginärteils in e) und f) (modifiziert aus [134]).	137
B.4	Impedanzanalyse während des Ladevorgangs für die sensitivste Frequenz mit der zweiten Probe. Normierter Realteil der Impedanz in a), erste und zweite Ableitung des Realteils in b) und c). Normierter Imaginärteil der Impedanz in d), erste und zweite Ableitung des Imaginärteils in e) und f). R und X sind von der Impedanz der SEI abgeleitet. Der Punkt des minimalen Potentials ist durch gestrichelte vertikale Linien hervorgehoben. Toleranzwert der zweiten Ableitung für die Detektion von LM als durchgezogene, schwarze, horizontale Linie in c) und f) (modifiziert aus [134]).	138
B.5	Auswertung der Ergebnisse der introspektiven Detektion an der zweiten Vollzelle. Klemmenspannung a), Zelloberflächentemperatur b), normierte Impedanz c), erste d) und zweite Ableitung des Realteils der SEI-Impedanz e) und zweite Ableitung des Imaginärteils der SEI-Impedanz f) während des Ladens. Klemmenspannung g), differentielle Spannungsanalyse h) und Impedanzanalyse i) während der Relaxation. Toleranzwert der zweiten Ableitung für die Detektion von LM als durchgezogene, horizontale Linie in e) und f). Im ausgegrauten Bereich sind die Ergebnisse gemäß Kramers-Kronig Test nicht robust. Der Ladezustand, an dem die Ladeschlussspannung überschritten wurde, ist durch gestrichelte, vertikale Linien markiert (modifiziert aus [134]).	139
B.6	Geregelter Strom und resultierende Spannung während des ersten Zyklus in a) und c) und während der ersten 25 Zyklen in b) und d). Für die Betriebsstrategie I mit CCCV-Ladefahren wird die vom Hersteller empfohlene Ladeschlussspannung U_{LS} nicht überschritten (modifiziert aus [186]).	140
B.7	Geregelter Strom und resultierende Spannung, sowie Temperatur während des ersten Zyklus in a), c) und e) und während der ersten 25 Zyklen in b) und d) und f). Für die Betriebsstrategie II mit detektionsbasierter Laderegulierung wird die vom Hersteller empfohlene Ladeschlussspannung U_{LS} überschritten (modifiziert aus [186]).	141
B.8	Vergleich der Impedanz der Zelle 5 und 6 Zu Beginn der Langzeitstudie (modifiziert aus [186]).	141

Tabellenverzeichnis

2.1	Graphitische Interkalationsstufen in Abhängigkeit des Lithierungsgrades x [32; 33].	8
4.1	Spezifikationen der Batterie vom Hersteller A123 Systems.	34
4.2	Zusammenfassung der identifizierten Prozesse, deren charakteristische Anregungsfrequenzen (*für 5 °C) und Aktivierungsenergien für Halbzellen (HZ) und Vollzellen (VZ)..	50
5.1	Überblick der durchgeführten Messungen.	53
5.2	Zusammenfassung der wichtigsten Transportprozesse, deren Zeitkonstanten, in welcher Komponente sie stattfinden, und mit welchen konzentrierten Elementen sie im Zeitbereich modelliert werden.	58
5.3	Mittel- und Toleranzwerte für den Detektionsalgorithmus aus den Relaxationsmessdaten.	64
5.4	Mittel- und Toleranzwerte für den Detektionsalgorithmus aus den Entladungsmessdaten.	65
5.5	Mittel- und Toleranzwerte für den Detektionsalgorithmus aus den Relaxationsmessdaten.	79
6.1	Applizierte C-Raten des Experiments für Halb- und Vollzellen.	85
7.1	Ergebnisse der Langzeitstudie mit gemittelten C-Raten, der gemittelten Spannung am Ende der Ladephase U_{\max} und dem Kapazitätsverlust Δ SOH	103
A.1	Spezifikationen des Zelltesters Arbin LBT 5V-25A.	134
A.2	Spezifikationen des Zelltesters Arbin LBTX20084.	134
A.3	Spezifikationen des Impedanzspektroskops Zahner Zennium Pro im galvanostatischen Betrieb.	134
A.4	Spezifikationen des Imepdanzspektroskops Gamry Interface 1010E im galvanostatischen Betrieb.	135
A.5	Spezifikationen der Batterie vom Hersteller Routejade.	135

