Helmholtz Institute Ulm
Electrochemical Energy Storage

ulm university universität ulm

Zerstörungsfreie Charakterisierung von Lithium-Plating in Lithium-Ionen-Batterien

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Mathias Petzl

aus Göppingen

Ulm 2015

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Joachim Ankerhold
Gutachter:	1.) Prof. Dr. Werner Tillmetz
	2.) Prof. Dr. Timo Jacob
Tag der Promotion:	28.07.2015

Erklärung

Teile meiner Dissertation wurden in folgenden Fachartikeln veröffentlicht:

Advancements in OCV Measurement and Analysis for Lithium-Ion Batteries
M. Petzl, M.A. Danzer, *IEEE Trans. Energy Convers.* 28 (2013) 675

Copyright: © 2013 IEEE. Reprinted, with permission, from Mathias Petzl, Michael A. Danzer, Advancements in OCV Measurement and Analysis for Lithium-Ion Batteries, IEEE Transactions on Energy Conversion, September 2013

Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries
M. Petzl, M.A. Danzer, *J. Power Sources* 254 (2014) 80

Copyright: Reprinted from Journal of Power Sources, 254, Mathias Petzl, Michael A. Danzer, Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries, 80-87, Copyright 2013, with permission from Elsevier. (License number: 3697170885938)

Lithium plating in a commercial lithium-ion battery - A low-temperature aging study
M. Petzl, M. Kasper, M.A. Danzer, *J. Power Sources* 275 (2015) 799

Copyright: Reprinted from Journal of Power Sources, 275, Mathias Petzl, Michael Kasper, Michael A. Danzer, Lithium plating in a commercial lithium-ion battery - A low-temperature aging study, 799-807, Copyright 2014, with permission from Elsevier. (License number: 3697180233480)

Kurzzusammenfassung (Abstract)

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der zerstörungsfreien Charakterisierung bzw. Detektion und Quantifizierung von Lithium-Plating in kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien. Lithium-Plating steht hierbei für die Abscheidung von metallischem Lithium auf der negativen Graphitelektrode (bzw. Graphitpartikel). Dieser Alterungsprozess tritt hauptsächlich bei tiefen Temperaturen und hohen Ladeströmen auf, da in diesen Fällen eine starke Polarisation der Graphitelektrode erfolgt und deren Potential unter das reversible Lithiumpotential (< 0 V gegen Li/Li^+) absinken kann. Jedoch werden in kommerziellen Zellen keine Referenzelektroden verbaut, was eine elektrochemische bzw. zerstörungsfreie Nachweismethode für Lithium-Plating anhand der Vollzellenspannung erforderlich macht.

Die untersuchte Zelle besitzt eine negative Graphitelektrode und Lithiumeisenphosphat (LFP) als Aktivmaterial der positiven Elektrode. Aufgrund der sehr flachen Spannungskennlinie der LFP-Elektrode konnte das elektrochemische Verhalten der Graphitelektrode von der Zellspannungskurve abgeleitet werden. Dieses Verhalten der positiven LFP-Elektrode als eine Art Referenzelektrode ist für die vorgestellte Detektionsmethode von entscheidender Bedeutung.
Der zerstörungsfreie bzw. elektrochemische Nachweis von Lithium-Plating erfolgt indirekt während der Entladung nach verschiedenen Ladeschritten bei tiefen Temperaturen ($\leq$ -20°C). Dabei wurde abhängig vom Ladestrom und dem maximalen Ladezustand ein neues Spannungsplateau im Entladeprofil beobachtet. Dieses Plateau ist auf die Oxidation von metallischem Lithium (Lithium-Stripping) zurückzuführen. Lithium-Plating kann somit indirekt über die Rückreaktion nachgewiesen werden, wobei das Stripping-Plateau nur auftritt, wenn im vorherigen Ladeschritt metallisches Lithium abgeschieden wurde. Die differentielle Spannungsanalyse des Stripping-Plateaus ermöglicht anschließend eine Abschätzung der Masse des oxidierten Lithiums, womit auch die insgesamt abgeschiedene Lithiummenge bestimmt werden konnte.

Der Detektion von Lithium-Plating folgt die Untersuchung der langfristigen Alterungseffekte dieses Prozesses, wobei die hierfür notwendigen Betriebsbedingungen aus den obigen Messungen abgeleitet wurden. Die entsprechenden Alterungszyklen weisen einen Wendepunkt der relativen Kapazität bzw. des Kapazitätsverlusts auf. Die Ursache für dieses besondere Verhalten konnte über differentielle Analyse der Zellspannungskurven bzw. deren Veränderungen aufgeklärt werden. Es zeigt sich, dass langfristiges Lithium-Plating eine Verschiebung der Elektrodenbalance aufgrund des Verlusts von aktivem bzw. zyklisierbarem Lithium bewirkt. Daher fällt das Graphitpotential ab einer bestimmten Zyklenzahl nicht mehr unter 0 V gegen Li/Li^+und es tritt dementsprechend kein weiteres Lithium-Plating auf.
Bei der anschließenden Post-mortem-Analyse der gealterten Graphitelektroden wurden Schichtdicke und Flächenmasse des abgeschiedenen Lithiums bestimmt. Dadurch konnten die Ergebnisse der rein elektrochemischen Untersuchungen unterstützt bzw. bestätigt werden.

Aufgrund der einfachen Anwendbarkeit während des Zellbetriebs besitzt die vorgestellte Detektionsmethode eine hohe Relevanz für zukünftige Batteriemanagementsysteme (BMS).

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **9**

1.1 Hintergrund und Motivation . . . 9
1.2 Zielsetzung der Arbeit . . . 12
1.3 Gliederung der Arbeit . . . 13

2 Grundlagen **15**

2.1 Lithium-Ionen-Technologie . . . 15
2.1.1 Funktionsweise und Aufbau einer Zelle . . . 15
2.1.2 Thermodynamik . . . 18
2.1.3 Physikalische Prozesse . . . 20
2.2 Zellchemie . . . 22
2.2.1 Negative Elektrode . . . 23
2.2.2 Positive Elektrode . . . 23
2.2.3 Elektrolyt . . . 24
2.3 Graphit . . . 26
2.3.1 Phasenverhalten . . . 26
2.3.2 Solid Electrolyte Interphase . . . 27
2.4 Lithiumeisenphosphat . . . 29
2.4.1 Elektrochemisches Verhalten . . . 29
2.4.2 Mechanismus der Lithiumioneninterkalation . . . 30
2.5 Alterung . . . 32
2.5.1 Degradationsmechanismen . . . 32
2.5.2 Elektrodenbalancierung . . . 34
2.6 Lithium-Plating . . . 37
2.6.1 Elektrochemische Grundlagen . . . 37
2.6.2 Morphologie . . . 39
2.6.3 Alterungseffekte . . . 40
2.6.4 Nachweismethoden . . . 42
2.6.5 Anwendungsorientierte Modellierung . . . 44

3 Methoden **45**

3.1 Gleichstrommethoden . . . 45
3.1.1 Kapazitätstest . . . 46
3.1.2 Ruhespannungsmessungen OCV . . . 47
3.1.3 Differentielle Spannungsanalyse . . . 47
3.1.4 Differentielle Kapazitätsanalyse . . . 48

3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . 49
3.2.1 Grundlagen und Anwendung . . . 49
3.2.2 Elektrochemische Ersatzschaltbildmodellierung . . . 50
3.2.3 Verteilung von Relaxationszeiten . . . 52
3.3 Analytische Methoden . . . 53
3.3.1 Post-mortem-Analyse . . . 53
3.3.2 Röntgenradiographie und Tomographie . . . 53

4 Experimentelles 55
4.1 Laborausstattung . . . 55
4.1.1 Batterietestsystem . . . 55
4.1.2 Klimakammer . . . 56
4.2 Untersuchte Lithium-Ionen-Zelle . . . 57
4.3 Messprozeduren . . . 58

5 Ergebnisse und Diskussion 63
5.1 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden . . . 63
5.1.1 OCV-Messungen . . . 63
5.1.1.1 Pseudo-OCV . . . 65
5.1.1.2 Inkrementelle OCV . . . 68
5.1.1.3 Interpolation inkrementeller OCV-Messdaten . . . 70
5.1.1.4 Extrapolation des Relaxationsverhaltens . . . 71
5.1.2 Ladezustandsabhängigkeit des Impedanzverhaltens . . . 74
5.1.3 Messungen mit Referenzelektrodenzelle . . . 75
5.1.3.1 Potentialverhalten der Elektroden . . . 75
5.1.3.2 Impedanzverhalten der Elektroden . . . 76
5.2 Kurzfristige Effekte von Lithium-Plating . . . 78
5.2.1 Indirekter Nachweis von Lithium-Plating . . . 78
5.2.2 Quantifizierung von Lithium-Stripping . . . 82
5.2.3 Zusammenhang zwischen Lithium-Plating und Stripping . . . 84
5.2.4 Plating-Verhalten in Abhängigkeit von Betriebsbedingungen . . . 86
5.2.4.1 Reversibles und irreversibles Plating . . . 86
5.2.4.2 Modell des Plating-Stripping-Prozesses . . . 90
5.2.4.3 Wachstumsrate und SOC-Startpunkt . . . 93
5.2.4.4 Reversibilität und Coulomb-Effizienz . . . 96
5.2.5 Relaxationsverhalten nach Lithium-Plating . . . 98
5.2.6 Direkter Plating-Nachweis . . . 101
5.3 Langfristige Effekte von Lithium-Plating . . . 105
5.3.1 Kapazitätsverlust . . . 105
5.3.2 Charakterisierung des Alterungsverhaltens . . . 108
5.3.2.1 Differentielle Analyse . . . 108
5.3.2.2 Impedanzverhalten . . . 112
5.3.3 Reversibilität der Kapazitätsverluste . . . 114

5.3.4 Post-mortem-Analyse 116
5.3.4.1 Oberflächen der gealterten Graphitelektroden 117
5.3.4.2 Dicke der Lithiumschicht 119
5.3.4.3 Flächenmasse des abgeschiedenen Lithiums 122
5.3.5 Neutronen- und Röntgentomographie 125

Zusammenfassung und Ausblick **129**

Literaturverzeichnis **133**

Abkürzungsverzeichnis **143**

Symbolverzeichnis **145**

Veröffentlichungen **147**

Danksagung **149**

Selbständigkeitserklärung **151**

Lebenslauf **153**

1 Einleitung

1.1 Hintergrund und Motivation

In der aktuellen Energiepolitik spielt die vom Deutschen Bundestag beschlossene Energiewende [1] eine immer wichtigere Rolle. Gemeint ist damit der langfristige Wechsel von fossilen und atomaren Energieträgern (Kohle, Erdgas, Erdöl, Uran) zu erneuerbaren Energien, wie z.B. Wind- und Sonnenenergie oder Erdwärme. Die Umstellung auf regenerative Energieträger ist aus verschiedenen Gründen unumgänglich. Bei der Nutzung fossiler Brennstoffe wird das Treibhausgas CO_2 freigesetzt. Weltweit ansteigende CO_2-Emissionen sind die Hauptursache für das Fortschreiten der globalen Erwärmung [2]. Außerdem ist eine Erschöpfung der Vorräte an fossilen Brennstoffen absehbar. Die Auswirkungen werden am Beispiel der Ölpreisentwicklung deutlich. Schwierigkeiten bei der Förderung der verbleibenden Rohstoffreserven führen zu einem globalen Erdölfördermaximum [3], wobei sich der Ölpreis in den letzten 10 Jahren nahezu verdoppelt hat. Viele Ölvorkommen befinden sich zudem in politischen Krisenregionen oder sind nur schwer zu erschließen.
Regenerative Energieträger wie Windkraft und Solarenergie unterliegen jedoch starken Schwankungen in Bezug auf Verfügbarkeit und Energiebereitstellung. Eine effektive Speicherung der erzeugten Energie ist daher besonders wichtig. Nur mittels Speichersystemen können Energieerzeugung und Verbrauch zeitlich entkoppelt bzw. aufeinander abgestimmt werden. Die elektrochemische Stromspeicherung in Akkumulatoren ist dabei eine Möglichkeit hinsichtlich der Netzüberlastung von elektrischen Versorgungsnetzen. Hierfür werden zunehmend Lithium-Ionen-Batterien aufgrund ihrer hohen Energiedichte, Effizienz und Lebensdauer eingesetzt [4]. Zudem machen sinkende Batteriekosten diese Art der stationären Energiespeicherung immer attraktiver. Weitere Anwendungsgebiete von Lithium-Ionen-Batterien sind z.B. Power-Tools, Handys oder Laptops.

Als einer der wichtigsten Aspekte der Energiewende wird die Elektromobilität angesehen [5]. Elektromobilität steht für den Übergang von Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor zu Elektrofahrzeugen (engl. *electric vehicle*, EV). Damit könnten die Fahrzeugemissionen stark abgesenkt werden. Nachhaltige Elektromobilität kann aber nur durch die Stromerzeugung aus erneuerbaren Energiequellen gelingen. Als Energiespeicher kommen auch hier Lithium-Ionen-Batterien bzw. entsprechende Batteriemodule zum Einsatz. Entscheidend für eine umfassende Markteinführung von Elektrofahrzeugen sind dabei Sicherheit, Haltbarkeit, Reichweite und Kosten [5, 6]. Diese Faktoren werden maßgeblich durch die Eigenschaften der eingesetzten Batteriesysteme bestimmt. Moderne Lithium-Ionen-Batterien besitzen eine gravimetrische Energiedichte von 130-180 Wh/kg [7, 8]. Dies entspricht nur ca. 1-2% der Energiedichte von Benzin oder Diesel. Jedoch ist der Wirkungsgrad des Elektroantriebs im Vergleich weitaus höher [9], was auf der hohen Effizienz von Elektromotor, Leistungselektronik und Lithium-Ionen-Batterie beruht. Dennoch sind heutige

Elektrofahrzeuge in Bezug auf Reichweite und Kosten noch nicht konkurrenzfähig mit modernen Verbrennungsfahrzeugen. Folglich sind die hohen Investitionen im Bereich Forschung und Entwicklung für Lithium-Ionen-Batterien zu verstehen. Im Vergleich zu den weiter verbreiteten Nickel-Metallhydrid- (NiMH) oder Blei-Akkumulatoren besitzen Lithium-Ionen-Batterien höhere Energie- und Leistungsdichten. Dies ist in Abbildung 1.1 als Ragone-Diagramm [10] dargestellt. Es wird diesem Batterietyp daher ein großes Potential als Schlüsseltechnologie der Elektromobilität vorausgesagt.

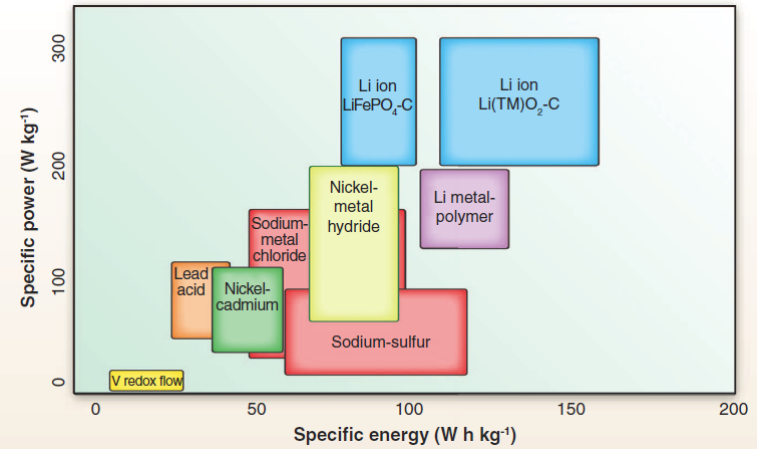

Abbildung 1.1: Ragone-Diagramm zum Vergleich von gravimetrischen Energie- und Leistungsdichten der wichtigsten Batterietechnologien [11].

Bisherige Anwendungen rein elektrisch betriebener Fahrzeuge beschränken sich hauptsächlich auf den Stadtverkehr, wie z.B. Elektrobusse oder Carsharing. Für größere Reichweiten ($>$ 200 km) ist die Verknüpfung des Elektromotors mit einem Verbrennungsmotor nötig. Dies ist in Hybridelektrofahrzeugen (HEV) realisiert, die Verkaufszahlen liegen hier weit höher als bei reinen Elektrofahrzeugen [12]. Der Elektromotor wird dabei über eine leistungsfähige Lithium-Ionen-Batterie mit Strom versorgt. Mittels eines Generators wird überschüssige Energie des Verbrennungsmotors zur Aufladung der Batterie genutzt. Durch die Kombination der beiden Antriebe wird der Wirkungsgrad optimiert. Im Gegensatz zu einem HEV kann die Batterie eines Plug-in-Hybrids (PHEV) auch extern geladen werden. Der Kraftstoffverbrauch wird dadurch weiter gesenkt, da das „Auftanken“ des Fahrzeugs über das Stromnetz erfolgt.
Für eine umfassende Betrachtung von Lithium-Ionen-Batterien als Energiespeicher der Zukunft müssen noch weitere Komponenten eines Batteriesystems beachtet werden. Hier sind vor allem das Batteriemanagementsystem (BMS) und das Kühlsystem zu erwähnen. Ein Batteriemodul für den Elektroantrieb in einem Fahrzeug ist aus mehreren miteinander verschalteten einzelnen Batteriezellen aufgebaut. Das BMS dient dabei der Regelung und Überwachung (Monitoring) des gesamten Batteriesystems inklusive Kühleinheit. Zu den wichtigsten BMS-Funktionen zählen Zustandserkennung, Lade-/Entladesteuerung, Temperaturkontrolle und Fehlerüberwachung [13]. Wichtig für die Sicherheit des Batteriesystems ist außerdem das Angleichen unterschiedlicher Ladezustände der Batteriezellen (Balancer). Über das BMS wird somit der optimale Batteriebetrieb hinsichtlich Effizienz, Langlebigkeit und Sicherheit gewährleistet. Moderne BMS liefern zudem Informationen über den Alterungszustand der Batteriezellen und deren verbleibende Lebensdau-