Anhang

A Messumgebung

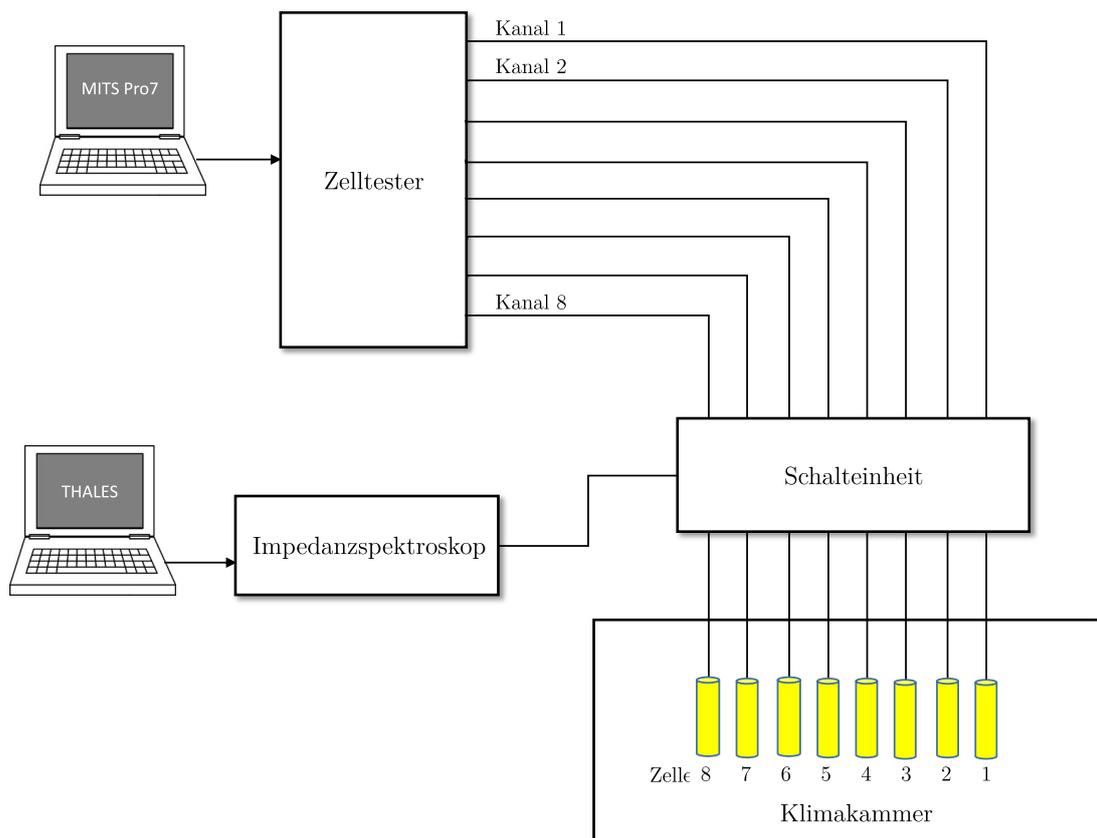


Abbildung A.1: Messumgebung für Experimente an der kommerziellen Vollzelle bestehend aus dem Zelltester Arbin LBT 5V-25A mit insgesamt acht Kanälen, dem Impedanzspektroskop Zahner Zennium Pro mit nur einem Kanal, der Klimakammer Binder MK 115, den Versuchsobjekten, der selbstentwickelten Schalteinheit und der Ansteuerung von Zelltester und Impedanzspektroskop über den PC und die entsprechende Software.

Tabelle A.1: Spezifikationen des Zelltesters Arbin LBT 5V-25A.

Messgröße	Spezifikation	Wert
Strom	Messbereiche	25 A, 10 A, 1 A, 100 mA
	Messgenauigkeit	< 100 ppm
	Messauflösung	0,0003 %
	Regelgenauigkeit	< $\pm 0,02$ %
Spannung	Messbereich	0 V - 5 V
	Messgenauigkeit	< 100 ppm
	Messauflösung	< 1 μ V
	Regelgenauigkeit	< $\pm 0,02$ %
Zeit	Abtastrate	200 Hz

Tabelle A.2: Spezifikationen des Zelltesters Arbin LBTX20084.

Messgröße	Spezifikation	Wert
Strom	Messbereiche	200 mA, 10 mA, 1 mA, 100 μ A
	Messauflösung	24 bit
	Regelgenauigkeit	0,02 %
Spannung	Messbereich	-5 V - 5 V
	Messgenauigkeit	100 ppm
	Messauflösung	1 μ V
	Regelgenauigkeit	0,02 %
Zeit	Abtastrate	200 Hz

Tabelle A.3: Spezifikationen des Impedanzspektroskops Zahner Zennium Pro im galvanostatischen Betrieb.

Messgröße	Spezifikation	Wert
Frequenz	Frequenzbereich	10 μ Hz - 8 MHz
	AC Amplitude	0 V - 2 V
	Regelgenauigkeit Frequenz	< 0,0025 %
	Auflösung Frequenz	0,0025 %
Eingang	Spannungsbereich	$\pm 5,5$ V
	Auflösung Spannung	2,5 nV
	Messgenauigkeit Spannung	± 50 μ V
	Auflösung DC-Strom	$\pm 0,02$ %
	Messgenauigkeit DC-Strom	$\pm 0,2$ %
Ausgang	Strombereich	± 3 A
	Auflösung Strom	32 bit
	Genauigkeit Strom	0,02 %
	Regelbereich DC-Strom	± 1 nA - ± 3 A

Tabelle A.4: Spezifikationen des Impedanzspektroskops Gamry Interface 1010E im galvanostatischen Betrieb.

Messgröße	Spezifikation	Wert
Frequenz	Frequenzbereich	10 μ Hz - 2 MHz
	AC Amplitude	17,8 μ V - 2,33 V
Eingang	Spannungsbereich	± 12 V
	Auflösung Spannung	1 μ V
	Messgenauigkeit Spannung	± 1 μ V
	Auflösung Strom	0,0033 %
	Messgenauigkeit Strom	± 5 pA
Ausgang	Strombereich	± 1 A
	Auflösung Strom	5 fA
	Genauigkeit Strom	± 5 pA

Tabelle A.5: Spezifikationen der Batterie vom Hersteller Routejade.

Batterie	Routejade SLPB 526495
Format	Pouch-Zelle
Zellchemie	C LCO/LNO
Kapazität	3,3 Ah
Spannungsgrenzen	2,7 - 4,2 V
Anwendung	Hochenergie

B Ergänzende Ergebnisse

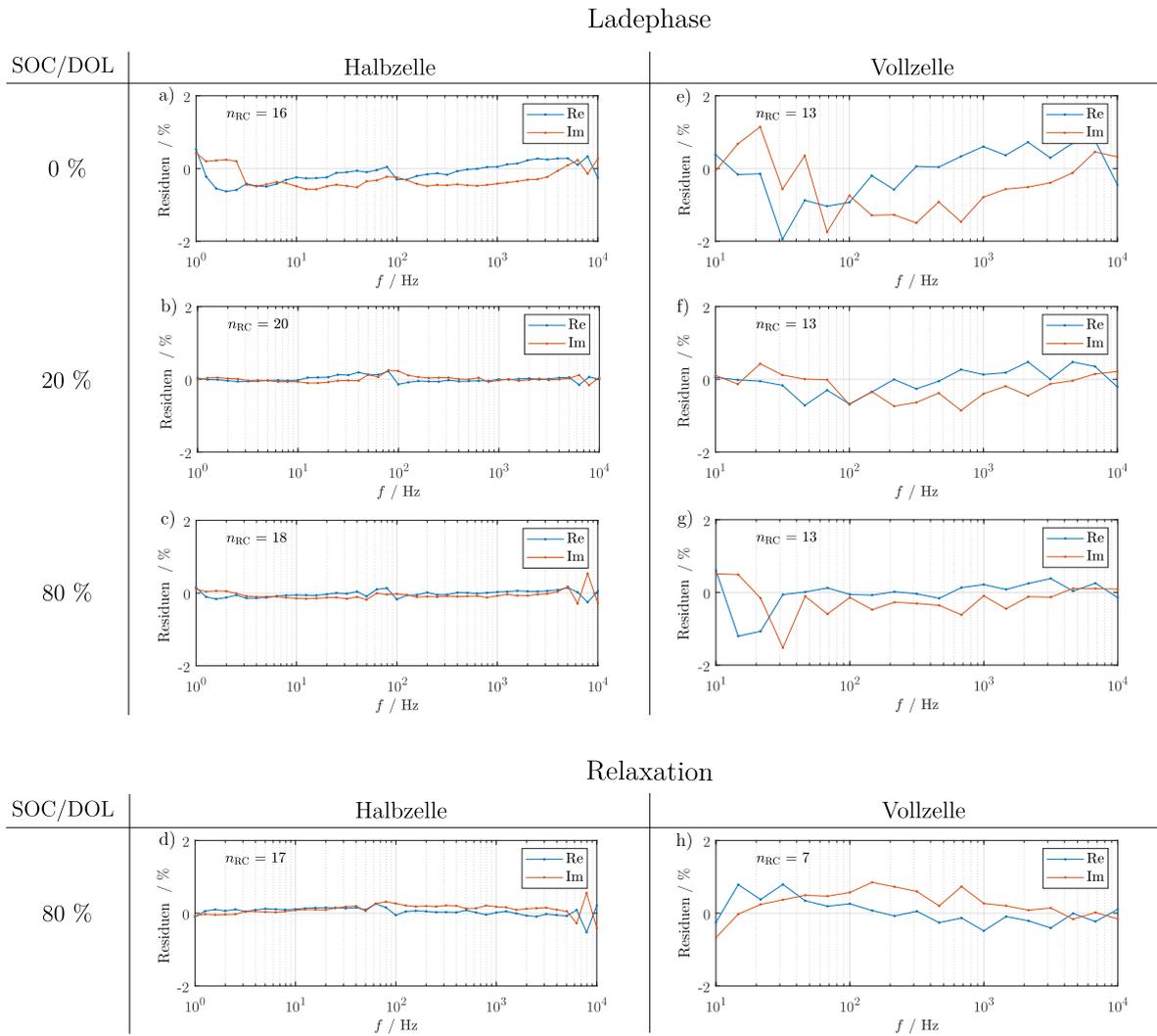


Abbildung B.1: Kramers-Kronig-Residuen der EIS der Halbzelle über den Verlauf der Lithierung mit 0,75C in a) bis c) und zu Beginn der Relaxation in d). Kramers-Kronig-Residuen der EIS der Vollzelle über den Verlauf der Ladephase mit 3C in e) bis g) und zu Beginn der Relaxation in h) (modifiziert aus [134]).