er [13]. Dabei ist offensichtlich, dass die aktuellen Zelldaten für das BMS während des Betriebs bestimmt werden müssen. Hierfür kommen nur elektrochemische und damit zerstörungsfreie Methoden in Frage. Daher ist die Entwicklung entsprechender Verfahren zur Zellcharakterisierung besonders wichtig. Auf der Grundlage von Batteriemodellen können dann wichtige Parameter, wie z.B. Lade- und Alterungszustand, bestimmt werden. In diesem Zusammenhang ist besonders die Lebensdauer des Batteriesystems interessant. Dies wird hauptsächlich durch das Alterungsverhalten [14], also Kapazitätsverlust und Impedanzzunahme, der Batteriezellen beeinflusst. Für die korrekte Zustandsbestimmung [15] muss auch ein entsprechendes Alterungsmodell im BMS hinterlegt sein. Meist gibt es über die langfristige Degradation im Betrieb aber nur wenige Details, da derartige Tests viel Zeit beanspruchen.
Lithium-Ionen-Batterien weisen vielfältige Degradationsmechanismen auf [16], welche die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer stark beeinträchtigen können. Vor allem das Laden der Batterie bei tiefen Temperaturen kann kritische Alterungsprozesse verursachen. Unter diesen Bedingungen besteht die Möglichkeit, dass sich auf der negativen Graphitelektrode metallisches Lithium abscheidet. Dieser Prozess, auch Lithium-Plating genannt [17], wird durch hohe Ladeströme zusätzlich verstärkt. Besonders problematisch ist daher die Schnellladung von Lithium-Ionen-Batterien bei tiefen Temperaturen, z.B. in Elektrofahrzeugen. Lithium-Plating hat mehrere negative Folgen für die Leistungsfähigkeit und Sicherheit der Batterie. Der Verlust von aktivem Lithium verringert einerseits die Kapazität und damit die verfügbare Energie. Zudem steigt die Zellimpedanz aufgrund des gebildeten Lithiumfilms und der damit verbundenen Abnahme der Elektrolytleitfähigkeit. Als Konsequenz sinkt die Leistungsdichte ab. Das abgeschiedene Lithium kann verschiedene Strukturen aufweisen. Sicherheitsrelevant ist vor allem lokales Lithium-Plating in dendritischer Form [17]. Lithiumdendriten können von der negativen Elektrode durch den Separator zur positiven Elektrode wachsen und damit einen internen Kurzschluss der Zelle verursachen [18]. Die gespeicherte Energie wird dadurch schlagartig freigesetzt, mögliche Folgen sind thermisches Durchgehen (*Thermal Runaway*) [19], im schlimmsten Fall mit Feuerentwicklung und Explosion [20]. Hinsichtlich Sicherheit, Performance und Lebensdauer muss Lithium-Plating daher unbedingt vermieden werden. Dies stellt eine weitere wichtige Anforderung an das BMS dar. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Methoden- bzw. Verfahrensentwicklung zur Detektion von Lithium-Plating im Batteriebetrieb. Die Vorfälle von Batteriedefekten im Flugzeug *Boeing Dreamliner* [21] verdeutlichen nochmals die Notwendigkeit spezieller Detektionsmethoden zur Prävention von sicherheitskritischen Alterungsprozessen in Lithium-Ionen-Batterien. Im genannten Fall wurden insbesondere Lithiumdendriten als mögliche Ursache diskutiert.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Die anwendungsorientierte Batterieforschung befasst sich mit dem Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien als wichtige Energiespeicher im Zuge von Energiewende und Elektromobilität. Der Fokus liegt dabei auf der Methodenentwicklung zur Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien während des Betriebs.
Ziel dieser Arbeit ist die zerstörungsfreie Detektion und Quantifizierung von Lithium-Plating in kommerziellen Batteriezellen. Hierfür sind in einer tatsächlichen BMS-Anwendung nur elektrochemische Methoden geeignet. Idealerweise sollte der Batteriebetrieb durch diese Untersuchungen nicht gestört oder beeinträchtigt werden. Die Schwierigkeit liegt dabei in den begrenzten Informationen, die während des Betriebs zerstörungsfrei erhalten werden können. Die Charakterisierung ist somit auf Lade-/Entladekurven und Impedanzverhalten beschränkt. Zudem kann bei einer kommerziellen Batterie nur die Gesamtzellspannung bestimmt werden, die Potentiale der positiven und negativen Elektrode sind ohne Referenzelektrode nicht zugänglich. Die Herausforderung besteht also darin, mit ausschließlich elektrochemischen Informationen ein möglichst genaues Bild über den Batteriezustand zu erhalten. Der Prozess des Lithium-Plating stellt hierbei einen Degradationsmechanismus dar, welcher eine hohe Relevanz für den Batteriebetrieb in einem Elektrofahrzeug besitzt. Nachweis und Charakterisierung von Lithium-Plating sind aus praktischer Sicht bezüglich Lebensdauer und Sicherheit also äußerst wichtig.
In dieser Arbeit werden die kurz- und langfristigen Effekte von Lithium-Plating auf das Zellverhalten untersucht. Für eine schnelle Detektion während des Betriebs sind die kurzfristigen Plating-Effekte innerhalb eines Lade-/Entladezyklus entscheidend. Dies erfordert eine rein elektrochemische Nachweismethode. Weiterführend wird dadurch erstmals eine Abschätzung der abgeschiedenen Lithiummasse (Quantifizierung) während des Betriebs ermöglicht. Von besonderem Interesse sind dabei die Einflüsse verschiedener Betriebsbedingungen wie Temperatur, Ladestrom und Ladezustand auf das Plating-Verhalten.
Die längerfristigen Auswirkungen der Lithiumabscheidung auf Zellkapazität und Lebensdauer werden mittel zerstörungsfreier Alterungstests untersucht. Dazu werden die Batterien bei tiefer Temperatur (Plating-Bedingungen) mit verschiedenen Ladeströmen und Ladezustandsbereichen für längere Zeit zyklisiert. Das Degradationsverhalten wird anhand mehrerer Charakterisierungstests bei unterschiedlichen Alterungszuständen untersucht. Mittels dieser Methoden kann ein genaues Bild der Degradationsprozesse gewonnen werden, ohne die Batterie dafür öffnen und damit zerstören zu müssen. Zudem kann auf diese Weise der zeitliche Verlauf der Zellalterung genau verfolgt werden. Anschließende Zellöffnungen dienen letzlich zur Überprüfung und Unterstützung der erhaltenen Ergebnisse.

Aufgrund der Anwendungsorientierung liegt der Fokus auf einer kommerziellen Batteriezelle und deren Verhalten unter betriebsrelevanten Bedingungen. Alle Plating-Untersuchungen werden an einer kommerziellen Batterie mit einer Zellchemie aus Lithiumeisenphosphat (LFP) und Graphit durchgeführt, da dies für den zerstörungsfreien Nachweis von Lithium-Plating vorteilhaft ist. Die hier eingesetzten elektrochemischen Methoden können später in ein BMS übernommen werden und dort wichtige Informationen über den aktuellen Batteriezustand liefern.

Lithium-Plating, als grundlegender elektrochemischer Prozess einer Metallabscheidung, wird in dieser Arbeit aus anwendungsrelevanter Sicht betrachtet. Dabei geht es weniger um eine mikroskopische Aufklärung der Lithiumabscheidung, sondern vielmehr um den zerstörungsfreien Nachweis dieses Alterungsprozesses während des realen Batteriebetriebs. Zudem kann mit den erhaltenen Ergebnissen ein makroskopisches Modell des Plating-Prozesses erstellt werden.

1.3 Gliederung der Arbeit

Im Grundlagenteil (Kapitel 2) wird zunächst die Lithium-Ionen-Technologie bzw. Funktionsweise und Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle allgemein beschrieben. Die untersuchte Zellchemie mit Graphit als negatives und LFP als positives Elektrodenaktivmaterial wird anschließend näher diskutiert. Das elektrochemische Verhalten der Graphitelektrode ist hinsichtlich des Plating-Prozesses von besonderem Interesse. Es folgt eine Beschreibung der typischen Alterungsmechanismen von Lithium-Ionen-Batterien und deren Auswirkungen auf Performance und Lebensdauer. Danach werden die elektrochemischen Grundlagen und Effekte von Lithium-Plating sowie verschiedene Nachweismöglichkeiten für diesen Prozess diskutiert. Der konkrete Anwendungsbezug wird über die Diskussion der anwendungsorientierten Forschung zu Lithium-Plating hergestellt.
Im Methodenteil (Kapitel 3) werden alle verwendeten Methoden zur Zellcharakterisierung erklärt. Der Fokus liegt dabei auf den zerstörungsfreien elektrochemischen Methoden, welche die Grundlage dieser Arbeit bilden. Wichtig sind hier auch die entsprechenden Auswertungsmethoden, wie z.B. die differentielle Analyse von Spannungskurven. Anschließend werden analytische bzw. alternative Charakterisierungsmethoden für Lithium-Ionen-Batterien beschrieben, insbesondere die Zellöffnung bzw. Post-mortem-Analyse.
Die Laborausstattung, bzw. Messgeräte und Messaufbau, wird im experimentellen Teil (Kapitel 4) beschrieben. Außerdem werden die Parameter und Spezifikationen der hauptsächlich untersuchten Graphit/LFP-Zelle aufgeführt. Details über den messtechnischen Ablauf schließen diesen Teil der Arbeit ab.
Die bisher aufgeführten Kapitel sind als Grundlage für den anschließenden Ergebnisteil (Kapitel 5) zu verstehen. Dieser Hauptteil umfasst die Ergebnisse der Plating-Untersuchungen, welche folgendermaßen unterteilt sind. Zunächst muss zwischen den kurz- und langfristigen Effekten von Lithium-Plating unterschieden werden. Erstere ermöglichen die schnelle Detektion, wobei letztere das Alterungsverhalten bestimmen. Beide werden mittels der eingesetzten Methoden bei verschiedenen Betriebsbedingungen charakterisiert. Die Arbeit wird abschließend im Hinblick auf eine tatsächliche Anwendbarkeit der entwickelten Methoden im realen Batteriebetrieb diskutiert.

2 Grundlagen

2.1 Lithium-Ionen-Technologie

2.1.1 Funktionsweise und Aufbau einer Zelle

Im Folgenden wird die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle erklärt [22]. Dabei ist zu erwähnen, dass eine Batterie aus mehreren in Reihe oder parallel verschalteten Zellen besteht. Eine (galvanische) Zelle ist aus zwei Elektroden aufgebaut, an denen Redoxreaktionen ablaufen [11]. Bei diesen elektrochemischen Reaktionen wird chemische in elektrische Energie umgewandelt (und umgekehrt). Batterien bzw. die Einzelelektroden besitzen daher eine Doppelfunktion als elektrochemische Energiewandler und Energiespeicher. Für die räumliche Trennung der Elektroden sorgt ein Separator. Die ionische Verbindung beider Elektroden erfolgt über eine elektrisch nichtleitende Elektrolytlösung. Im Falle der Lithium-Ionen-Zelle besteht diese aus einem Leitsalz in organischen Lösemitteln (siehe 2.2.3). Wird der äußere Stromkreis zwischen den Elektroden über einen Verbraucher geschlossen, so liefert die galvanische Zelle Strom bei einer bestimmten Spannung (Primärelement). Ein Akkumulator (Sekundärelement) kann anschließend durch eine Energiequelle auch wieder aufgeladen werden [23]. Entsprechend der Stromrichtung laufen Oxidations- und Reduktionsprozesse an den Elektroden ab. Die Elektrodenbezeichnungen Anode (Oxidation) und Kathode (Reduktion) sind missverständlich, da sich diese je nach Stromrichtung (Laden/Entladen) umkehren. Man spricht daher allgemein von negativer und positiver Elektrode, bzw. Minus- und Pluspol (Spannungsrichtung), was in Entladerichtung Anode und Kathode entspricht.

Elektrodenreaktionen In Abbildung 2.1 ist der Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle schematisch dargestellt. Gezeigt ist eine typische Zellchemie mit negativer Graphitelektrode und einer positiven Schichtoxidelektrode. An den Elektroden laufen dabei folgende Reaktionen in Entladerichtung (bzw. die Rückreaktionen in Laderichtung) ab:

Negative Elektrode: $LiC_6 \rightleftarrows Li_{1-x}C_6 + xLi^+ + xe^-$ $(x < 1)$

Positive Elektrode: $Li_yMO_2 + xLi^+ + xe^- \rightleftarrows Li_{y+x}MO_2$ $(y < 1;$ M: Metall$)$

Gesamtreaktion: $LiC_6 + Li_yMO_2 \rightleftarrows Li_{1-x}C_6 + Li_{y+x}MO_2$

Somit ist auch der Name „Lithium-Ionen"-Zelle zu verstehen, da bei normalem Zellbetrieb kein metallisches Lithium in der Zelle auftritt. Lithiumionen bewegen sich beim Laden bzw. Entladen zwischen positiver und negativer Elektrode hin und her (*rocking-chair*) [4], zur Erhaltung

der Ladungsneutralität fließen dementsprechend Elektronen über den äußeren Stromkreis. Die Elektroden bilden mit den aufgenommenen Lithiumionen Einlagerungsverbindungen durch Interkalation [11]. Elektrochemisch aktiv sind aber die Elektrodenmaterialien (Aktivmaterialien). Im Falle der negativen Elektrode wird das Graphitgitter oxidiert bzw. reduziert, bei der positiven Elektrode ist das Metall (z.B. Cobalt) in der Schichtoxidstruktur elektrochemisch aktiv. Die Zellspannung ergibt sich folglich aus dem Potentialunterschied der Aktivmaterialien. In Abschnitt 2.2 werden die elektrochemischen Reaktionen verschiedener Elektroden genauer beschrieben.

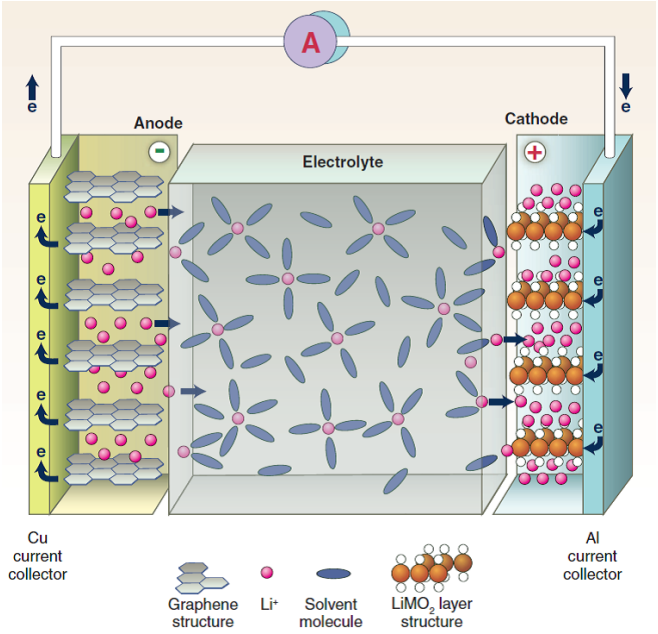

Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle während der Entladung [11]. Typische Zellchemie mit negativer Graphitelektrode und positiver Schichtoxidelektrode (z.B. $LiCoO_2$).

Separator Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Maßstäbe in Abb. 2.1 übertrieben dargestellt. Eigentlich sind die Elektroden nur durch einen dünnen Polymer-Separator mechanisch voneinander getrennt [22]. Diese elektrisch isolierende Separatorschicht aus Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) verhindert einen internen Kurzschluss der Zelle. Durch mehrlagige Separatoren kann die Sicherheit der Zelle verbessert werden, da bei hohen Zelltemperaturen die mittlere Separatorlage schmilzt, den Stromfluss unterbricht und damit eine weitere Temperaturzunahme verhindert (*shut down*). Für eine besonders hohe Hitzebeständigkeit müssen Keramikseparatoren eingesetzt werden. Die Porosität des Separators sorgt für dessen Elektrolytdurchlässigkeit und ermöglicht damit den Austausch von Lithiumionen zwischen den Elektroden.

Flächenbeladung und Elektrodendicke Das Verhältnis der Elektrodenkapazitäten (Balancierung, s. 2.5.2) bestimmt die Flächenbeladung mit Aktivmaterial und damit die Elektrodendicke, wobei grundsätzlich zwischen Hochenergie- und Hochleistungszellen unterschieden werden muss. Erstere sind auf hohe Energiedichten ausgelegt, was durch dicke Aktivmaterialschichten erreicht wird. Dagegen besitzen Hochleistungszellen relativ geringe Flächenbeladungen, um eine hohe Strombelastbarkeit zu erzielen. Weitere Faktoren in diesem Zusmmenhang sind Elektrodenporosität und Partikelgröße.

Bei einer üblichen Graphit/LFP-Zelle ist die Graphitelektrode ca. 35 µm und die LFP-Elektrode ca. 70 µm dick [24]. Der dazwischenliegende Separator ist ca. 15 µm dick.

Stromableiter Die Stromableiter der Elektroden dienen zur Ab- bzw. Zuleitung der Elektronen in den äußerend Stromkreis bzw. in die Zelle. Als Stromableiter der negativen Elektrode wird dünne Kupferfolie (ca. 10 µm) eingesetzt. Eine Tiefentladung der Zelle kann folglich zu Kupferauflösung und damit Elektrodendegradation führen (Alterungsprozesse s. Abschnitt 2.5). An der positiven Elektrode wird üblicherweise Aluminiumfolie als Stromableiter verwendet, da Kupfer im entsprechenden Potentialbereich nicht stabil ist. Die Dicke der Aluminiumfolie beträgt ca. 15 µm und ist damit dicker als die Kupferfolie der negativen Elektrode. Grund hierfür ist die geringere Stabilität und elektrische Leitfähigkeit von Aluminium.

Kompositelektrode Reale Kompositelektroden bestehen aus den Mikro- oder Nanopartikeln der Aktivmaterialien, welche mittels Polymer-Binder (z.B. PVDF) mechanisch miteinander verbunden sind [22]. Das Bindermaterial sorgt folglich auch für die mechanische Stabilität der Elektrodenstruktur und die Verbindung zum Stromableiter. Die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode wird durch den Zusatz von Leitruß verbessert.
Für die Funktionsfähigkeit einer Lithium-Ionen-Zelle müssen die Elektroden eine gewisse Porosität aufweisen, damit alle Aktivmaterialpartikel elektrolytischen Kontakt erhalten und eine hohe aktive Elektrodenoberfläche erreicht wird. Eine weitere Kenngröße ist die Tortuosität der porösen Elektrode, welche den Verzweigungsgrad der Poren bzw. Diffusionskanäle beschreibt. Bei der Zellfertigung werden die Elektroden nach dem Beschichten mittels Kalandrierung verdichtet [25]. Dadurch verringert sich die Porosität der Elektrode, wobei dementsprechend die Elektrodendichte und damit die volumetrische Energiedichte der Zelle zunimmt.

Energiedichte Die höhere Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien [4] im Gegensatz zu anderen häufig eingesetzten Batterietypen (z.B. NiMH-Akku) ist anhand der speziellen Eigenschaften von Lithium zu erklären. Lithium ist das leichteste und elektropositivste Metall. Für eine Lithium-Ionen-Batterie äußert sich dies zum einen als Gewichts- und Volumenreduktion im Vergleich zu anderen Batterietypen. Das negativste Standardpotential aller Elemente (-3,04 V gegen Standardwasserstoffelektrode, SHE) führt außerdem zu hohen Potentiallagen der positiven Aktivmaterialien (gegen Li/Li^+) in Lithium-Ionen-Batterien und damit zu hohen Zellspannungen. Geringes Gewicht und Volumen in Kombination mit hoher Zellspannung sorgen für die relativ hohen Energiedichten von Lithium-Ionen-Batterien (s. Abb. 1.1).

Bauweise Die häufigsten Bauformen von kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen sind zylindrisch, prismatisch (beide gewickelt) und gestapelt (*pouch*) [4, 26]. Abbildung 2.2 zeigt die verschiedenen Bauformen und deren inneren Aufbau. Dabei ist offensichtlich, dass auch das Gehäuse der Zelle deren Energie- und Leistungsdichte beeinflusst. Das Zellgehäuse bedeutet zusätzliches Gewicht und Volumen. Andererseits ist das Gehäuse für eine ausreichende Stabilität der Batteriezelle (Lebensdauer) verantwortlich. Ein weiterer Punkt ist das Batteriekühlsystem, welches speziell für die verschiedenen Bauformen ausgelegt werden muss. Jede der drei Bauformen bietet bestimmte Vorteile, je nach Einsatzgebiet wird über ein geeignetes Gehäuse entschieden.

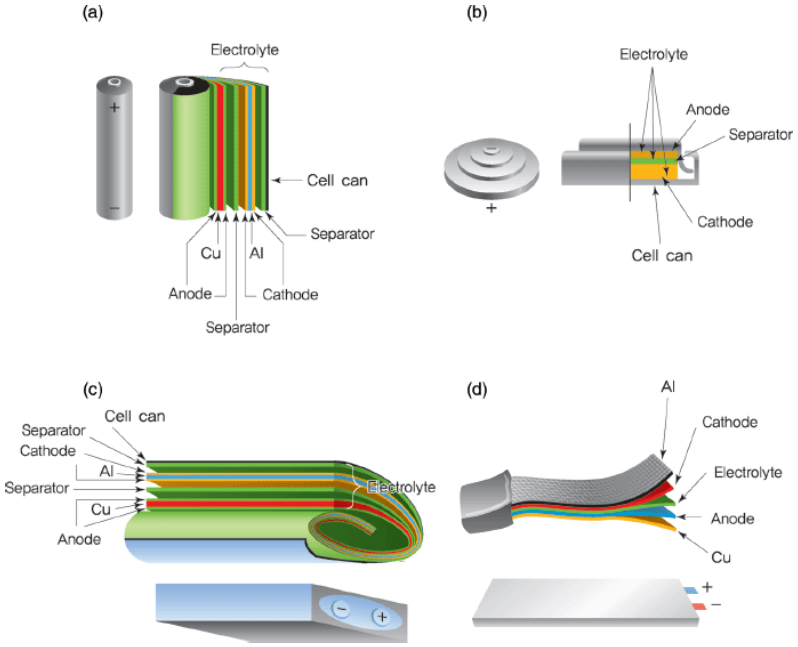

Abbildung 2.2: Typische Bauformen von kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen und deren innerer Aufbau [27]: Zylindrisch (a), prismatisch (c), gestapelt (d); Knopfzelle (b).

2.1.2 Thermodynamik

Die Thermodynamik beschreibt generell den Zustand eines Systems im (dynamischen) Gleichgewicht, also ohne Nettostromfluss. Im Falle einer Batterie kann dies durch lange Relaxationszeiten, nach einem Strompuls, annähernd erreicht werden.

Freie Reaktionsenthalpie Die maximale Nutzarbeit einer chemischen Reaktion ist durch die Freie Reaktionsenthalpie ΔG gegeben:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.1}$$

Also die Reaktionsenthalpie ΔH abzüglich der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme $T\Delta S$ (T : Temperatur, ΔS: Reaktionsentropie). Bei einer elektrochemischen Reaktion entspricht ΔG der maximalen elektrischen Arbeit [28]:

$$\Delta G = -nFE_0 \tag{2.2}$$

n: Elektrodenreaktionswertigkeit (Anzahl ausgetauschter Elektronen)
F: Faraday-Konstante (96485 C mol^{-1})
E_0: Standardelektrodenpotential

Elektrochemisches Potential Die Berechnung thermodynamischer Elektrodenpotentiale erfolgt ausgehend vom elektrochemischen Potential $\bar{\mu}$ einer z-fach geladenen Komponente, welche sich in einer Phase mit dem elektrischen Potential φ befindet:

$$\bar{\mu} = \mu + zF\varphi \tag{2.3}$$

Das elektrochemische Potential beschreibt die Arbeit, welche für die Überführung der Komponente in eine Phase mit Potential φ erforderlich ist. Zusätzlich zum chemischen Potential μ muss bei geladenen Teilchen noch die elektrische Arbeit $zF\varphi$ aufgebracht werden. Für das chemische Potential der Komponente in dieser Phase gilt [28]:

$$\mu = \mu^0 + RT \cdot \ln a \tag{2.4}$$

μ^0: chemisches Standardpotential
R: allgemeine Gaskonstante (8,314 J mol^{-1} K^{-1})
a: thermodynamische Aktivität

Nernst-Gleichung Elektrode und Elektrolyt befinden sich im elektrochemischen Gleichgewicht, wenn das elektrochemische Potential der Komponente in beiden Phasen identisch ist. Das Elektrodenpotential entspricht dabei der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt. Daraus ergibt sich die allgemeine Nernst-Gleichung [28], welche die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials E von der Ionenaktivität a_i beschreibt:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \prod_{i=1}^{N} a_\mathrm{i}^{\nu_\mathrm{i}} \tag{2.5}$$

ν_i: stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes i

Da das Elektrolytpotential nicht experimentell bestimmt werden kann, muss ein anderer Bezugspunkt für das Elektrodenpotential festgelegt werden. In wässrigen Systemen dient dazu meist die Normalwasserstoffelektrode. Für die Elektroden in Lithium-Ionen-Zellen wird aus praktischen Gründen häufig das Potential der Lithiumelektrode (Li/Li$^+$) als Bezugspunkt verwendet. Jedoch kann die Nernst-Gleichung in obiger Form nicht auf die Interkalationsmaterialien in Lithium-Ionen-Zellen angewendet werden. Hierfür sind zusätzliche Korrekturterme nötig [29].

Ruhespannung der Vollzelle Obige Ausführungen beschreiben das Potential einer Elektrode (Halbzellenpotential) bezogen auf eine Referenzelektrode. Die Ruhespannung U_OCV (*open circuit voltage*) einer Vollzelle entspricht dann der Differenz zwischen dem Potential der positiven und negativen Elektrode:

$$U_\mathrm{OCV} = E_\mathrm{pos.\ Elektrode} - E_\mathrm{neg.\ Elektrode} \tag{2.6}$$

Die einzelnen Elektrodenpotentiale können also in einer Vollzelle nicht bestimmt werden. Bei Lithium-Ionen-Zellen muss hierfür eine Referenzelektrode (z.B. Lithium) eingebaut werden.

Weiter ist zu beachten, dass Gleichung 2.6 nur die Ruhespannung der Vollzelle beschreibt. Im Unterschied zur Ruhespannung, welche den stromlosen und relaxierten Zustand beschreibt, entspricht die Gleichgewichtsspannung der thermodynamischen (theoretischen) Spannungslage. Diese ist aufgrund von ständig ablaufenden Nebenreaktionen (s. 2.5.2), die sich als Selbstentladung äußern, nicht messbar.

2.1.3 Physikalische Prozesse

Das Zusammenwirken mehrerer physikalischer bzw. elektrochemischer Prozesse ermöglicht die Funktion von Lithium-Ionen-Zellen. Diese dynamischen Prozesse besitzen verschiedene Zeit- bzw. Geschwindigkeitskonstanten und laufen daher unterschiedlich schnell ab. Allgemein wird dies auch als Zellkinetik bezeichnet, also das Verhalten der Zelle bei Stromfluss. Dabei äußern sich die dynamischen Prozesse als Energieverluste in der Spannungskurve. Diese Verluste werden anhand ihrer jeweiligen Überspannung charakterisiert. Die einzelnen Verluste addieren sich zur Gesamtüberspannung η, der Abweichung des Elektrodenpotentials E vom thermodynamischen Gleichgewichtspotential E_0:

$$\eta = E - E_0 \tag{2.7}$$

Im Folgenden werden die Beiträge, ausgehend von kleinen Zeitkonstanten τ, diskutiert.

Ohmsche Überspannung η_{ohm} (Stromableiter / Aktivmaterial / Elektrolyt) Aufgrund des ohmschen Widerstands, bzw. der elektrischen Leitfähigkeit der Stromableiter und Aktivmaterialien, kommt es zu einer ohmschen Überspannung. Diese beruht auf dem ohmschen Gesetz und tritt daher instantan nach Einsetzen der Strombelastung auf. Der Ionentransport im Elektrolyt erfolgt durch Diffusions- und Migrationsprozesse von Lithiumionen zwischen den Elektroden. Hierfür ist die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten entscheidend. Die damit verbundene Überspannung baut sich jedoch sehr schnell auf, daher trägt diese ebenfalls zur ohmschen Überspannung bei. Grund für die relativ schnellen Diffusionsprozesse sind dünne Separator- und Aktivmaterialschichten, wodurch kurze Diffusionswege entstehen. Der Elektrolytwiderstand bildet den Hauptanteil der ohmschen Überspannung, da dessen Leitfähigkeit im Vergleich zu metallischen Leitern viel geringer ist. Außerdem ist der Elektrolytwiderstand bzw. der elektrolytische Ionentransport stark temperaturabhängig. Mit sinkender Temperatur steigt der Elektrolytwiderstand an, wobei der elektrische Widerstand der metallischen Stromableiter abnimmt.

Durchtrittsüberspannung η_{D} (Elektrolyt-Elektrode) Der Ladungsdurchtritt von Lithiumionen durch die Phasengrenze Elektrolyt-Elektrodenpartikel (flüssig/fest) stellt die elektrochemische Reaktion dar. Lithiumionen werden interkaliert bzw. deinterkaliert, während gleichzeitig das Aktivmaterial der Elektrode reduziert bzw. oxidiert wird. Die Lithiumionen müssen dabei die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt überwinden. Folglich besitzt der Ladungsdurchtritt eine endliche Geschwindigkeit (τ : 100 ms - 1 s), was zum Auftreten einer Durchtrittsüberspannung führt. Der Zusammenhang mit der entsprechenden Stromdichte j_{D} wird über die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben [28]:

$$j_{\mathrm{D}} = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha n F}{\mathrm{R}T}\eta_{\mathrm{D}}\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F}{\mathrm{R}T}\eta_{\mathrm{D}}\right] \right\} \tag{2.8}$$

j_0: Austauschstromdichte (Maß für die Intensität des Ladungsdurchsatzes)
α: Durchtrittsfaktor (Verhältnis zwischen Hin- und Rückreaktion)

Die Phasengrenze zwischen Elektrodenpartikel und Elektrolyt wird dabei als elektrochemische Doppelschicht verstanden. Es stehen sich zwei Schichten mit unterschiedlicher Ladung gegenüber, die Doppelschicht kann daher näherungsweise als Kondensator betrachtet werden. Dabei bewirkt die elektrochemische Doppelschicht keine Überspannung, beeinflusst aber den Ladungsdurchtritt. Die einfachste Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht erfolgt über das Helmholtz-Modell [30].
Entsprechende Doppelschichtkapazitäten C können sehr große Werte annehmen, da die porösen Elektroden eine große Oberfläche A besitzen und der Schichtabstand d sehr gering ist (nm):

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_{\mathrm{r}} \frac{A}{d} \tag{2.9}$$

ε_0: elektrische Feldkonstante
ε_{r}: relative Permittivität

Zusätzlich zum faradayschen Strom durch die elektrochemische Reaktion (bzw. Ladungsdurchtritt) muss also auch ein kapazitiver Strom, durch die Umladung der Doppelschicht, berücksichtigt werden. Das Prinzip der Ladungstrennung wird in Superkondensatoren zur Speicherung elektrischer Energie ausgenutzt. Die Umladung der Doppelschicht erfolgt dabei sehr schnell, daher besitzen Superkondensatoren eine viel höhere Leistungsdichte als Batterien.

Festphasendiffusion (Elektrode) Nach dem Ladungsdurchtritt der Lithiumionen in die Elektrode diffundieren diese weiter ins Innere des entsprechenden Aktivmaterialpartikels (Interkalation). Die Diffusion von Lithiumionen in kugelförmigen Partikeln wird mit dem Fick'schen Gesetz beschrieben, welches die Grundlage für komplexere Modelle bildet [31]. Der relativ langsame Diffusionsprozess ($\tau > 10$ s) ist von der Struktur bzw. den Diffusionskanälen des Elektrodenmaterials abhängig. Als Folge tritt eine Diffusionsüberspannung η_{Diff} auf.

Zellspannung Die Zellspannung U einer Lithium-Ionen-Zelle bei Stromfluss entspricht somit der Ruhespannung abzüglich aller Überspannungsverluste:

$$U = U_{\mathrm{OCV}} - \eta_{\mathrm{ohm}} - \eta_{\mathrm{D}} - \eta_{\mathrm{Diff}} \tag{2.10}$$

Dabei ist zu beachten, dass sich die verschiedenen Überspannungsanteile mit der jeweiligen Zeitkonstante auf das Zellverhalten (bzw. Spannungskurve) auswirken [32].

2.2 Zellchemie

Das elektrochemische Verhalten einer Lithium-Ionen-Zelle wird von der Zellchemie bestimmt. Diese beschreibt die Aktivmaterialien der positiven und negativen Elektrode, bzw. deren Kombination in einer Vollzelle. Die Zellchemie ist dabei maßgeblich für die wichtigsten Parameter einer Lithium-Ionen-Zelle:

- Energiedichte
- Lebensdauer
- Sicherheit
- Kosten

Je nach Anwendungsgebiet müssen die entscheidenden Faktoren identifiziert werden. Die Energiedichte einer Batterie ist hauptsächlich von der Potentiallage und den spezifischen Kapazitäten der Aktivmaterialien abhängig. Dagegen wird die Leistungsdichte u.a. von den Diffusionskoeffizienten (Festphasendiffusion) und den elektrischen Leitfähigkeiten der Aktivmaterialien beeinflusst. Hinsichtlich der Leistungsdichte spielen aber auch Zellaufbau, Partikelgröße und Elektrodenporosität eine wichtige Rolle.

Interkalation / Konversion Im Folgenden werden verschiedene Aktivmaterialien für die negative und positive Elektrode diskutiert. Dabei muss zwischen Interkalations- und Konversionsmaterialien unterschieden werden [23, 33]:

$$\text{Interkalation:} \quad \mathrm{xLi + MX_y} \rightleftarrows \mathrm{Li_xMX_y}$$

$$\text{Konversion:} \quad \mathrm{xLi + MX_y} \rightleftarrows \mathrm{Li_xX_y + M}$$

Durch Interkalation wird Lithium in das Aktivmaterial (MX) eingelagert, während gleichzeitig dessen Aktivmetall (M) reduziert wird. Interkalationsmaterialien sind auf den Austausch von maximal einem Elektron pro Übergangsmetall beschränkt. Dies beruht auf den stabilen Oxidationsstufen des Aktivmetalls in der entsprechenden Lithiumverbindung und deren Potentiallage. Die Interkalation weiterer Lithiumionen führt zu Instabilität des Wirtsgitters. Bei der Interkalation bleibt die Struktur des Aktivmaterials erhalten, wodurch die entsprechenden Volumenänderungen relativ gering sind. Dagegen können bei Konversionsmaterialien (z.B. Silicium, $Li_{22}Si_5$), durch chemische Reaktion bzw. Umsetzung, zwei bis sechs Elektronen pro Formeleinheit ausgetauscht werden [23, 33]. Konversionsreaktionen verändern jedoch die Aktivmaterialstruktur, was zu großen Volumenänderungen während des Batteriebetriebs führen kann. Mittlerweile existiert eine große Zahl positiver und negativer Interkalationsmaterialien mit verschiedenen Potentiallagen und spezifischen Kapazitäten [4].

2.2.1 Negative Elektrode

Lithium Lithiummetall besitzt die höchste spezifische Kapazität und das niedrigste Potential [4]. Der Einsatz von Lithiummetall als negative Elektrode führt folglich zu einer hohen Zellkapazität und Zellspannung. Dies wird heutzutage hauptsächlich in primären Lithiumbatterien ausgenutzt. Lithiummetallelektroden sind aus Sicherheitsgründen für Lithium-Ionen-Batterien ungeeignet. Beim Laden einer Lithiumelektrode wird metallisches Lithium auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden. Dabei kann es zur Ausbildung von Lithiumdendriten und damit zu einem internen Kurzschluss kommen [4].

Graphit Durch die Einführung von kohlenstoffbasierten negativen Elektrodenmaterialien konnte *Sony* die Probleme der metallischen Lithiumelektrode Mitte der 90er Jahre umgehen [4, 34]. Dabei ist Graphit bis heute das meistverwendete Elektrodenmaterial. Verhalten und Eigenschaften der Graphitelektrode werden in Abschnitt 2.3 genauer besprochen.

Legierungen Weit höhere Kapazitäten können theoretisch mit Legierungselektroden, auf Basis von z.B. Silicium oder Zinn, erreicht werden [8]. Diese zählen zu den bereits erwähnten Konversionsmaterialien, im Gegensatz zum Interkalationsmaterial Graphit. Während Graphit nur eine geringe Volumenzunahme aufweist, liegt diese bei den Legierungselektroden um ein Vielfaches höher [8, 33]. Diese starken Volumenänderungen beim Laden/Entladen führen zu hohen mechanischen Belastungen der Elektrode. Durch Kontaktverlust zwischen den verschiedenen Komponenten kann folglich die Elektrodenstruktur zerstört werden. Eine stark begrenzte Lebensdauer der Batterie ist die Folge.

2.2.2 Positive Elektrode

Schichtoxide von Übergangsmetallen, wie z.B. Lithiumcobaltoxid ($LiCoO_2$ - LCO, 160 mAh/g theoretisch), sind weiterhin die am häufigsten eingesetzten Aktivmaterialien für die positive Elektrode in Lithium-Ionen-Batterien. Häufig wird Cobalt dabei durch andere Übergangsmetalle wie Mangan, Nickel und Aluminium ersetzt ($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ - NMC, $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ - NCA). Dadurch können Potentiallage, Kapazität und Zyklenstabilität des Elektrodenmaterials optimiert werden. Diese Übergangsmetalloxide besitzen eine Schichtstruktur, wodurch die Diffusionseigenschaften des Aktivmaterials bestimmt werden (2D-Diffusionskanäle).