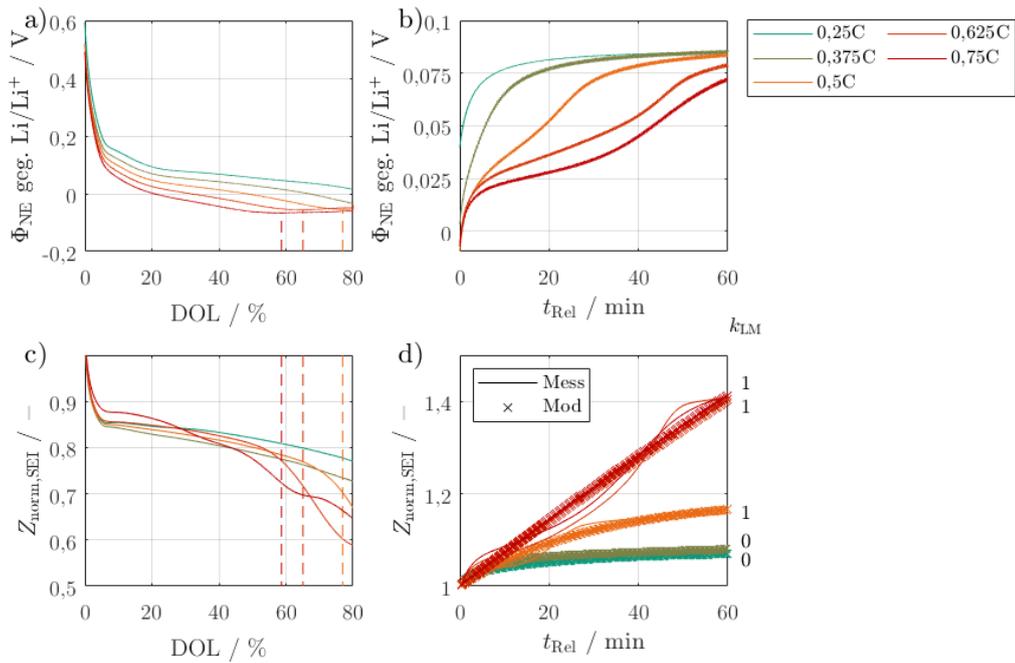


Abbildung B.2: Anodenpotential während der Lithiierung in a) und der Relaxation in b). Normalisierte Impedanz während der Lithiierung in c) und der Relaxation in d). Das Detektionsergebnis der Impedanzrelaxationsmethode ist zusätzlich in d) angegeben. Minimum des Potentials hervorgehoben mit gestrichelten Linien in a) und c). Offset bei der Potentialmessung aufgrund des Widerstands der Ionenmigration im Elektrolyten in e). Ergebnisse der zweiten Probe (modifiziert aus [134]).

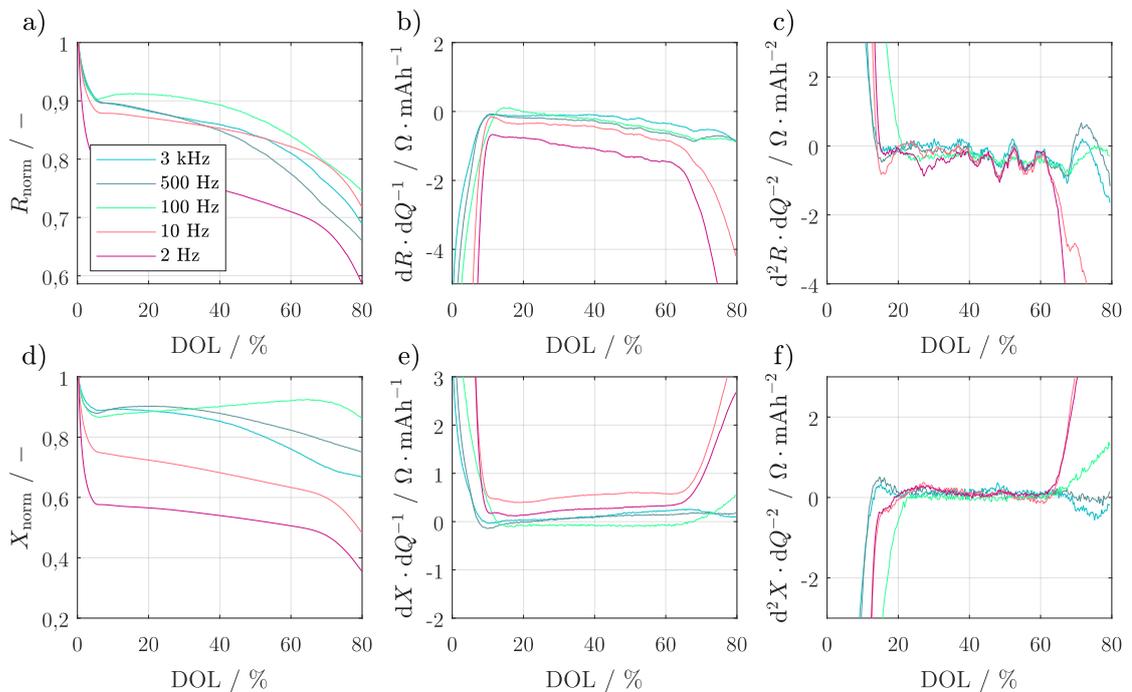


Abbildung B.3: Sensitivitätsanalyse der Impedanzanregung für die Detektion von LM mit der zweiten Probe. Normierter Realteil der Impedanz in a), erste und zweite Ableitung des Realteils in b) und c). Normierter Imaginärteil der Impedanz in d), erste und zweite Ableitung des Imaginärteils in e) und f) (modifiziert aus [134]).