Aktivmaterialien Weitere wichtige Aktivmaterialien für die positive Elektrode sind Lithiumeisenphosphat ($LiFePO_4$ - LFP, 170 mAh/g theoretisch) mit Olivinstruktur (1D-Diffusionskanäle) und Lithiummanganat ($LiMn_2O_4$ - LMO, 120 mAh/g theoretisch) mit Spinellstruktur (3D-Diffusionskanäle). Die verschiedenen Elektrodenstrukturen sind in Abbildung 2.3 zusammengefasst.

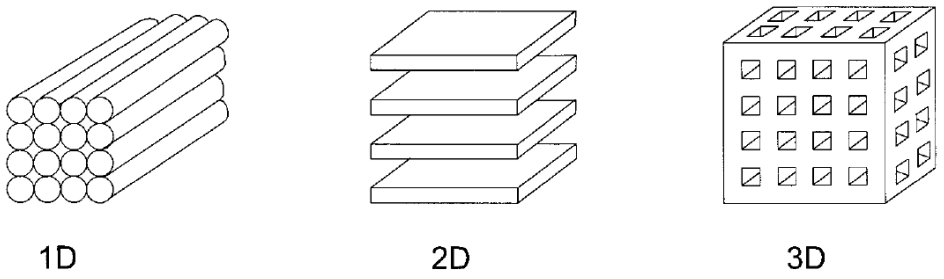

Abbildung 2.3: Vergleich der Elektrodenstrukturen bzw. Diffusionskanäle: Olivin (links), Schichtoxid (Mitte), Spinell (rechts) [35].

Die Diffusionskoeffizienten der Aktivmaterialien sind dabei von der Art der Diffusionskanäle abhängig. Ein hoher Verzweigungsgrad der Diffusionskanäle (3D) bewirkt große Diffusionskoeffizienten und damit gute Diffusionseigenschaften. Daraus ergeben sich hohe Strombelastbarkeiten bzw. Leistungsdichten für diese Elektrodenstruktur. Im Fall von LFP mit lediglich 1D-Diffusionskanälen können die Diffusionsparameter durch Nanoskalierung der Elektrode verbessert werden. Jedoch wird mit abnehmender Partikelgröße auch die Packungsdichte der Elektrode verringert, dies entspricht einem Verlust an Energiedichte. Lithiumeisenphosphat wird in Abschnitt 2.4 näher diskutiert.
Häufig werden verschiedene positive Aktivmaterialien in einer Blend-Elektrode miteinander kombiniert. Ziel ist es dabei, die Vorteile mehrere Elektrodenmaterialien auszunutzen bzw. deren Nachteile zu kompensieren.

2.2.3 Elektrolyt

Elektrolytlösungen für Lithium-Ionen-Batterien [36] bestehen allgemein aus einer Kombination von organischen (aprotischen) Lösemitteln und einem Leitsalz. Nur organische Elektrolyte sind bei hohen Zellspannungen ausreichend stabil. Die Entwicklung neuer Hochvolt-Materialien stellt demnach auch besondere Anforderungen an die Elektrolytforschung.

Lösemittel Als organische Lösemittel haben sich zyklische und lineare Carbonate bewährt. Erstere besitzen eine hohe Dielektrizitätskonstante (Polarität) welche für die Solvatation der Leitsalzionen erforderlich ist. Lineare Carbonate zeichnen sich dagegen durch geringe Viskosität aus, was einen schnellen Ionentransport ermöglicht (hohe ionische Leitfähigkeit). In der Praxis wird hierfür meist eine Kombination aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC) eingesetzt.

Leitsalz Das Lithiumleitsalz muss eine hohe Löslichkeit in organischen Lösemitteln besitzen. Dementsprechend ist eine hohe Stabilität des Salzanions erforderlich, also eine schwache Lewis-Base. Aufgrund der sehr guten ionischen Leitfähigkeit in organischen Lösemitteln hat sich Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$) als Industriestandard etabliert. Die Konzentration im Elektrolyt

beträgt dabei ca. 1 mol/l. Ein Problem ist die Reaktion von $LiPF_6$ mit Wasserspuren zu hochreaktiver Flusssäure (HF). Die Elektrolytbefüllung der Zellen erfolgt daher in einem Trockenraum, wodurch die vorhandene Restfeuchte verringert wird.

Elektrochemische Stabilität Wie bereits angedeutet, besitzen Elektrolyte nur ein begrenztes Stabilitätsfenster. Bei hohen Zellspannungen bzw. Ladezuständen kann es zu Elektrolytreaktionen an den Elektroden kommen. Niedrige Potentiale (gegen Li/Li^+) an der negativen Graphitelektrode führen zur Reduktion von Elektrolytkomponenten. Dabei bildet sich ein Oberflächenfilm aus, welcher Funktion und Verhalten graphitbasierter Elektroden maßgeblich bestimmt (s. 2.3.2). Elektrolytoxidation tritt bei hohen Potentialen an der positiven Elektrode auf. Durch Degradation des Elektrolyten wird vor allem die Leistungsdichte der Zelle stark beeinträchtigt.

Sicherheit Bezüglich der Zellsicherheit haben vor allem die organischen Lösemittel ein gewisses Gefahrenpotential. Aufgrund ihrer Brennbarkeit wirken sie bei Brandentwicklung wie ein Brennstoff. Eine mögliche Alternative sind z.B. Elektrolyte auf Basis von ionischen Flüssigkeiten.

Additive Häufig sind dem Elektrolyt bestimmte Additive zugesetzt. Ein Beispiel ist das Additiv Vinylencarbonat (VC), welches die Filmbildung auf der Graphitelektrode unterstützt und den Oberflächenfilm stabilisiert [37]. Eine andere Art von Additiven sind sogenannte *redox shuttles* zum Schutz vor Überladung und damit Verbesserung der Batteriesicherheit. Zudem kann durch spezielle *(shuttle)* Additive die irreversible Selbstentladung von Lithium-Ionen-Batterien verringert werden. Die genaue Elektrolytzusammensetzung richtet sich dabei immer nach den verwendeten Elektrodenmaterialien.

2.3 Graphit

Graphit wurde bereits in vorherigen Abschnitten als Aktivmaterial für die negative Elektrode eingeführt. Im Folgenden soll genauer auf Eigenschaften und Verhalten der Graphitelektrode eingegangen werden.
Kristalliner Graphit besitzt eine hexagonale Schichtstruktur, in welcher die Graphenschichten planparallel angeordnet sind. Innerhalb dieser Schichten herrschen starke (kovalente) Bindungen, während zwischen den Schichten nur schwache (van-der-Waals) Wechselwirkungen auftreten. Der Abstand zwischen den Graphenschichten erlaubt die Interkalation von Lithiumionen. Dieser Einlagerungsprozess erfolgt parallel (*edge plane*) zu den Graphenschichten [38]. Dabei kann maximal ein Lithiumion pro C_6-Einheit interkaliert werden (LiC_6). Daraus folgt eine theoretische Kapazität von 372 mAh/g [35]. Aufgrund der interkalierten Lithiumionen nimmt der Schichtabstand, bzw. das Volumen der Graphitstruktur, um ca. 10% zu [35]. Die Partikelgröße (Durchmesser) in realen Graphitelektroden beträgt ca. 7 µm [24].

2.3.1 Phasenverhalten

Der Potentialbereich der Lithiuminterkalation beträgt ca. 250-50 mV gegen Li/Li^+ [7]. Im vollgeladenen Zustand (LiC_6) liegt das Potential der Graphitelektrode sehr nah am reversiblen Lithiumpotential. Die Abscheidung von metallischem Lithium (Lithium-Plating) auf der Graphitelektrode erfolgt beim Erreichen bzw. Unterschreiten des Lithiumpotentials (≤ 0 V gg. Li/Li^+).

Staging Die Lithiuminterkalation erfolgt stufenweise, dabei werden die Zwischenräume im Graphitgitter sukzessive mit Lithiumionen besetzt. Dieser Prozess wird auch als *Staging* bezeichnet. Abbildung 2.4 zeigt dazu den schematischen Potentialverlauf und die entsprechenden Interkalationsstufen.

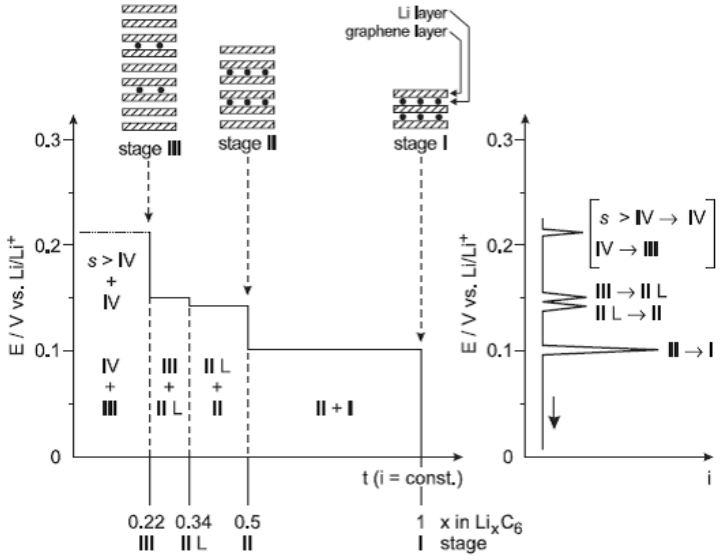

Abbildung 2.4: Schematischer Potentialverlauf und Phasenverhalten der Graphitelektrode bei Lithiumioneninterkalation (links), Entsprechende Darstellung als Voltammetriekurve (rechts) [35].

Das Phasenverhalten ist durch mehrere Plateaus in der Potentialkurve gekennzeichnet. Diese Plateaus (konstantes Potential) entstehen durch Phasengleichgewicht zwischen zwei Interkalationsstufen (z.B. *Stage* II + I). Potentialänderungen zwischen den Plateaus entsprechen Phasenübergängen. In diesen Bereichen liegt folglich nur eine Phase vor.

Gibbssche Phasenregel Das Potentialverhalten kann anhand der Gibbsschen Phasenregel für die Anzahl der Freiheitsgrade f (hier: veränderliche Zustandsvariablen) im thermodynamischen Gleichgewicht erklärt werden. Bei konstanter Temperatur und Druck gilt:

$$f = K - P \tag{2.11}$$

Die Anzahl der unabhängigen Komponenten K beträgt zwei (Lithium, Graphit). Für ein Phasengleichgewicht (mit der Phasenanzahl $P = 2$) ergeben sich folglich null Freiheitsgrade. Die intensive Zustandsgröße des Potentials ist daher konstant, dies entspricht einem Plateau in der Potentialkurve. Im einphasigen Bereich ($P = 1$) existiert ein Freiheitsgrad, das Potential ist also veränderlich.

2.3.2 Solid Electrolyte Interphase

Die Fertigung von Lithium-Ionen-Batterien erfolgt üblicherweise im vollentladenen Zustand. Aktives Lithium wird also über die positive Elektrode in die Zelle eingebracht. Beim ersten Ladeschritt kommt es zur Elektrolytreduktion an der Graphitelektrode, da der Elektrolyt bei den entsprechenden Potentialen und im direkten Kontakt mit der Graphitoberfläche nicht stabil ist. Dabei bildet sich eine feste Elektrolytgrenzschicht bzw. ein Oberflächenfilm aus, auch *Solid Electrolyte Interphase* (SEI) genannt, welcher als kinetische Schutzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt fungiert [36]. Die SEI ist durchlässig für Lithiumionen, weitgehend elektrolytundurchlässig und elektrisch nichtleitend. Folglich schützt die SEI den Elektrolyten vor weiterer Reduktion, sowie die Elektrode vor Korrosion (Oxidation). Ohne diese Grenzschicht würde fortlaufend Elektrolyt und aktives Lithium verbraucht werden, wodurch die Lebensdauer der Batterie stark verkürzt wäre. Durch die SEI wird also Funktion und Betrieb von graphitbasierten Lithium-Ionen-Batterien überhaupt erst ermöglicht. Daher wird das elektrochemische Verhalten der Graphitelektrode maßgeblich von der SEI bestimmt.

Formierung Durch die Ausbildung der SEI treten während der ersten Zyklen irreversible Kapazitätsverluste auf. Im weiteren Verlauf werden die Kapazitätsverluste deutlich geringer, da sich die SEI zunehmend stabilisiert. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Zellformierung.

Aufbau Ursprünglich wurde der Begriff „SEI“ für die Oberflächenfilme auf Alkali- und Erdalkalimetallen in nichtwässrigen Batteriesystemen eingeführt [39]. Der schematische Aufbau der SEI ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die SEI besteht aus einer inneren anorganischen und einer äußeren organischen Schicht [40]. Dabei ist die dünne (nm) und kompakte Schicht aus anorganischen Salzen (z.B. Li_2CO_3, Li_2O, LiOH, LiF) aufgebaut [41]. Die dickere organische Schicht (nm-µm)

ist poröser, sie besteht hauptsächlich aus Lithiumsalzen der reduzierten Lösemittelmoleküle. Auf einer (metallischen) Lithiumelektrode bildet sich die SEI unmittelbar bei Elektrolytkontakt aus.

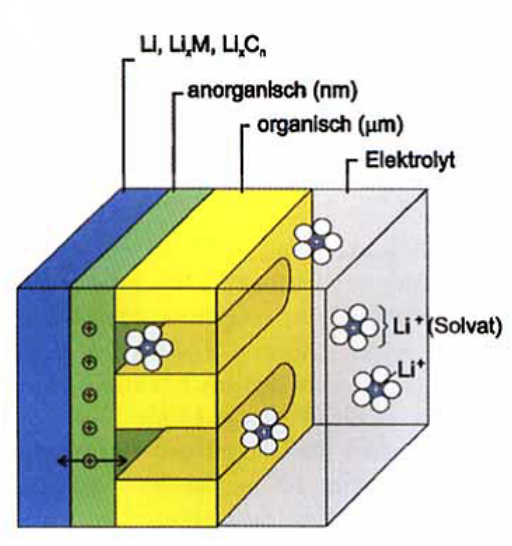

Abbildung 2.5: Allgemeiner Aufbau der SEI (schematisch) [26].

Graphitelektrode Im Gegensatz zu einer Lithiummetallelektrode bildet sich die SEI auf Graphit jedoch nicht spontan bei Elektrolytkontakt aus. Die Bildung der SEI ist hier als irreversible Nebenreaktion während des ersten Ladeschritts zu verstehen. Nach abgeschlossener Formierung hat sich eine stabile SEI auf der Graphitoberfläche ausgebildet. Die anorganische Schicht ist dann ca. 1-2 nm und die organische Schicht ca. 10-50 nm dick. Jedoch kommt es während der gesamten Lebensdauer der Batterie zu Veränderungen und Neubildung der SEI. Aufgrund von Volumen- oder Strukturänderungen der Graphitelektrode kann die SEI Risse erhalten, welche laufend repariert bzw. aufgefüllt werden. Kapazitätsverluste durch Neubildungsprozesse der SEI gehören daher zu den wichtigsten Alterungsprozessen der Graphitelektrode (Abschnitt 2.5).

2.4 Lithiumeisenphosphat

Ende der 1990er Jahre wurde Lithiumeisenphosphat erstmals als Aktivmaterial für die positive Elektrode in Lithium-Ionen-Batterien vorgeschlagen [42, 43]. Wie bereits in 2.2.2 erwähnt, besitzt LFP mit 170 mAh/g eine etwas höhere theoretische Kapazität als LCO und LMO. Außerdem haben LFP-basierte Batterien ein geringeres Sicherheitsrisiko, was auf die starke P-O-Bindung im Phosphat zurückzuführen ist. Folglich kann auch bei Hitzeentwicklung kein Sauerstoff in der Batterie freigesetzt werden, wodurch sich die Brandgefahr stark verringert. LFP ist aufgrund von Sicherheit, Lebensdauer, geringen Materialkosten und Umweltfreundlichkeit (ungiftig) ein immer häufiger eingesetztes Aktivmaterial in Lithium-Ionen-Batterien.
Nachteile sind die geringe elektrische Leitfähigkeit, sowie der kleine Lithium-Diffusionskoeffizient (ionische Leitfähigkeit) aufgrund der 1D-Diffusionskanäle. Jedoch können diese Eigenschaften durch Kohlenstoffbeschichtung (*Coating*) und nanoskalierte Elektroden, bzw. Partikelgrößen im nm-Bereich, stark verbessert werden. Typische Partikelgrößen betragen ca. 70 nm [24]. Moderne LFP-Elektroden zeichnen sich daher durch hohe Strombelastbarkeiten aus, was sie für den Einsatz in Hochleistungsbatterien qualifiziert [44].

2.4.1 Elektrochemisches Verhalten

Das Potentialverhalten von LFP-Elektroden [42] ist bis auf die Randbereiche sehr flach, wobei der Potentialbereich deutlich tiefer liegt als bei LCO oder LMO. Daraus resultiert eine geringere Energie- und Leistungsdichte. In diesem Zusammenhang ist auch die relativ niedrige Materialdichte von LFP zu erwähnen. Abbildung 2.6 zeigt die Potentialkurve einer LFP-Elektrode, welche durch ein breites Plateau bei ca. 3,4 V (gg. Li/Li^+) gekennzeichnet ist.

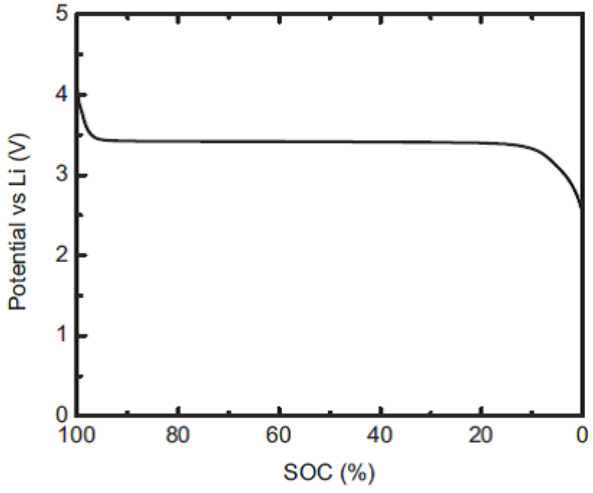

Abbildung 2.6: Potentialverhalten einer LFP-Elektrode in Abhängigkeit vom Ladezustand [45].

Dieses Potential entspricht der Energie des Redoxpaars Fe^{3+}/Fe^{2+}. Verantwortlich für das ausgeprägte Plateau ist das Phasengleichgewicht zwischen $LiFePO_4$ und $FePO_4$, welche einphasig an den Rändern der Potentialkurve vorliegen. Durch Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithiumionen werden die Phasen ineinander umgewandelt (2-Phasenreaktion). Die Zusammensetzung wird dann über Li_xFePO_4 mit $0 < x_{Li} < 1$ beschrieben.

Topotaktische Interkalation Chemische Strukturumwandlungen werden als topotaktisch bezeichnet, wenn ein enger Zusammenhang zwischen Anfangs- und Endstruktur besteht. Die strukturellen Umordnungen während der topotaktischen Lithiumioneninterkalation von Li_xFePO_4 sind sehr gering. Die Ein- bzw. Auslagerung von Lithiumionen bewirkt nur Veränderungen der Atompositionen, wobei die Struktur jedoch erhalten bleibt. Da keine Volumen- und Strukturänderungen während des Batteriebetriebs auftreten, besitzt die LFP-Elektrode eine hohe Lebensdauer bzw. Zyklenstabilität.

Ladezustandsbestimmung Ein anwendungsbezogenes Problem der LFP-Elektrode ist die korrekte Bestimmung des Ladezustands [46]. Üblicherweise wird der Ladzustand über die Zellspannung bestimmt, bei LFP-Elektroden ist dies aber nur bedingt anwendbar. Grund hierfür ist die extrem flache Kennlinie, wodurch verschiedene Ladezustände dieselbe Zellspannung besitzen können. Die Ladezustandsbestimmung wird außerdem durch die Ruhespannungshysterese der LFP-Elektrode erschwert [46].

2.4.2 Mechanismus der Lithiumioneninterkalation

Für den Mechanismus der Lithiuminterkalation in das LFP-Aktivmaterial gibt es verschiedene Modelle in der Literatur [44]. Bei der Diskussion dieses komplexen Interkalationsprozesses muss zwischen Systemen mit einem oder mehreren Li_xFePO_4-Partikeln unterschieden werden.

Kern-Hülle-Modell Ein Erklärungsansatz für das Interkalationsverhalten eines einzelnen Partikels ist das (isotrope) *core-shell* oder *shrinking-core* Modell [42, 47]. Dieses Modell beschreibt die Koexistenz beider Phasen ($LiFePO_4/FePO_4$) innerhalb eines Partikels, es tritt also eine Phasentrennung auf.
An der Partikeloberfläche läuft dabei folgende Reaktion ab:

$$FePO_4 + Li^+ + e^- \rightleftarrows LiFePO_4$$

Aufgrund der fortschreitenden Interkalation bzw. Diffusion der Lithiumionen ins Partikelinnere bildet sich eine Phasengrenze ($FePO_4/LiFePO_4$), welche sich immer weiter ins Zentrum des Partikels verschiebt. Der $FePO_4$-Kern schrumpft daher, bis zur vollständigen Umsetzung zu $LiFePO_4$, sukzessive zusammen (*shrinking core*). Dieses Modell kann auch die Pfadabhängigkeit, also das elektrochemische Verhalten aufgrund der Zellvorgeschichte (Hysterese), der LFP-Elektrode erklären [48].

Domino-Kaskade-Modell Das (anisotrope) *domino-cascade* Modell für die Lithiumioneninterkalation eines Kristallits bzw. Partikels resultiert aus entsprechenden Röntgenbeugungsexperimenten (XRD) [49]. Mittels XRD konnte gezeigt werden, dass keine zweiphasigen *core-shell* Partikel vorliegen. Die Partikel sind entweder vollständig mit Lithiumionen interkaliert ($LiFePO_4$) oder deinterkaliert ($FePO_4$). Dies wird auf eine schrittweise Interkalation der Partikel zurück-

geführt, wobei die einzelnen Partikel nicht gleichzeitig sondern nacheinander interkaliert werden. Die Wanderung der Phasengrenze innerhalb eines Partikels (Kristallits) ist dabei so schnell, dass nur zwischen vollständig interkalierten oder deinterkalierten Partikeln unterschieden werden kann.

Multi-Partikel-System Eine reale Elektrode besteht aus einer Vielzahl von Partikeln (10^{10}–10^{17}) [44]. Das Multi-Partikel-System „Elektrode“ ist dabei als Netzwerk aus elektronisch und ionisch miteinander verbundenen Partikeln zu verstehen. Die energetisch ungünstige Phasentrennung (bzw. Phasengrenze) innerhalb eines zweiphasigen Partikels kann durch den Austausch von Lithiumionen zwischen den einzelnen Partikeln vermieden werden. Es liegen daher nur vollständig interkalierte und deinterkalierte bzw. einphasige Partikel vor [50]. Dieser Mechanismus erklärt auch das Auftreten einer Spannungshysterese zwischen Lade- und Entladekurve sowie die Pfadabhängigkeit der LFP-Elektrode [44].

2.5 Alterung

Aufgrund der großen Anzahl an Komponenten sind Lithium-Ionen-Batterien hochkomplexe Systeme. Daher ist auch das elektrochemische Zellverhalten noch immer nicht vollständig verstanden. Für die konkrete Anwendung ist vor allem das Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Batterien interessant [51]. Alterungsprozesse äußern sich allgemein als Kapazitätsverlust und Anstieg des Innenwiderstands (bzw. Leistungsabnahme). Dabei existiert eine Vielzahl verschiedener Degradationsmechanismen, welche häufig sehr ähnliche Zeitkonstanten besitzen. Außerdem besteht oftmals ein Zusammenhang zwischen verschiedenen Prozessen. Folglich können einzelne Degradationsmechanismen nur sehr selten den oben erwähnten Alterungseffekten eindeutig zugeordnet werden. Die Schwierigkeit bei Alterungsuntersuchungen liegt daher in der Erkennung und Zuordnung einzelner Degradationsmechanismen, wobei diese oft parallel auftreten.
Des Weiteren können Degradationsprozesse in einer Zelle räumlich inhomogen auftreten [52, 53], wodurch lokale Unterschiede im Alterungszustand entstehen. In diesem Zusammenhang ist auch das Problem des unterschiedlichen Kapazitätsverlusts der Einzelzellen in einem Batteriesystem zu erwähnen [54].

Kalendarische und zyklische Alterung Grundsätzlich wird zwischen kalendarischer und zyklischer Alterung unterschieden. Dabei beschreibt erstere die Degradation bei der Batterielagerung, bzw. außer Betrieb. Das Alterungsverhalten wird in diesem Fall maßgeblich durch Temperatur und Ladezustand der Batterie während der Lagerung bestimmt. Im Fall der zyklischen Alterung (beim Batteriebetrieb) sind Lade- bzw. Entladestrom, Temperatur und der genutzte Ladezustandsbereich die wichtigsten Einflussfaktoren. Dabei ist zu beachten, dass während des Batteriebetriebs auch kalendarische Alterung auftritt.

Lebensdauer Als Lebensdauer wird der Bereich bezeichnet, in welchem die Batterie die gegebenen Anforderungen (Kapazität/Leistung) optimal erfüllen kann. Das Ende der Lebensdauer wird üblicherweise bei 80% der Anfangskapazität definiert. An diesem Punkt ist die Batterie zwar weiterhin einsatzfähig, jedoch mit stark verminderter Energie- und Leistungsdichte. Die Lebensdauer wird dabei als Zeiteinheit, Zyklenzahl oder Ladungsdurchsatz angegeben. Laut *USABC* (*United States Advanced Battery Council*) werden kalendarische Lebensdauerwerte von 15 Jahren für HEV und 10 Jahre für EV angestrebt [16, 55]. Für die zyklische Lebensdauer werden mindestens 5000 Zyklen für HEV und 1000 Zyklen für EV (bei 80% Entladetiefe) gefordert [56].

2.5.1 Degradationsmechanismen

Das Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Batterien wird hauptsächlich von den Elektroden und deren Reaktionen mit dem Elektrolyt bestimmt. Dabei können Alterungsprozesse in verschiedenen Bereichen der Elektrode auftreten:

- Aktivmaterial
- Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt
- Kompositelektrode

Mit letztem Punkt sind Veränderungen der gesamten Elektrodenstruktur bzw. Kontaktverluste zwischen Elektrodenkomponenten gemeint. Im Folgenden werden die wichtigsten Degradationsmechanismen der Graphitelektrode und der positiven Elektrode (allgemein) diskutiert.

Graphitelektrode Da Graphit das meist untersuchte Aktivmaterial der negativen Elektrode darstellt, sind die entsprechenden Degradationsmechanismen relativ genau bekannt [57]. Das Alterungsverhalten der Graphitelektrode ist größtenteils auf Veränderungen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt zurückzuführen. Dies ist in Abbildung 2.7 zusammengefasst.

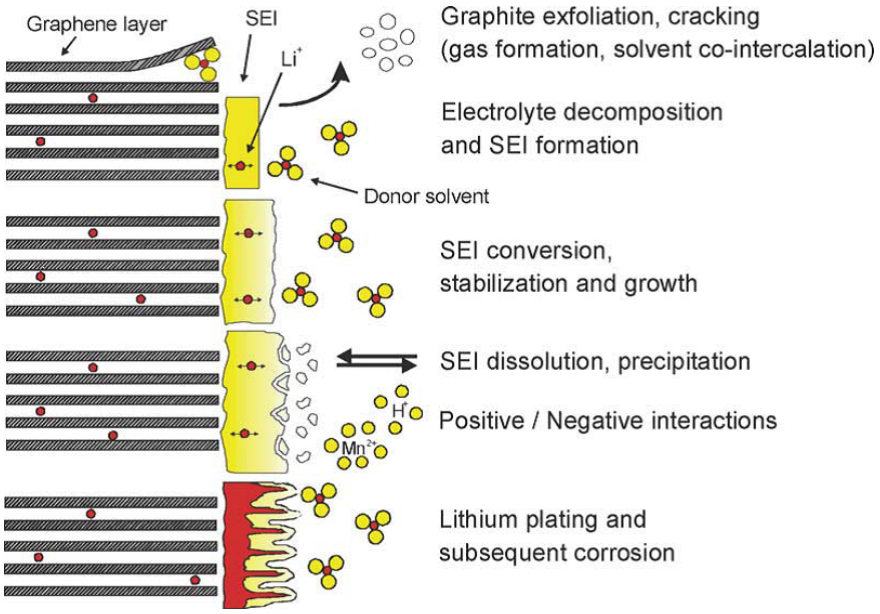

Abbildung 2.7: Degradationsmechanismen der negativen Graphitelektrode an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt [16].

Die Exfoliation (bzw. Abblätterung) einzelner Graphitlagen tritt nur in Elektrolytlösungen mit Propylencarbonat (PC) als Lösemittel auf. Falls die Solvathülle des Lithiumions nicht vor der Interkalation abgestreift wurde, kommt es zur Co-Interkalation von PC-Lösemittelmolekülen. Eine mögliche Ursache für Graphitexfoliation ist daher die Gasentwicklung aufgrund der Zersetzung von co-interkalierten PC-Molekülen. Dieses Problem konnte durch den Einsatz von Ethylencarbonat gelöst werden [36].
Degradation aufgrund von SEI-Nachbildung auf der Graphitelektrode wurde bereits in 2.3.2 angesprochen. Dabei ist zu erwähnen, dass die SEI keine ideale Schutzschicht darstellt. Die SEI ist in geringem Ausmaß auch für Elektrolytkomponenten durchlässig, dazukommt eine minimale elektrische Leitfähigkeit. Aufgrund dieser Eigenschaften unterliegt die SEI ständigen Veränderungen während des Batteriebetriebs [16]. Auflösung und Wachstum der SEI finden daher während der gesamten Lebensdauer statt. Wasserspuren im Elektrolyten und von der positiven Elektrode stammende Übergangsmetallionen können das SEI-Wachstum an der Graphitelektrode zusätzlich beeinflussen [58, 59]. SEI-Bildungsprozesse führen zu Verlusten an aktivem Lithium, was sich als ständiger, wenn auch geringfügiger, Kapazitätsverlust äußert. Außerdem bewirkt das Wachstum der resistiven SEI und die einhergehende Elektrolytdegradation auch einen Anstieg der Zellim-

pedanz bzw. Leistungsabnahme [16]. Als typische Nebenreaktion wird das SEI-Wachstum durch Temperaturerhöhung beschleunigt (Arrhenius-Gleichung). Dies wird in Kapitel 2.5.2 näher diskutiert. Das Wachstum der SEI kann mathematisch über eine parabolische Gleichung beschrieben werden [39, 60]. Demnach ergibt sich für die Dicke der SEI eine Abhängigkeit von $\sqrt{t}$ [61, 62]. Der entsprechende Kapazitätsverlust ist also unabhängig von der Zyklenzahl.
Volumenänderungen in der Graphitelektrode aufgrund von Lithiumioneninterkalation oder SEI-Wachstum können zu mechanischen und elektrischen Kontaktverlusten zwischen den Komponenten der Kompositelektrode (Aktivmaterialpartikel, Stromableiter, Binder) führen [63]. Daraus resultieren Impedanzzunahme und Kapazitätsverlust. Ein wichtiger Prozess in diesem Zusammenhang ist auch das (mechanische) Aufbrechen von Aktivmaterialpartikeln durch Volumenänderungen (*particle cracking*) [16]. Bei Tiefentladung kann außerdem Oxidation bzw. Auflösung des Kupferstromableiters auftreten [51].
Die bisher erwähnten Degradationsprozesse sind nur bei Raumtemperatur bzw. erhöhten Temperaturen relevant. Bei tieferen Temperaturen tritt ein weiterer Alterungsprozess an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt auf. Aufgrund der langsamen Lithiumionendiffusion in den Graphitpartikeln kann es bei diesen Bedingungen zur Abscheidung von metallischem Lithium (Lithium-Plating) auf der Partikeloberfläche kommen [16]. Dies wird in Abschnitt 2.6 genauer diskutiert.

Positive Elektrode Typische Degradationsmechanismen der positiven Elektrode sind strukturelle Veränderungen und Auflösungsprozesse im Aktivmaterial [16]. Jedoch sind davon hauptsächlich die Schichtoxid- und Spinell-Aktivmaterialien betroffen. Wie bereits in 2.4.1 diskutiert, weist das LFP-Aktivmaterial keine merklichen Alterungsvorgänge auf. Dementsprechend zeichnet sich die LFP-Elektrode durch eine hohe Lebensdauer aus. Bei höheren Temperaturen kann es jedoch zur Auslösung von Eisenionen aus der LFP-Struktur kommen [64].

2.5.2 Elektrodenbalancierung

Für das Verständnis von Alterung und Selbstentladung ist auch die Elektrodenbalancierung relevant. Balancierung steht in diesem Zusammenhang für die optimale Abstimmung der beiden Elektrodenkapazitäten. Dies kann über das Verhältnis der Aktivmassen (bzw. Flächenbeladungen) γ der positiven (m_+) und negativen Elektrode (m_-) dargestellt werden [51]:

$$\gamma = \frac{m_+}{m_-} = \frac{\delta_+ \, \varepsilon_+ \, \rho_+}{\delta_- \, \varepsilon_- \, \rho_-} = \frac{\triangle x \, C_-}{\triangle y \, C_+} \tag{2.12}$$

δ: Elektrodendicke
ε: Volumenanteil Aktivmaterial
ρ: Dichte Aktivmaterial
$\triangle x$: Stöchiometriebereich negative Elektrode
$\triangle y$: Stöchiometriebereich positive Elektrode
C: spez. Kapazität Aktivmaterial

Entscheidend ist hierbei das zyklisierbare (bzw. aktive) Lithium, welches zwischen den Elektroden ausgetauscht werden kann. Die Lithiumstöchiometrie der beiden Elektroden bestimmt daher auch die Zellkapazität.

In einer perfekt balancierten Zelle ist das Verhältnis so gewählt, dass der Kapazitätsbereich beider Elektroden komplett ausgenutzt wird. Bei einer idealen Zelle würde sich die Elektrodenbalancierung über die gesamte Lebensdauer nicht verändern. Jedoch wird die Balancierung im realen Fall durch Nebenreaktionen beeinflusst. Dies muss auch bei der Formierung berücksichtigt werden, da die SEI-Bildung zyklisierbares Lithium verbraucht [65]. Um diesen Lithiumverlust auszugleichen, besitzen neue unformierte Zellen meist einen Überschuss an positivem Elektrodenmaterial.
Aufgrund der Gefahr von Lithium-Plating wird in graphitbasierten Zellen die negative Elektrode überdimensioniert. Die Berücksichtigung von Nebenreaktionen führt zu Abweichungen von der idealen Balancierung, wodurch die spezifische Kapazität der Elektrode nicht komplett genutzt werden kann. Die Balancierung ist daher auch ein Kompromiss zwischen Energiedichte und Sicherheit.

Verlustprozesse Kapazitätsverlust kann auf zwei allgemeine Ursachen, Verlust von zyklisierbarem Lithium und Aktivmaterialverlust, zurückgeführt werden. Die Effekte dieser Verlustprozesse auf die Spannungsprofile der Elektroden und deren relative Lage (Elektrodenbalance) sind in Abbildung 2.8 gezeigt.

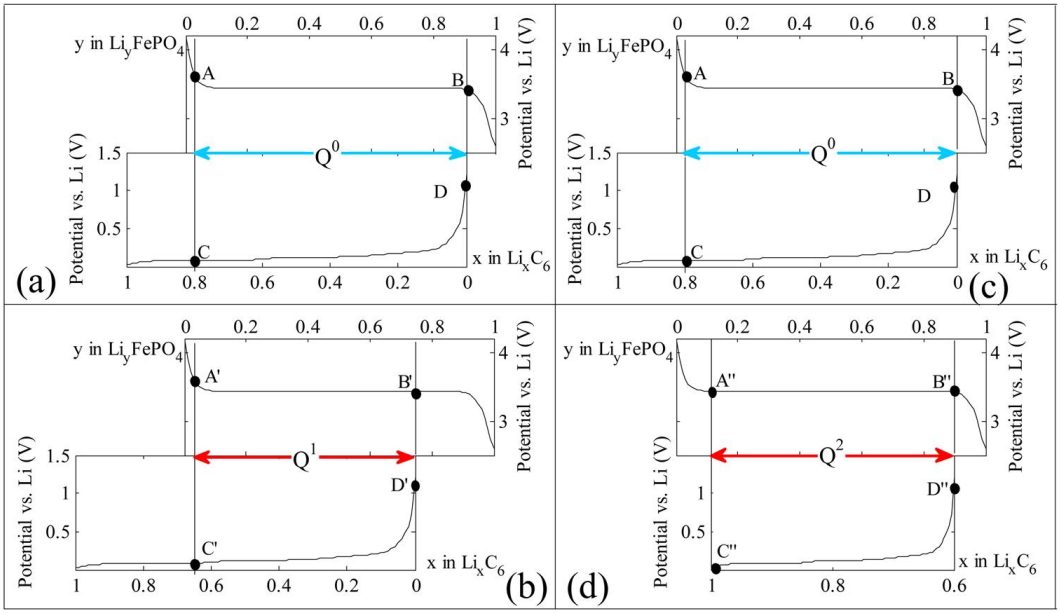

Abbildung 2.8: Verschiebung der Spannungsprofile bzw. Elektrodenbalance bei Verlust von zyklisierbarem Lithium (links, a/b). Horizontale Stauchung des Spannungsprofils der Graphitelektrode durch Aktivmaterialverlust (rechts, c/d) [66].