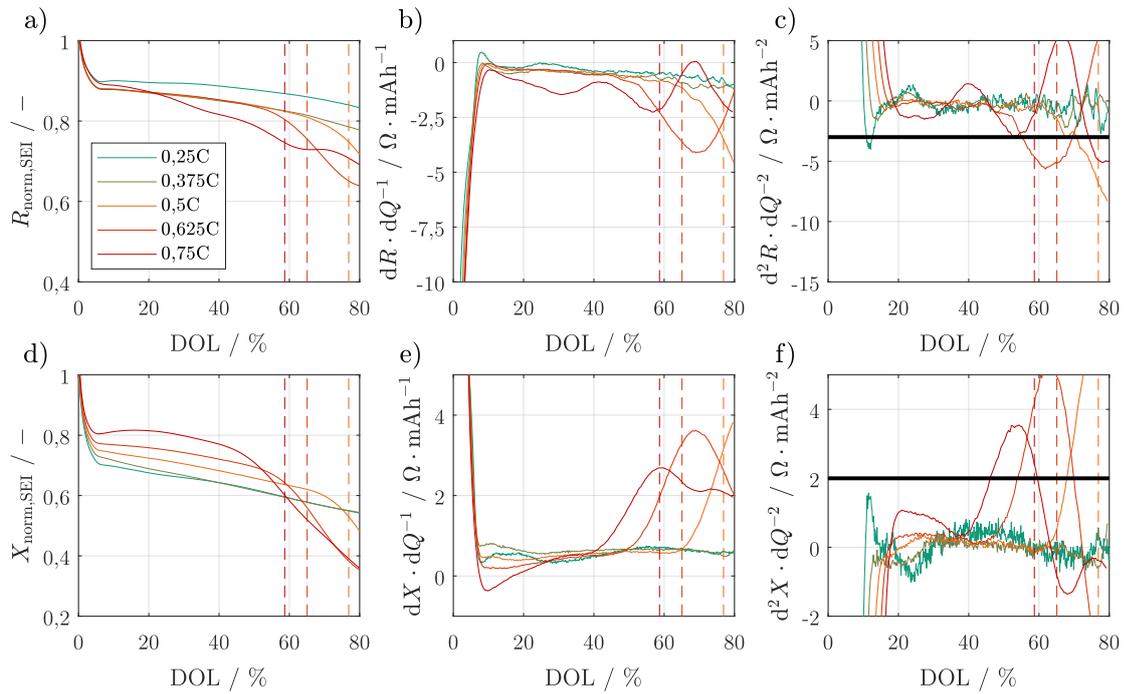


Abbildung B.4: Impedanzanalyse während des Ladevorgangs für die sensitivste Frequenz mit der zweiten Probe. Normierter Realteil der Impedanz in a), erste und zweite Ableitung des Realteils in b) und c). Normierter Imaginärteil der Impedanz in d), erste und zweite Ableitung des Imaginärteils in e) und f). R und X sind von der Impedanz der SEI abgeleitet. Der Punkt des minimalen Potentials ist durch gestrichelte vertikale Linien hervorgehoben. Toleranzwert der zweiten Ableitung für die Detektion von LM als durchgezogene, schwarze, horizontale Linie in c) und f) (modifiziert aus [134]).