Verlust von zyklisierbarem Lithium durch z.B. SEI-Bildung oder Lithium-Plating an der Graphitelektrode bewirkt eine Veränderung der Elektrodenbalance. Dabei wird der Stöchiometriebereiche der Graphitelektrode gegenüber der LFP-Elektrode verschoben, wodurch das aktive Fenster der Zelle eingeschränkt wird. Das gesamte nicht gealterte Aktivmaterial wäre jedoch weiterhin nutzbar, es ist aber aufgrund der verschlechterten Elektrodenbalance innerhalb der Spannungsgrenzen nicht mehr zugänglich. Aktivmaterialverlust aufgrund von Kontaktverlusten, bzw. Partikelisolation in der Kompositelektrode, äußert sich dagegen als horizontale Stauchung des Stöchiometriebereichs bzw. Spannungsprofils der Graphitelektrode.

Beide Verlustprozesse führen demnach zu Kapazitätsabnahme, jedoch aus unterschiedlichen Gründen. Detektion und Zuordnung dieser grundlegenden Degradationsmechanismen erfolgt mittels differentieller Spannungs- und Kapazitätsanalyse (s. Abschnitt 3.1).
Eine umfassendere theoretische Betrachtung der beschriebenen Degradationsprozesse führt zu einem Diagnose- bzw. Prognosemodell [67], mit welchem die Auswirkungen auf die Potentialkurven (Halbzellen und Vollzelle) vorhergesagt werden können [68].

Nebenreaktionen Der Gehalt an zyklisierbarem Lithium ist von der Gesamtbilanz der Nebenreaktionen [51] an beiden Elektroden abhängig. Typische Nebenreaktionen sind Reduktion bzw. Oxidation des Elektrolyten an der negativen bzw. positiven Elektrode. Diese Prozesse führen zu Selbstentladung, was sich als Spannungsabfall der Batterie unter OCV-Bedingungen (Lagerung) äußert. Wobei zwischen reversibler und irreversibler Selbstentladung unterschieden werden muss. Reversible Verluste können durch Zyklen der Batterie wiedergewonnen werden. Selbstentladung ist nur dann irreversibel, wenn beim Zusammenwirken der auftretenden Nebenreaktionen zyklisierbares Lithium verloren geht bzw. die Elektrodenbalance verschoben wird. Falls aber der Verbrauch an Lithiumionen durch Nebenreaktionen an der negativen und positiven Elektrode gleich schnell verläuft, bleibt die Elektrodenbalance erhalten [69]. Die Selbstentladung ist in diesem Fall reversibel, wobei aber Elektrolytdegradation auftritt. Mit speziellen Additiven (*redox shuttle*s, s. 2.2.3) können die Nebenreaktionen an beiden Elektroden miteinander gekoppelt werden. Ziel ist die Erhaltung der Elektrodenbalance und damit ausschließlich reversible Selbstentladung.

Arrhenius-Gleichung Bei der Diskussion von Alterungsprozessen und Nebenreaktionen muss insbesondere der Einfluss der Temperatur berücksichtigt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird in der chemischen Kinetik über die empirische Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k = \mathrm{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_\mathrm{A}}{RT}\right) \tag{2.13}$$

k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
A: präexponentieller Faktor
E_A: Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie beschreibt die zum Einleiten der Reaktion aufzubringende Energiemenge. Bei konstanter Temperatur läuft die Reaktion mit der niedrigsten Aktivierungsenergie daher am schnellsten ab.
Als Faustregel gilt, dass eine Temperaturerhöhung um 10 K zu einer Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Daher laufen auch die normalen Elektrodenreaktionen bei erhöhten Temperaturen schneller ab. Dies äußert sich als Erhöhung der Zellkapazität und Impedanzabnahme, entsprechend einer verbesserten Energie- und Leistungsdichte. Jedoch steigt mit zunehmender Temperatur auch die Geschwindigkeit der Degradationsprozesse, wobei das Auftreten von Lithium-Plating bei tieferen Temperaturen einen Sonderfall darstellt. Die verstärkte Alterung bei erhöhten Temperaturen ist hauptsächlich auf zunehmende SEI-Bildung zurückzuführen.

2.6 Lithium-Plating

In 2.2.1 und 2.5.1 wurde die Abscheidung von metallischem Lithium auf der negativen Elektrode bereits angesprochen. Lithium-Plating kann auf einer Graphitelektrode bei bestimmten Betriebsbedingungen (bzw. deren Kombination) während des Ladevorgangs auftreten, hierzu zählen:

- tiefe Temperatur ($< 0°C$)
- hoher Ladestrom (Schnellladung)
- hohe Zellspannung (bzw. Ladezustand)

Häufig ist auch schlechte Elektrodenbalancierung eine Ursache für Lithium-Plating. Falls die negative Elektrode zu klein dimensioniert ist, können nicht ausreichend Lithiumionen interkaliert werden. Wird nach vollständiger Interkalation der Graphitelektrode noch weiter geladen, kommt es zur Abscheidung von Lithiummetall auf der Elektrodenoberfläche.

2.6.1 Elektrochemische Grundlagen

Für den Mechanismus von Lithium-Plating gibt es verschiedene Ansätze. Dabei wird allgemein zwischen Konzentrations- und Potentialkriterium unterschieden [17]. Bei der folgenden Diskussion ist zu beachten, dass Lithiumioneninterkalation und Lithium-Plating beim Laden der Graphitelektrode parallel auftreten bzw. Konkurrenzreaktionen darstellen:

Lithiuminterkalation: $\mathrm{Li_{1-x}C_6 + xLi^+ + xe^- \rightleftarrows LiC_6}$

Lithium-Plating: $\mathrm{Li^+ + e^- \rightleftarrows Li}$

Konzentrationskriterium Hier wird angenommen, dass der Ladeprozess durch den Lithiumtransport an der Grenzfläche Aktivmaterialpartikel/SEI bestimmt wird [70]. Diese Massentransportlimitierung tritt hauptsächlich bei hohen Ladezuständen auf. Infolgedessen nimmt die Lithiumionenkonzentration (bzw. Aktivität) und damit das elektrochemische Potential (Gl. 2.3 und 2.4) der Lithiumionen an der Grenzfläche stark zu. Die Ladungstransferreaktion verläuft dabei schneller als die Lithiumionendiffusion (bzw. Interkalation) im Partikel. Ab einer bestimmten Sättigungskonzentration kommt es zur Abscheidung von metallischem Lithium, da das elektrochemische Potential der Lithiumionen in Lösung größer wird als im festen metallischen Zustand. Die Lithiumioneninterkalation bzw. Festphasendiffusion ist bei den erwähnten Bedingungen zu langsam bzw. geschwindigkeitslimitierend. Daher können die Lithiumionen nicht schnell genug von der Grenzfläche abtransportiert werden und folglich als metallisches Lithium auf der Partikeloberfläche abgeschieden.
Diffusionsprozesse werden allgemein mit dem Fick'schen Gesetz beschrieben. Die darin enthaltene Diffusionskonstante zeigt eine arrheniusartige Temperaturabhängigkeit. Daher wird die Geschwindigkeit der Festphasendiffusion mit abnehmender Temperatur verringert und damit die Wahrscheinlichkeit von Lithium-Plating erhöht. Der Diffusionskoeffizient von Lithiumionen in Graphit ist auch vom Elektrodenpotential bzw. Ladezustand abhängig [71]. Das bevorzugte Auftreten von Lithium-Plating an den Rändern realer Elektroden ist auf eine beschränkte Anzahl

an Diffusionspfaden und damit verbundene Überspannungen zurückzuführen. Daher ist die Interkalation in diesen Randbereichen zu langsam bzw. ineffektiv [17, 72].
Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist die Größe der Graphitpartikel. Es ist bekannt, dass die Effizienz des Ladevorgangs durch Verringerung der Partikelgröße erhöht werden kann. Aufgrund der größeren aktiven Partikeloberfläche wird die Lithiumsättigungskonzentration erst später oder überhaupt nicht erreicht. Die Anfälligkeit für Lithium-Plating ist somit bei Elektroden mit kleinerer Partikelgröße geringer [17].

Potentialkriterium Bei diesem Modell wird die Stromdichte für die Konkurrenzreaktionen Lithiuminterkalation und Lithium-Plating aufgeteilt [73]. Die Abhängigkeit des Plating-Stroms vom Potential der Lithiumabscheidung wird über die Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 2.8) beschrieben. Der Gesamtladestrom setzt sich dabei aus Interkalations- und Plating-Strom zusammen, wobei deren Verhältnis von den entsprechenden Austauschstromdichten abhängt [74]. Der geschwindigkeitsbestimmende Prozess ist hierbei der Ladungstransfer an der Partikelgrenzfläche. Diese Ladungstransferlimitierung wird vor allem durch hohe Ladeströme verursacht. Lithium-Plating tritt auf, wenn die auf Li/Li^+ bezogene Überspannung η_{Li/Li^+} (an der Grenzfläche) negativ wird:

$$\eta_{Li/Li^+} < 0 \tag{2.14}$$

Dies entspricht einem Potentialabfall der Graphitelektrode unter 0 V gg. Li/Li^+.
Bei realen Elektroden kann, z.B. durch Struktur- oder SEI-Veränderungen, eine inhomogene Strom- und damit Potentialverteilung auftreten [17, 72]. An bestimmten Punkten der Elektrode tritt Lithium-Plating daher bevorzugt auf, wobei das messbare Gesamtpotential noch positiv gegen Li/Li^+ sein kann. Folglich beginnt die Lithiumabscheidung auf den Graphitpartikeln direkt am Separator, da in diesem Bereich das Potential während des Ladevorgangs zuerst abfällt. Dabei ist mit dem Potentialkriterium auch gleichzeitig das Konzentrationskriterium erfüllt. Jedoch kann Lithium-Plating bereits vor Eintreten des Konzentrationskriteriums potentialgetrieben stattfinden. Die Bedingungen für metallische Lithiumabscheidung werden daher mit dem Potentialkriterium umfassender beschrieben. Die beiden Limitierungen bzw. geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind in Abbildung 2.9 zusammengefasst.

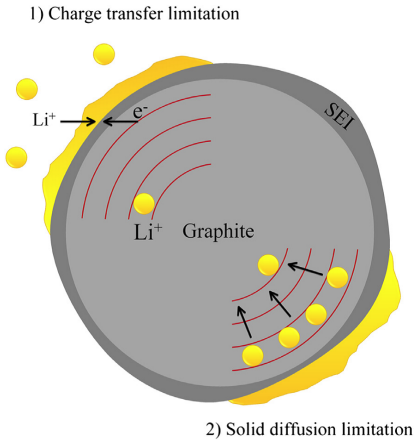

Abbildung 2.9: Auftreten von Lithium-Plating an der Oberfläche eines Graphitpartikels aufgrund von Ladungstransfer- oder Massentransportlimitierung [75].

2.6.2 Morphologie

Die Morphologie des abgeschiedenen Lithiummetalls an der Partikeloberfläche kann in drei Kategorien eingeteilt werden [17]:

- moosartig
- partikelförmig
- dendritisch

Folgende Ausführungen sind streng genommen nur für Lithiummetallelektroden gültig. Jedoch können diese zum Großteil auch auf Graphitelektroden übertragen werden.
Im Gegensatz zum sicherheitsrelevanten Dendritenwachstum (interner Kurzschluss) sind die moosartige [76] und partikelförmige Lithiummorphologie weniger gefährlich, wobei die Reaktivität maßgeblich von der aktiven Oberfläche abhängt.

Modell Im Folgenden werden die grundlegenden Prozesse während der Lithiumabscheidung und Auflösung (Lithium-Stripping) auf einer Lithiummetallelektrode allgemein erklärt [77].
Der Reduktionsprozess erfolgt auf der Partikeloberfläche, da zur Lithiumabscheidung elektrischer Kontakt gegeben sein muss. Das Lithiummetall wird daher unter der SEI abgeschieden, ohne diese merklich zu beschädigen. Lithium-Plating findet bevorzugt an den Stellen statt, wo die ionische Leitfähigkeit der SEI erhöht bzw. die SEI relativ dünn ist. Das abgeschiedene Lithium ist daher nicht homogen auf der Oberfläche verteilt, was zu mechanischen Belastungen innerhalb der SEI führt. Dadurch können Risse bzw. Löcher in der SEI entstehen, durch welche das Lithiummetall in Form von dünnen Nadeln (Whisker) aufwächst. Bei Elektrolytkontakt bildet sich auf der Lithiumoberfläche eine neue SEI. Dieser Prozess ist irreversibel und führt daher zu Kapazitätsverlusten bzw. Abnahme der Reversibilität.
Nach diesem Modell wachsen die Nadeln von der Basis auf. Nur bei Behinderung des Lithiumtransports durch die SEI zur Partikeloberfläche kann es zu Lithiumabscheidungen direkt auf den Nadeln kommen. Neuste Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Wachstumsprozesse auch zwischen Knickstellen oder im Bereich der Spitze des Dendriten stattfinden können [78].
Solange das abgeschiedene Lithium elektrischen Kontakt zur Elektrode besitzt, ist Lithium-Plating ein reversibler Prozess. Jedoch können Teile des Lithiummetalls während der Entladung durch Lithiumauflösung bzw. Stripping von der Elektrode isoliert werden. Dieses sogenannte tote Lithium [79] bewirkt Kapazitätsverluste, was die Reversibilität des Platings weiter absenkt. Das elektrisch isolierte Lithium ist zwar elektrochemisch inaktiv, aber weiterhin chemisch aktiv. Es kann daher zu unerwünschten Nebenreaktionen beitragen und außerdem den Separator mechanisch durchstoßen.

SEI Struktur und ionische Leitfähigkeit der SEI sind wichtige Einflussfaktoren bezüglich der Lithiummorphologie [80]. Eine einheitliche SEI-Struktur mit wenig Fehlstellen führt zu gleichmäßiger Lithiumabscheidung und verringert damit mechanische Belastungen unter und innerhalb der SEI. Dendritenwachstum kann auch durch eine hohe Elastizität der SEI verhindert werden. Eine elastische SEI kann mechanische Belastungen besser kompensieren und damit Löcher und Risse verhindern. Lithium-Plating würde dann eher moosartig oder partikelförmig erfolgen.

Stromdichte Die Abscheidung von Lithiummoos erfolgt bei geringen Stromdichten bzw. Ladeströmen [81, 82]. Daher sind diese Strukturen auch relativ gleichmäßig ausgebildet. Mit zunehmender Stromdichte erfolgt ein Übergang zu dendritischem Wachstum [83, 84, 85]. Eine andere Studie zeigt, dass die Größe der abgeschiedenen Lithiumpartikel bei Erhöhung der Stromdichte abnimmt [86]. Dabei nimmt gleichzeitig der Bedeckungsgrad der Elektrodenoberfläche zu.

Temperatur In der Literatur existieren unterschiedliche bzw. widersprüchliche Ergebnisse bezüglich des Temperatureinflusses auf das Dendritenwachstum. Einerseits konnte beobachtet werden, dass dendritisches Wachstum durch Temperaturerhöhung verhindert wird [87]. Dies kann mit einer schnellen SEI-Bildung und Selbstreparatur bei hohen Temperaturen erklärt werden. Dadurch können keine Risse in der SEI entstehen und folglich auch keine Lithiumdendriten wachsen. Die Morphologie ist bei hohen Temperaturen also flach und gleichmäßig.
Im Gegensatz dazu konnte aber auch ein verstärktes Dendritenwachstum mit zunehmender Temperatur nachgewiesen werden [88]. Dieser offensichtliche Widerspruch resultiert aus gegenläufigen Effekten der Temperatur auf das SEI- und Dendritenwachstum. Bei hohen Temperaturen bildet sich zwar eine „dendritenresistente“ SEI aus. Andererseits wird bei diesen Bedingungen aber auch die Lithiumionendiffusion an den bereits existierenden Dendriten verstärkt, wodurch deren Wachstumsrate zunimmt. Welcher Effekt dominiert, ist dabei von der Zellchemie abhängig.
Zudem wurde ein mathematischer Modellansatz für das Dendritenwachstum bei tiefen Temperaturen beschrieben [89, 90]. Es resultiert eine kritische Temperatur bezüglich der Bildung von Lithiumdendriten, wodurch folglich die Untergrenze des sicheren Temperaturbereichs festgelegt ist.

Mechanischer Druck Es konnte gezeigt werden, dass Lithiummorphologie bzw. Dendritenwachstum auch von den mechanischen Druckverhältnissen in der Zelle abhängen [91]. Mechanischer Druck führt zu dichten und homogenen Abscheidungsstrukturen, welche einen guten elektrischen Kontakt zur Elektrode besitzen. Dadurch wird die Isolation von metallischem Lithium verringert und damit die Zykleneffizienz stark verbessert [92]. Dementsprechend kann auch die Länge von Lithiumdendriten durch mechanischen Druck begrenzt werden [93]. Die Zelle erreicht somit eine höhere Lebensdauer.

2.6.3 Alterungseffekte

Lithium-Plating kann verschiedene Alterungseffekte bewirken, wobei diese meist kombiniert auftreten. Im Folgenden werden die wichtigsten Alterungseffekt der metallischen Lithiumabscheidung diskutiert.

Verlust von aktivem Lithium Lithium-Plating führt nicht direkt zum Verlust von aktivem Lithium. Dies wird erst durch elektrische Isolation bzw. Kontaktverlust des metallischen Lithiums von der Elektrode verursacht [94]. Außerdem wird die Lithiumoberfläche bei Elektrolytkontakt irreversibel mit einem Oberflächenfilm (allgemein: Li-R) bedeckt:

$$\mathrm{Li} + \mathrm{R} \rightleftarrows \mathrm{Li\text{-}R} \qquad \text{(R: organisches Lösemittel, z.B. EC)}$$

Dieser Korrosionsprozess beeinflusst auch die Struktur des abgeschiedenen Metalls. Die Bildung des zusätzlichen Oberflächenfilms kann außerdem zur oben erwähnten Isolation von Lithiummetall beitragen [75]. Dabei muss zwischen der ursprünglichen SEI-Schicht auf den Graphitpartikeln und der neuen SEI auf dem abgeschiedenen Lithium unterschieden werden.
Die beiden genannten Prozesse äußern sich als Verlust von aktivem Lithium, wodurch die Elektrodenbalance verschoben wird. Hohe Ladezustände der Graphitelektrode sind nicht mehr zugänglich, da die Ladeschlussspannung bereits früher erreicht wird (s. Abb. 2.8). Eine eindeutige Zuordnung der resultierenden Kapazitätsverluste zu den genannten Verlustprozessen ist jedoch schwierig.

Ein wichtiger Prozess in diesem Zusammenhang ist die chemische Interkalation von abgeschiedenem Lithiummetall in die Graphitpartikel (bzw. Graphitelektrode) [75, 95]:

$$\mathrm{yLi} + \mathrm{Li_{1\text{-}x}C_6} \rightleftarrows \mathrm{Li_{1\text{-}x+y}C_6}$$

Dieser Einlagerungsvorgang, welcher auch ohne externen Stromfluss abläuft, äußert sich jedoch erst ab einer bestimmten Zeitdauer nach dem Ladeschritt. Der Mechanismus kann als eine Art Selbstschutz der Graphitelektrode nach der Lithiumabscheidung angesehen werden.

Impedanzzunahme Oberflächenfilm- bzw. SEI-Bildung auf metallischem Lithium führt zu Elektrolytdegradation [94]. Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten nimmt ab, was einem Anstieg des Innenwiderstands entspricht. Außerdem liefert die neue SEI einen zusätzlichen Beitrag zur Zellimpedanz.

Porenverstopfung Ein weiterer Effekt der zusätzlichen SEI-Bildung ist die Abnahme der Elektrodenporosität [96]. Dies ist auf eine zunehmende Porenverstopfung (*pore clogging*) zurückzuführen, wodurch die aktive Elektrodenoberfläche verringert wird. Dementsprechend erhöht sich die Stromdichte auf der verbleibenden aktiven Oberfläche, bzw. Abnahme der Strombelastbarkeit. Die größere Stromdichte führt wiederum zu verstärkter Lithiumabscheidung und damit auch zu einer höheren Alterungsrate, entsprechend einem selbstverstärkenden Effekt. Die Porenverstopfung bewirkt auch eine Abnahme der ionischen Leitfähigkeit bzw. eine Blockierung der ionischen Leitungspfade in der Elektrode. Dadurch können einzelne Aktivmaterialpartikel isoliert bzw. inaktiv werden.

Sicherheitsrisiko Metallisches Lithium auf der Graphitelektrode führt beim thermischen Durchgehen der Zelle zu einer starken Wärmeentwicklung [97] und erhöht damit das Gefahrenpotential. Bei adiabatischen Bedingungen tritt dementsprechend eine starke Selbsterwärmung der Zelle auf. Dies ist zwar kein wirklicher Alterungseffekt von Lithium-Plating, muss hier aber aufgrund der hohen Sicherheitsrelevanz (neben Dendritenwachstum) erwähnt werden.

2.6.4 Nachweismethoden

Für Lithium-Plating existieren verschiedene Arten von Detektionsmethoden [98], welche im Folgenden getrennt diskutiert werden. Von besonderem Interesse ist dabei die Anwendbarkeit der Methoden während des realen Batteriebetriebs.

Elektrochemisch Lithium-Plating kann über das Potential der negativen Graphitelektrode nachgewiesen werden. Die metallische Lithiumabscheidung tritt auf, sobald das Graphitpotential unter 0 V gg. Li/Li^+ fällt. Da das messbare Potential aber nur den Mittelwert der Potentialverteilung über die gesamt Elektrode darstellt, kann Lithium-Plating an bestimmten Stellen auch schon früher stattfinden. Diese Art der Plating-Detektion ist aber nur durch den Einbau einer Lithium-Referenzelektrode möglich. Ohne eine solche Elektrode ist nur die Spannung der Vollzelle (Gl. 2.6) messbar. Jedoch werden in kommerziellen Batterien, vor allem aus Kostengründen, keine Referenzelektroden zur Überwachung der Halbzellenpotentiale verbaut. Weitere Gegenargumente sind Massenzunahme (bzw. Verringerung der spezifischen Energie) und Störung der Elektrodenprozesse durch den Einbau einer Referenzelektrode. Außerdem kann die Messgenauigkeit durch Form und Größe der Referenzelektrode beeinträchtigt werden [99].
Dieser Plating-Nachweis ist daher im realen Batterieeinsatz nicht anwendbar. Es gibt jedoch eine elektrochemische Detektionsmethode, welche ohne Messung des Graphitpotentials funktioniert. Der Nachweis beruht auf der Rückreaktion der Metallabscheidung, also der Lithiumoxidation bzw. Auflösung (Lithium-Stripping) während der Entladung [100]. Wenn beim vorausgegangenen Ladeschritt Lithiummetall abgeschieden wurde, so zeigt das Spannungsprofil der Entladung ein neues Plateau bei hoher Zellspannung [74]. Das Plateau wird durch die Stripping-Reaktion verursacht, deren Potential im Vergleich zur ersten Deinterkalationsstufe (LiC_6/LiC_{12}) der Graphitelektrode ca. 100 mV tiefer liegt [74, 101, 102]. Daher ist das Stripping-Plateau der normalen, auf Lithiumionendeinterkalation beruhenden, Entladekurve vorangestellt. Es handelt sich hierbei um einen indirekten Nachweis, da nur die Rückreaktion detektiert werden kann.
Für diese Nachweismethode muss lediglich das Spannungsprofil während der Entladung gemessen werden, was eine einfache Anwendbarkeit im realen Batteriebetrieb ermöglicht. So wurde das Plating-Verhalten verschiedener kommerzieller Batterien bereits untersucht [103]. Diese Methode funktioniert jedoch nur bei relativ starkem Lithium-Plating, geringe Mengen können nicht detektiert werden [98]. Ebenso ist von der Elektrode elektrisch isoliertes Lithium nicht nachweisbar.

Kalorimetrie Lithium-Plating kann auch thermisch, mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie, nachgewiesen werden [102]. Beim Einsetzen der Lithiumabscheidung zeigt die thermische Leistung einen charakteristischen Peak, welcher zur Plating-Detektion dient.
Diese Methode ist für große Lithium-Ionen-Batterien (z.B. in Elektrofahrzeugen) relativ leicht umsetzbar, da diese bei kleinen Strömen unter quasi-adiabatischen Bedingungen arbeiten. Lithium-Plating kann dabei anhand des Temperaturverhaltens (Wendepunkt) während des Batteriebetriebs nachgewiesen werden. Dafür ist lediglich ein sensitives Thermoelement an der Batterieoberfläche nötig.

Dickenmessung Die Plating-Detektion mittels Zelldickenmessung beruht auf der mechanischen Ausdehnung einer Batterie durch die Abscheidung von Lithiummetall [104]. Aufgrund des Batteriegehäuses ist diese Methode nur für Pouch-Zellen geeignet. Bei den anderen Bauformen wird die mechanische Ausdehnung durch das stabilere Gehäuse abgefangen. Die Dickenmessung erfolgt über ein mechanisches Dilatometer, welches Dickenänderungen im µm-Bereich auflösen kann. Beim Nachweis von Lithium-Plating muss immer auch die Dickenänderung der Graphitelektrode durch die Interkalation von Lithiumionen (Ladeschritt) berücksichtigt werden. Aufgrund der erforderlichen Messapparatur ist diese Nachweismethode nicht im realen Batterieeinsatz anwendbar.

^{7}Li NMR-Spektroskopie Der Nachweis von Lithium-Plating mittels NMR-Spektroskopie (*nuclear magnetic resonance*) beruht auf der resonanten Wechselwirkung des ^{7}Li-Kerns mit einem hochfrequenten Magnetfeld. Dabei ist vor allem die Eindringtiefe des Magnetfelds entscheidend. Für Lithiummetall ergibt sich ein Wert von ca. 15 µm, es werden also nur die oberflächennahen Schichten der Elektrode angeregt [105]. Daher ist das Signal der Elektrode proportional zur Elektrodenoberfläche und nicht zum Volumen. Im Gegensatz dazu ist die Ausdehnung von Lithiumdendriten geringer als die Eindringtiefe und damit ist deren Signal proportional zum entsprechenden Volumen, was eine Unterscheidung ermöglicht. Das Auftreten von Lithiummoos oder dendritischen Strukturen kann somit über das Auftreten eines zusätzlichen Peaks im NMR-Spektrum nachgewiesen werden [106].

Neutronenradiographie/Tomographie Atomkerne wechselwirken mit Neutronen, wobei Absorption und Streuung vom Wirkungsquerschnitt des jeweiligen Elements abhängen. Dies ist das grundlegende Prinzip der Neutronenradiographie. Dabei besitzen leichte Elemente (z.B. Lithium) einen besonders hohen Wirkungsquerschnitt. Dies ermöglicht die Untersuchung der Lithiumverteilung in einer Lithium-Ionen-Batterie mittels Neutronenradiographie, da alle anderen Batteriekomponenten einen kleineren Wirkungsquerschnitt besitzen. Es ergibt sich daher ein hoher Kontrast für die Lithiumverteilung. Anhand lokaler Intensitätsänderungen können folglich Lithiumtransferprozesse nachgewiesen werden. Stark zunehmende Neutronenabschwächung in Bereichen der Graphitelektrode während des Ladens deutet somit auf Lithium-Plating hin [107]. Durch Tomographierekonstruktion der Radiographiemessungen kann sogar ein 3D-Modell der untersuchten Lithium-Ionen-Batterie und deren interner Lithiumverteilung erstellt werden [108, 109]. Um Lithium-Plating nachzuweisen, muss das abgeschiedene Lithiummetall aber eine ausreichende Schichtdicke (> 30 µm) besitzen. Aus Sensitivitätsgründen kann die Lithiumschicht ansonsten nicht aufgelöst werden.
Alternativ ist Lithium-Plating auch mittels Neutronendiffraktometrie nachweisbar [101]. Wobei es sich hier um eine indirekte Detektionsmethode handelt, welche auf dem veränderten Interkalationsverhalten der Graphitelektrode beim Auftreten von Lithium-Plating beruht. Dabei ist offensichtlich, dass Neutronenmethoden nicht für die Batteriecharakterisierung in realen Anwendungen geeignet sind.

2.6.5 Anwendungsorientierte Modellierung

Bereits in den vorangegangenen Abschnitten wurden verschiedene Modelle für Lithium-Plating bzw. Dendritenwachstum diskutiert. Im Folgenden werden Modellierungsansätze hinsichtlich der Kontrolle bzw. Vermeidung oben genannter Prozesse diskutiert. Ziel ist dabei die Anwendung mechanistischer Alterungsmodelle in einem Kontrollalgorithmus für den realen BMS-Einsatz [110]. In diesem Zusammenhang wird oft der maximal zulässige Grenzstrom diskutiert. Bei Überschreiten dieses Grenzstroms tritt Lithium-Plating auf. Das BMS muss also dafür sorgen, dass der Ladestrom unterhalb dieses Werts bleibt. Der jeweilige Grenzstrom hängt von den aktuellen Betriebsbedingungen (Temperatur/Ladezustand) und vom Alterungszustand der Batterie ab.
Für die praktische BMS-Implementierung sind nur relativ einfache Modelle geeignet, da die entsprechenden Berechnungen schnell ausgeführt werden müssen. Eine Strategie ist daher, die komplexen Modelle in Form von partiellen Differentialgleichungen zu vereinfachen bzw. anzunähern. Daraus ergeben sich sogenannte reduzierte Modelle, welche aus gewöhnlichen Differentialgleichungen bzw. Differenzengleichungen aufgebaut sind. Für Lithium-Plating (aufgrund von Überladung) kann somit ein vom Ladezustand abhängiger Grenzstrom bestimmt werden [111].
In einem ähnlichen Ansatz führen Tippmann et al. [112] einen Degradationsfaktor bei der elektrochemischen Plating-Modellierung ein. Dieser Faktor ist mit dem lokalen Potential der Graphitelektrode korreliert. Lithiumabscheidung führt zu einem starken Anstieg des Degradationsfaktors. Dadurch kann die Alterung aufgrund von Lithium-Plating in Abhängigkeit von Strom und Temperatur beschrieben werden. Durch anschließende Modellreduktion wird die reale Anwendung in einem BMS ermöglicht [113].

Ziel der anwendungsorientierten Forschung zu Lithium-Ionen-Batterien ist eine erfolgreiche Umsetzung dieser Technologie für zukünftige Energiespeichersysteme. Dieser Forschungszweig muss von der rein chemischen Material- und Elektrodenentwicklung abgegrenzt werden. Hier werden neuartige Konzepte für Zellchemie und Zelldesign untersucht, um Energie- und Leistungsdichte zu erhöhen. Der Fokus der ingenieurwissenschaftlichen Batterieforschung liegt dagegen auf der Steuerung und Überwachung kommerzieller Lithium-Ionen-Batterien im realen Einsatz. Durch eine optimierte Betriebsführung mittels BMS kann die allgemeine Batterieperformance stark verbessert werden. Hier ist die Erhaltung von Energie- und Leistungsdichte über einen längeren Zeitraum im Betrieb zu erwähnen. Auch der Sicherheitsaspekt ist dabei von besonderer Bedeutung. Nur sichere Batteriesysteme werden sich auf dem Markt durchsetzen können.
Degradationsmechanismen spielen in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle. Erkennung und Vermeidung dieser Prozesse sind für Performance und Lebensdauer der Batterie unerlässlich. Unter allen Alterungsprozessen stellt Lithium-Plating die größte Gefahr für die Sicherheit eines Batteriesystems dar. Daher wurden die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet in den letzten Jahren merklich intensiviert [114, 115]. In diesem Zusammenhang sind auch die ingenieurwissenschaftlichen Verfahren zur Zustandserkennung und Zellprognose, insbesondere hinsichtlich des BMS in Elektrofahrzeugen, zu erwähnen [116, 117, 118].

3 Methoden

Die in dieser Arbeit eingesetzten Charakterisierungsmethoden sind größtenteils zerstörungsfrei. Dabei ist offensichtlich, dass Untersuchungen des Zellverhaltens während des Betriebs (in operando) nur mittels zerstörungsfreier elektrochemischer Methoden möglich sind. Der entscheidende Vorteil gegenüber destruktiven Methoden ist die zeitliche Auflösung des Alterungsverhaltens. Zellöffnungen mit anschließender Analytik der verschiedenen Komponenten liefern zwar wichtige Informationen, jedoch sind diese immer auf den Zeitpunkt der Öffnung beschränkt. Daher erfolgen derartige Untersuchungen erst am Lebensende der Zelle (Post-mortem-Analyse).
Für Charakterisierung und Überwachung einer Zelle im Betrieb sind vor allem Kenngrößen wie Ladezustand, Kapazität und Innenwiderstand entscheidend. Diese können anhand elektrochemischer Strom- und Spannungsmessungen über das BMS ermittelt werden, wobei entsprechende Batteriemodelle nötig sind. Andere zerstörungsfreie Methoden liefern qualitative Informationen über die Hauptursache des beobachteten Alterungsverhaltens [66]. Jedoch können daraus keine Details über die genauen Hintergründe, wie z.B. strukturelle Degradation der Elektroden, abgeleitet werden. Für eine Einschätzung des Degradationsverlaufs im BMS ist dies aber völlig ausreichend. Allgemein kann die Aussagekraft durch Kombination verschiedener zerstörungsfreier bzw. elektrochemischer Methoden erheblich verbessert werden. In diesem Zusammenhang sind für den Alterungsprozess Lithium-Plating somit elektrochemische Detektionsmethoden erforderlich. Ziel ist dabei der zerstörungsfreie Nachweis über ein BMS.
In dieser Arbeit werden außerdem Strategien zur Quantifizierung der abgeschiedenen Lithiummasse und zur Aufklärung der entsprechenden Alterungseffekte vorgestellt. Im Folgenden werden die verschiedenen elektrochemischen sowie alternativen Charakterisierungsmethoden für Lithium-Ionen-Zellen diskutiert.

3.1 Gleichstrommethoden

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Messverfahren beschrieben, welche mit Gleichstrom als Anregungssignal arbeiten. Die Wechselstrommethode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird in Abschnitt 3.2 erläutert.
Vor der eigentlichen Diskussion müssen noch die wichtigsten Größen und Begriffe in diesem Zusammenhang definiert werden.

Nennkapazität Die Nennkapazität C_{N} beschreibt die Ladungsmenge, welche bei Nennbedingungen von einer Zelle mindestens geliefert werden kann. Grundsätzlich ist die Zellkapazität von verschiedenen Faktoren wie Temperatur, Strom und Lade- bzw. Entladeverfahren abhängig.

C-Rate Die Stromstärke, welche zum Erreichen der Nennkapazität innerhalb einer bestimmten Anzahl Stunden nötig ist, wird als C-Rate bezeichnet:

$$\text{C-Rate} = \frac{I}{C_\text{N}} \tag{3.1}$$

Beispielsweise beträgt die C-Rate 1C einer Zelle mit Nennkapazität 2 Ah somit 2 A, da die Nennkapazität nach einer Stunde erreicht wird:

$$I = 1\frac{\text{A}}{\text{Ah}} \cdot C_\text{N} = 2\ \text{A} \tag{3.2}$$

Durch diese Normierung können die Lade-/Entladeströme von Zellen mit unterschiedlicher Nennkapazität verglichen werden.

Ladezustand SOC (*state-of-charge*) steht für den Ladezustand der Zelle bei einer bestimmten Temperatur und C-Rate. Der SOC ist eine einheitslose Größe, welche das Verhältnis zwischen entnehmbarer Kapazität C_Entladen und der aktuellen Gesamtkapazität C_gesamt beschreibt:

$$\text{SOC} = \frac{C_\text{Entladen}}{C_\text{gesamt}} \tag{3.3}$$

Wie oben angedeutet, sind dabei immer Temperatur und C-Rate mitanzugeben. Die Messung der Gesamtkapazität beruht auf den Spannungsgrenzen der Zelle (s. 3.1.1), welche im Datenblatt des Herstellers aufgeführt sind.