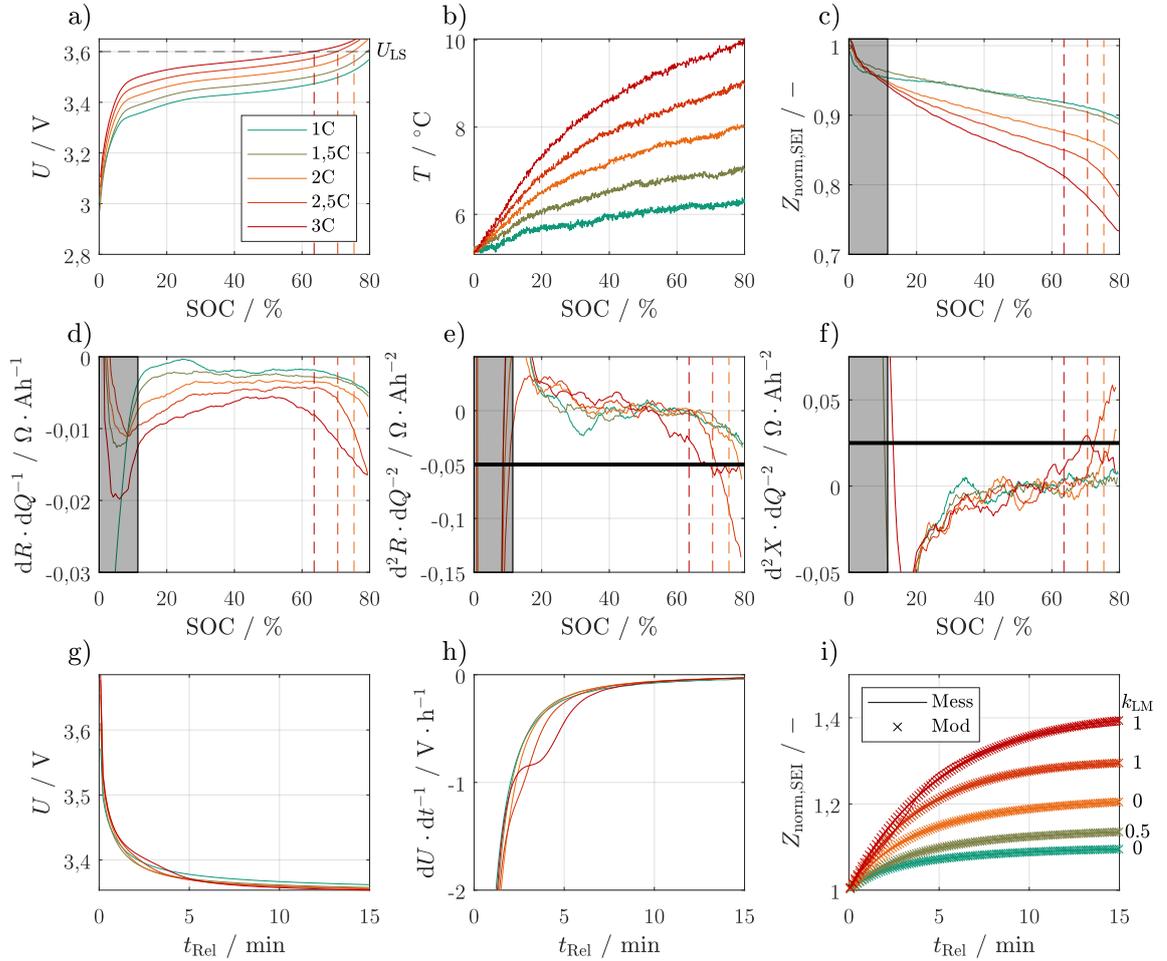


Abbildung B.5: Auswertung der Ergebnisse der introspektiven Detektion an der zweiten Vollzelle. Klemmenspannung a), Zelloberflächentemperatur b), normierte Impedanz c), erste d) und zweite Ableitung des Realteils der SEI-Impedanz e) und zweite Ableitung des Imaginärteils der SEI-Impedanz f) während des Ladens. Klemmenspannung g), differentielle Spannungsanalyse h) und Impedanzanalyse i) während der Relaxation. Toleranzwert der zweiten Ableitung für die Detektion von LM als durchgezogene, horizontale Linie in e) und f). Im ausgegrauten Bereich sind die Ergebnisse gemäß Kramers-Kronig Test nicht robust. Der Ladezustand, an dem die Ladeschlussspannung überschritten wurde, ist durch gestrichelte, vertikale Linien markiert (modifiziert aus [134]).

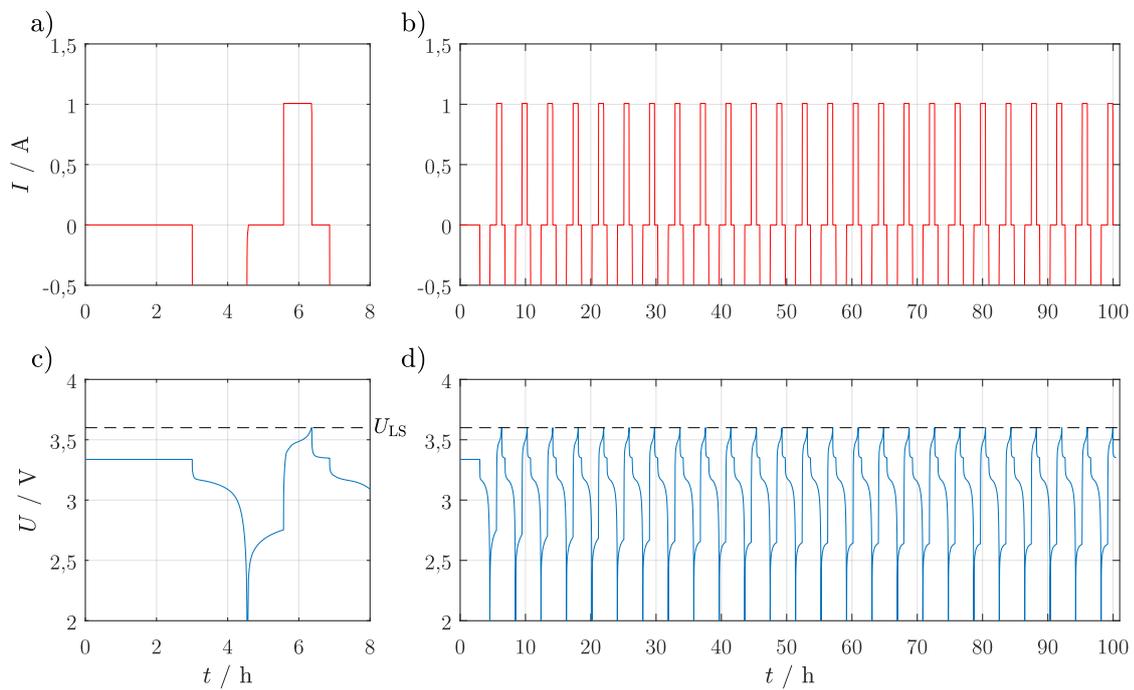


Abbildung B.6: Geregelter Strom und resultierende Spannung während des ersten Zyklus in a) und c) und während der ersten 25 Zyklen in b) und d). Für die Betriebsstrategie I mit CCCV-Ladeverfahren wird die vom Hersteller empfohlene Ladeschlussspannung U_{LS} nicht überschritten (modifiziert aus [186]).

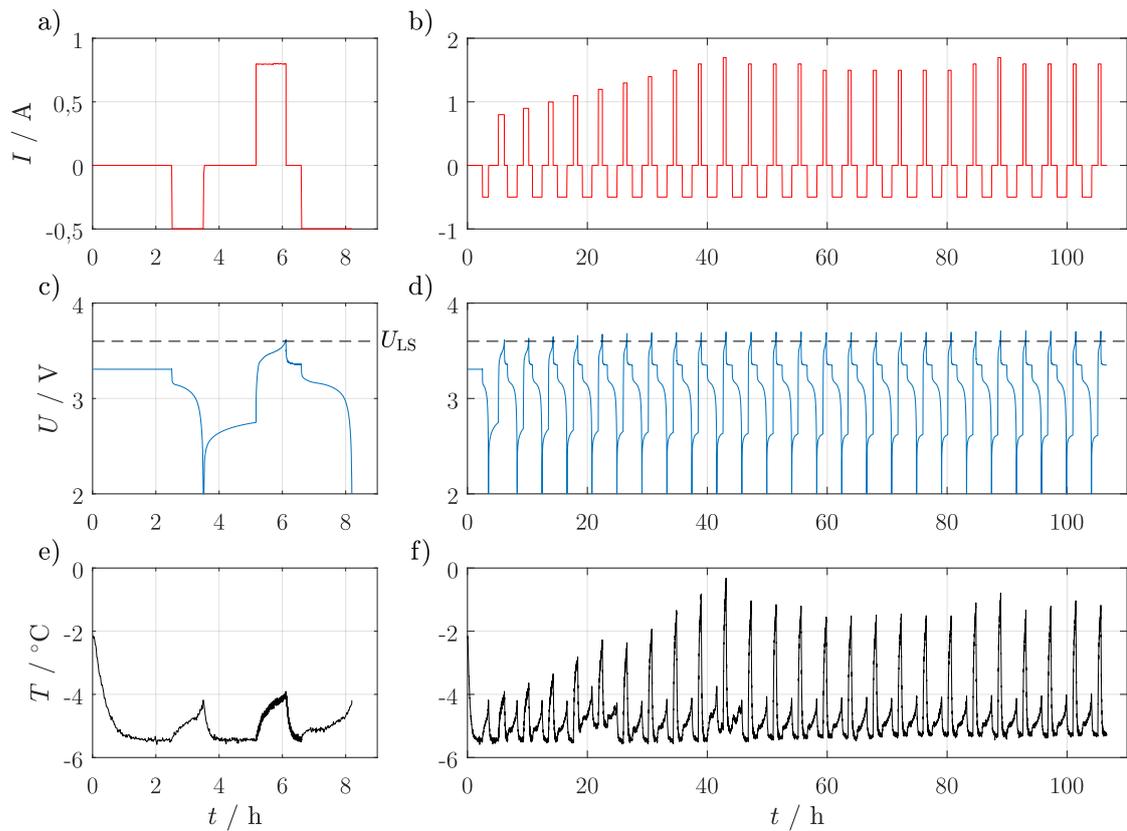


Abbildung B.7: Geregelter Strom und resultierende Spannung, sowie Temperatur während des ersten Zyklus in a), c) und e) und während der ersten 25 Zyklen in b) und d) und f). Für die Betriebsstrategie II mit detektionsbasierter Laderegelung wird die vom Hersteller empfohlene Ladeschlussspannung U_{LS} überschritten (modifiziert aus [186]).

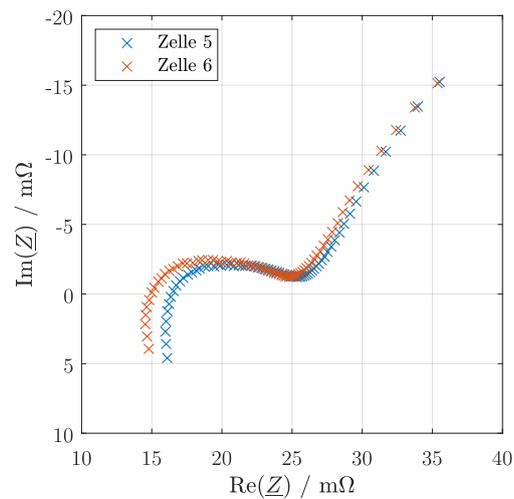


Abbildung B.8: Vergleich der Impedanz der Zelle 5 und 6 Zu Beginn der Langzeitstudie (modifiziert aus [186]).

C Lebenslauf

Persönliches

Vorname: Felix
Nachname: Katzer
Geburtstag: 02.02.1991
Geburtsort: Detmold

Ausbildung

2015-2018 Studium der Energietechnik (M.Sc.), Universität Bayreuth, Deutschland
2011-2015 Studium der Zukunftsenergien (B.Eng.), Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Deutschland
2010 Abitur, Stadtgymnasium Detmold, Nordrhein-Westfalen

Abschlussarbeiten

Studium Energietechnik
Titel Diagnose des Polarisationsverhaltens von Lithium-Ionen-Batterien für eine in-situ-Detektion von Lithium-Metallabscheidung
Betreuer Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer, Markus Hahn M.Sc.
Institut Universität Bayreuth, Lehrstuhl Elektrische Energiesysteme

Studium Zukunftsenergien
Titel Entwicklung von Butan-befüllten Wärmerohren für solarthermische Kollektoren
Betreuer Prof. Dr.-Ing. Klaus Heikrodt, Dr.-Ing. Sebastian Föste
Institut Institut für Solarenergieforschung Hameln

Wissenschaftliche Erfahrung

2018-heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Bayreuth, Lehrstuhl Elektrische Energiesysteme
2014-2015 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Solarenergieforschung in Hameln

D Publikationsliste

Wissenschaftliche Artikel

- [I] Katzer, F.; Mößle, P.; Schamel, M.; Danzer, M.A. *Adaptive fast charging control using impedance-based detection of lithium deposition*, In: *Journal of Power Sources* 555, S. 232354, 2023
- [II] Katzer, F.; Rütther, T.; Plank, C.; Roth, F.; Danzer, M.A. *Analyses of polarisation effects and operando detection of lithium deposition in experimental half- and commercial full-cells*, In: *Electrochimica Acta* 436, S. 141401, 2022
- [III] Jahn, L.; Katzer, F.; Danzer, M.A. *Combined dilatometry and voltage analysis for a reliable detection of lithium deposition on graphitic anodes*, In: *Journal of Power Sources* 520, S. 230870, 2022
- [IV] Hahn, M.; Grüne, L.; Plank, C.; Katzer, F.; Rütther, T.; Jahn, L.; Danzer, M.A. *Model predictive fast charging control by means of a real-time discrete electrochemical model*, In: *Journal of Energy Storage* 42, S. 103056, 2021
- [V] Katzer, F.; Jahn, L.; Hahn, M.; Danzer, M.A. *Model-based lithium deposition detection method using differential voltage analysis*, In: *Journal of Power Sources* 512 (4), S. 230449, 2021
- [VI] Katzer, F.; Danzer, M.A.; *Analysis and detection of lithium deposition after fast charging of lithium-ion batteries by investigating the impedance relaxation*, In: *Journal of Power Sources* 503, S. 230009, 2021
- [VII] Hahn, M.; Schiela, A.; Mößle, P.; Katzer, F.; Danzer, M.A. *Revealing inhomogeneities in electrode lithiation using a real-time discrete electro-chemical model*, In: *Journal of Power Sources* 477 (2), S. 228672, 2020

Konferenzbeiträge

- [VIII] Danzer, M.A.; Katzer, F.; Jahn, L. *Reliable operando detection of lithium deposition via voltage, impedance, and dilation measurements*, Advanced Battery Power, 2023, Aachen, Germany
- [IX] Katzer, F.; Rütther, T.; Plank, C.; Danzer, M.A. *Impedance-Based Online Detection of Lithium-Deposition with Graphite Half-Cells*, 242nd Electrochemical Society Meeting (ECS), 2022, Atlanta, U.S.
- [X] Katzer, F.; Jahn, L.; Danzer, M.A. *Complementary operando detection of metallic lithium deposition in lithium-ion batteries with high sensitivity*, International Battery Association (IBA), 2022, Bled, Slovenia
- [XI] Katzer, F.; Danzer, M.A. *Experimental study on detecting and quantifying lithium-deposition with differential voltage analysis and coulomb-counting*, Advanced Battery Power, 2021, Online
- [XII] Jahn, L.; Katzer, F.; Danzer, M.A. *Dilatometry relaxation as a detection method for reversible lithium deposition in lithium-ion batteries*, Advanced Battery Power, 2021, Online
- [XIII] Katzer, F.; Danzer, M.A. *Single frequency impedance analysis as a novel detection method for lithium deposition in lithium-ion batteries*, Ulm Electrochemical Talks (UECT), 2018, Ulm, Germany