3.1.1 Kapazitätstest

Die grundlegende Charakterisierung einer Lithium-Ionen-Zelle erfolgt anhand eines Kapazitätstests. Dies ist meist der erste Schritt zur Einschätzung und Kontrolle des Zustands der Zelle. Für Lithium-Ionen-Zellen wird das CCCV-Ladeverfahren (*constant current-constant voltage*) empfohlen [7]. Dabei wird die Zelle zuerst mit konstantem Strom (CC-Phase) bis zur Ladeschlussspannung (*end of charge voltage*, EOCV) geladen. Diese obere Spannungsgrenze ist dabei so gewählt, dass keine Nebenreaktionen (z.B. Elektrolytzersetzung) auftreten können. Beim Erreichen der EOCV wird auf Konstantspannungsladung (CV-Phase) umgestellt, welche beendet wird, sobald der Ladestrom unter einen bestimmten Wert absinkt (Vollladung). Alternativ wird hierbei auch ein Zeitkriterium verwendet. Der Kapazitätsgewinn während der CV-Phase beruht auf der Relaxation von Interkalationsprozessen und dem Angleich unterschiedlicher Ladezustände in den Elektroden durch Diffusion von Lithiumionen.
Nach der Vollladung erfolgt die eigentliche Kapazitätsbestimmung durch CCCV-Entladung mit einer konstanten C-Rate bis zur Entladeschlussspannung (*end of discharge voltage*, EODV), eventuell mit anschließender CV-Phase. Die zulässigen Betriebsbedingungen wie Lade-/Entladeströme, EOCV/EODV und Temperaturbereich sind im Hersteller-Datenblatt angegeben.

Coulomb-Effizienz Das Verhältnis zwischen entladener (Q_{Entladen}) und geladener Ladungsmenge (Q_{Laden}) während eines Zyklus wird als Coulomb-Effizienz CE bezeichnet:

$$\text{CE} = \frac{Q_{\text{Entladen}}}{Q_{\text{Laden}}} \tag{3.4}$$

Diese wird häufig für die Darstellung von Kapazitätsverlusten während des Ladevorgangs, z.B. durch SEI-Wachstum, verwendet [60, 119, 120].

3.1.2 Ruhespannungsmessungen OCV

Das OCV-Verhalten ist charakteristisch für die untersuchte Zell- bzw. Elektrodenchemie. Die Messung erfolgt im stromlosen Zustand (*open circuit*) und nach Relaxation der kinetischen Ausgleichsprozesse, was der Ruhespannung der Zelle entspricht. Dagegen wird die (unrelaxierte) Zellspannung nach Abschalten des Stroms als Leerlaufspannung bezeichnet. Mittels OCV-Messungen können wichtige thermodynamische Eigenschaften bestimmt werden [121]. Dazu gehören vor allem die Potentiale und Kapazitäten der verschiedenen Interkalationsstufen bzw. Phasen. OCV-Messungen dienen auch zur Untersuchung der Spannungshysterese von Elektrodenmaterialien [50]. In der Literatur existieren mittlerweile auch Alterungsstudien mit überwiegend thermodynamischen Charakterisierungsmethoden [122, 123].
Beim eigentlichen Messverfahren muss zwischen OCV und Pseudo-OCV unterschieden werden. Eine OCV-Kennlinie wird durch schrittweises Anfahren verschiedener SOC-Stufen mit anschließender Relaxation erhalten. Im Unterschied dazu beschreibt Pseudo-OCV eine kontinuierliche Kapazitätsmessung mit geringer C-Rate ($<$ C/10), um auftretende Überspannungen bzw. Polarisationseffekte zu minimieren [124]. In 5.1.1 werden die beiden OCV-Messmethoden verglichen und verschiedene Einflussfaktoren diskutiert.

3.1.3 Differentielle Spannungsanalyse

Die differentielle Spannung DV (*differential voltage*) [124] ist die Ableitung der Spannung U nach der Ladungsmenge Q:

$$\text{DV} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}Q} \tag{3.5}$$

Somit entspricht die DV der Steigung des entsprechenden Spannungsprofils. Für die differentielle Spannungsanalyse wird DV gegen die Ladungsmenge aufgetragen. Mittels differentieller Spannungsanalyse (DVA) kann das Phasenverhalten von Elektroden anschaulicher dargestellt werden. Spannungsplateaus (Phasengleichgewicht) zeigen sich als Minima, während Spannungsänderungen (Phasenübergang) als Maxima bzw. Peaks erkennbar sind. Der Abstand zwischen zwei Peaks entspricht dabei der Kapazität der jeweiligen Interkalationsstufe. DVA eignet sich daher besonders zur Untersuchung von Kapazitätsverlusten bei Alterungstests [45, 66, 125].

Die Untersuchung von Vollzellen mittels DVA wird durch die Überlagerung von positiver und negativer Elektrode erschwert, da die Spannung der Vollzelle nur die Differenz der Elektrodenpotentiale wiedergibt (s. 2.1.2). Aufgrund des sehr flachen Spannungsprofils der LFP-Elektrode (s. 2.4.1) zeigt diese jedoch keine Peaks bei der DVA. Das DV-Verhalten einer Graphit/LFP-Zelle entspricht somit qualitativ dem der Graphitelektrode. Aus der Spannungskennlinie der Vollzelle kann also auf das Potentialverhalten der Graphitelektrode geschlossen werden. Die LFP-Elektrode ist daher eine Art Quasi-Referenzelektrode.

3.1.4 Differentielle Kapazitätsanalyse

Die differentielle Kapazität DC (*differential capacity*) [126] ist, komplementär zur DV, gegeben durch:

$$\mathrm{DC} = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}U} \tag{3.6}$$

DC beschreibt damit die Veränderung der Ladungsmenge aufgrund von Spannungsänderung. Problematisch ist hierbei, dass sehr flache Bereiche der Spannungskurve zur Division durch 0 führen können und sich damit unendliche Werte ergeben. Daher wird der Wertebereich bei der Datenauswertung häufig limitiert und zu hohe Peaks abgeschnitten.
Bei der differentiellen Kapazitätsanalyse (DCA) wird DC gegen die Spannung aufgetragen. Im Gegensatz zur DVA werden die Spannungsplateaus der Phasengleichgewichte hier als Peaks dargestellt. Die Kapazität der verschiedenen Interkalationsstufen kann dabei durch Integration der Fläche des Peaks bestimmt werden. Jedoch ist es praktischer das Kapazitätsverhalten mittels DVA zu untersuchen. Die Peakposition ist vom Potential der entsprechenden Interkalationsstufe abhängig. DCA ist daher vor allem für Impedanzuntersuchungen geeignet, wobei Peakverschiebungen als Impedanzänderungen zu verstehen sind. Außerdem können anhand der Form des Peaks Aussagen über die Kinetik des jeweiligen Interkalationsschritts getroffen werden. Schmale Peaks sprechen für eine schnelle Reaktionskinetik. Verbreiterungen der Peaks sind daher charakteristisch für zunehmende kinetische Hinderungen. Folglich ist auch die DCA eine häufig eingesetzte Methode zur elektrochemischen Untersuchung des Alterungsverhaltens [127, 128, 129, 130].
Die DCA ist verwandt mit der zyklischen Voltammetrie, einer klassischen elektrochemischen Methode zur Untersuchung von Prozessen an Elektrodenoberflächen. Beide Methoden ermöglichen die Untersuchung von Phasenübergängen und Elektrodenprozessen in Abhängigkeit von Zellspannung bzw. Elektrodenpotential. Die zyklische Voltammetrie wird dabei hauptsächlich zur Aufklärung der Reaktionskinetik in elektrochemischen Halbzellen eingesetzt. Im Gegensatz zur DCA ist die zyklische Voltammetrie aber eine potentiostatische Methode, wodurch Anwendbarkeit und Informationsgehalt für kommerzielle Vollzellen stark eingeschränkt sind.
Aufgrund der ergänzenden Eigenschaften von DVA und DCA, ist vor allem deren Kombination eine der wichtigsten zerstörungsfreien Charakterisierungsmethoden für Lithium-Ionen-Zellen und insbesondere deren Degradationsmechanismen. Daher wird auch eine mögliche Anwendung zur Bestimmung bzw. Abschätzung des Alterungszustands im BMS diskutiert [15, 131, 132].

3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

3.2.1 Grundlagen und Anwendung

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein häufig verwendetes Verfahren zur Charakterisierung des dynamischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen [32, 133, 134, 135]. Das Messprinzip beruht auf der Anregung des elektrochemischen Systems durch ein sinusförmiges Spannungs- oder Stromsignal (potentiostatisch/galvanostatisch) mit der Frequenz ω. Das entsprechende Antwortsignal ist ebenfalls sinusförmig, sofern das System die Kramers-Kronig Beziehungen (Linearität, Kausalität, Stabilität, Endlichkeit) erfüllt [136]. Spannungssignal $u(t)$ und Stromsignal $i(t)$ können dann wie folgt formuliert werden [32]:

$$u(t) = \hat{U} \cdot \sin(\omega t) \tag{3.7}$$

$$i(t) = \hat{I} \cdot \cos(\omega t - \phi) \tag{3.8}$$

Dabei ist ϕ die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom, mit den entsprechenden Amplituden $\hat{U}$ und $\hat{I}$. Für den komplexen Widerstand Z folgt:

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = |Z| \cdot \exp(\mathrm{j}\phi) = |Z| \cdot (\cos\phi + \mathrm{j}\,\sin\phi) \tag{3.9}$$

Für den Betrag $|Z|$ gilt:

$$|Z| = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \tag{3.10}$$

Daraus ergeben sich für den Realteil Z' und den Imaginärteil Z'' der Impedanz Z:

$$Z' = |Z| \cdot \cos\phi \tag{3.11}$$

$$Z'' = |Z| \cdot \sin\phi \tag{3.12}$$

Die Aufnahme eines Impedanzspektrums erfolgt über einen bestimmten Frequenzbereich, für Lithium-Ionen-Zellen sind 10 kHz - 10 mHz ausreichend. Für jede Frequenz werden Betrag und Phasenverschiebung bestimmt, wobei die Auftragung als Nyquist-Plot ($-Z''$ gegen Z') üblich ist. Die Frequenzabhängigkeit des Impedanzbetrags und der Phasenverschiebung wird als Bode-Plot bezeichnet. In Abbildung 3.1 ist ein schematisches Impedanzspektrum für Lithium-Ionen-Zellen dargestellt.

Bei sehr hohen Frequenzen zeigt die Zelle induktives Verhalten (L) aufgrund der Elektrodenstrukturen. Jedoch können in diesem Frequenzbereich auch Störeinflüsse durch Zellkontaktierung und Kabelführung auftreten. Der Schnittpunkt mit der Realachse R_0 kann als Maß für den ohmschen Widerstand der Zelle angesehen werden, wobei dieser eigentlich dem Realteil der Impedanz bei unendlich hohen Frequenzen entspricht. Dieser wird hauptsächlich durch die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten und die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden bestimmt. Im mittleren Frequenzbereich treten kapazitive Bogen (*arc*) auf, welche den verschiedenen Grenzschichtprozessen zuzuordnen sind. Dies beruht auf der Kombination von Ladungstransferwiderstand R_{LT}

und Doppelschichtkapazität C_{DS} an den Grenzschichten Elektrode-SEI und SEI-Elektrolyt. Für die entsprechende Zeitkonstante τ dieses RC-Glieds (Parallelschaltung) folgt dann:

$$\tau = R_{\mathrm{LT}} \cdot C_{\mathrm{DS}} \tag{3.13}$$

Bei niedrigen Frequenzen (hohe Zeitkonstante) wird ein lineares Verhalten beobachtet, was auf die langsame Diffusion von Lithiumionen in den Elektrodenpartikeln (Festphasendiffusion) zurückzuführen ist.
Aus obiger Diskussion geht hervor, dass die relevanten Prozesse aufgrund unterschiedlicher Zeitkonstanten mittels EIS aufgelöst werden können.

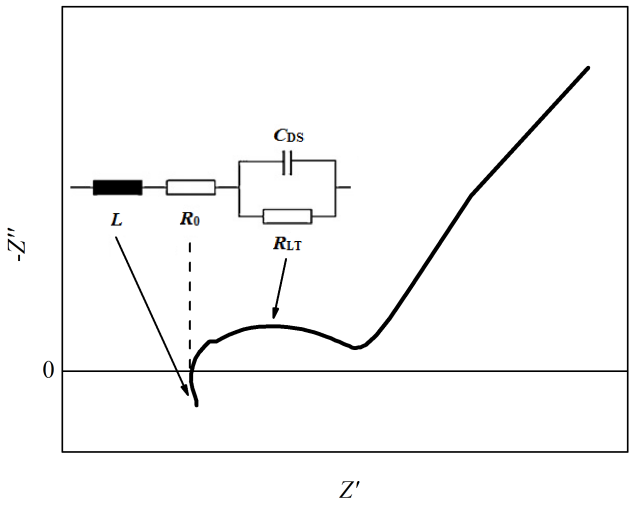

Abbildung 3.1: Schematisches Impedanzspektrum einer Lithium-Ionen-Zelle als Nyquist-Plot mit elektrischem Ersatzschaltbildmodell.

Im Folgenden soll noch genauer auf die Anwendung der EIS für Lithium-Ionen-Zellen eingegangen werden. Linearität wird durch kleine Anregungsamplituden erreicht (Butler-Volmer-Gleichung), entscheidend ist dabei ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis. Grundsätzlich wird für Lithium-Ionen-Zellen eine galvanostatische Anregung empfohlen, da bei kleinen Stromamplituden (C/50) die SOC-Verschiebung besser kontrolliert werden kann. Dagegen können bereits geringe Spannungsamplituden zu sehr hohen Strömen und damit zu starken SOC-Verschiebungen führen (Spannungsplateaus). Dies würde die Stabilität des Systems aufheben. Stabilität wird durch ausreichende Relaxationszeit (bzw. Pause) vor der EIS-Messung gewährleistet. Auch die EIS wird zur Untersuchung und Charakterisierung des Alterungsverhaltens eingesetzt [52, 66, 137, 138].

3.2.2 Elektrochemische Ersatzschaltbildmodellierung

Ein simpler Ansatz zur Modellierung des Impedanzverhaltens ist die Entwicklung von elektrischen Ersatzschaltbildmodellen (*equivalent circuit models*, ECM) [133]. Von Vorteil ist dabei die schnelle Ausführbarkeit des Modellfits über das nichtlineare Verfahren zur Minimierung der Fehlerquadrate (*nonlinear least squares*, NLS bzw. *complex*, CNLS) [139]. Im Folgenden werden die wichtigsten Impedanzelemente aufgeführt.

Ohmscher Widerstand R Der ohmsche Widerstand ist frequenzunabhängig und bewirkt keine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom. Es gilt daher:

$$Z_{\mathrm{R}} = R \tag{3.14}$$

Induktivität L Für die frequenzabhängige Impedanz einer idealen Spule gilt:

$$Z_{\mathrm{L}} = \mathrm{j}\omega L \tag{3.15}$$

Der induktive Anteil der Impedanz verschwindet also für sehr kleine Frequenzen ($\omega \to 0$).

Kapazität C Die Impedanz eines idealen Plattkondensators ist ebenfalls frequenzabhängig:

$$Z_{\mathrm{C}} = \frac{1}{\mathrm{j}\omega C} \tag{3.16}$$

Für sehr hohe Frequenzen verschwindet der kapazitive Anteil der Impedanz, der Kondensator wird damit durchlässig. Ein RC-Glied verhält sich dann wie ein ohmscher Widerstand. Bei sehr kleinen Frequenzen ist dagegen nur noch kapazitives Verhalten zu beobachten.

Konstant-Phasen-Element CPE Für reale Lithium-Ionen-Zellen kann meist kein idealer Plattenkondensator angesetzt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößen und Strukturen in der Elektrode ist eine verteilte Kapazität, dargestellt durch ein CPE, besser geeignet [134]:

$$Z_{\mathrm{CPE}} = \frac{1}{(\mathrm{j}\omega)^{\psi}\Theta} \tag{3.17}$$

Θ ist eine verallgemeinerte Kapazität und ψ der Depressionsfaktor. Dieser beschreibt die Abweichung des Impedanzbogens eines Zarc-Elements (Parallelschaltung aus CPE und R) vom idealen Halbkreis eines RC-Glieds. Für das Zarc-Element gilt folglich:

$$Z_{\mathrm{Zarc}} = \frac{1}{1/R + (\mathrm{j}\omega)^{\psi}\Theta} \tag{3.18}$$

Ein Nachteil des Zarc-Elements ist die fehlende Laplace-Transformation. Dadurch ist eine Übertragung von der Frequenz- in die Zeitdomäne nur mittels Näherungen möglich.

Warburg-Element W Mit dem Warburg-Element kann die Festphasendiffusion bei niedrigen Frequenzen modelliert werden. Dabei tritt der Diffusionswiderstand R_{Diff} auf, es gilt [134]:

$$Z_{\mathrm{W}} = R_{\mathrm{Diff}} \cdot \frac{\tanh\sqrt{\mathrm{j}\omega\Theta}}{\sqrt{\mathrm{j}\omega\Theta}} \tag{3.19}$$

Daraus resultiert ein linearer Diffusionsast mit einem 45°-Winkel bei hohen Frequenzen. Alternativ kann auch ein CPE verwendet werden, wobei in diesem Fall keine Steigung (bzw. Winkel) vorgegeben ist.

Ein entscheidender Nachteil dieses Modellierungsverfahrens ist die Mehrdeutigkeit, d.h. ein Impedanzspektrum kann mit einer Vielzahl von Ersatzschaltbildern angefittet werden. Daher ist ein physikalisches Grundverständnis des untersuchten Systems unerlässlich, um eine sinnvolle Kombination der Impedanzelemente zu erhalten. Für aussagekräftige Resultate ist die Komplexität des Modells eher gering zu halten.
Bei Alterungsuntersuchungen sind vor allem die Modellparameter interessant, welche sich mit zunehmender Degradation signifikant ändern [137]. Diese können dann zur Bestimmung des Alterungszustands genutzt werden.

3.2.3 Verteilung von Relaxationszeiten

Mit der Methode der Verteilung von Relaxationszeiten (*distribution of relaxation times*, DRT) können die Relaxationszeiten bzw. deren Verteilung aus einem Impedanzspektrum bestimmt werden [140, 141]. Somit ist es möglich die verschiedenen Polarisationsprozesse anhand ihrer Zeitkonstanten zu identifizieren. Die DRT ist somit eine weitere Methode zur Analyse von Impedanzspektren. Ein entscheidender Vorteil besteht darin, dass auch Prozesse mit ähnlichen Zeitkonstanten aufgelöst werden können. Bei der EIS sind häufig mehrere Prozesse in einem Impedanzbogen verborgen und damit nicht identifizierbar. Im Gegensatz zum Fit eines Ersatzschaltbildmodells, sind bei der DRT keine physikalischen Annahmen über die einzelnen Prozesse nötig. Die Anwendung dieser Methode zur Charakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen ist jedoch noch relativ neu [142]. Im Folgenden wird die Übersetzung eines Impedanzspektrums in die entsprechende DRT erläutert. Für den Zusammenhang zwischen Impedanz und DRT gilt:

$$Z(\omega) = R_0 + Z_{\mathrm{Pol}}(\omega) = R_0 + R_{\mathrm{Pol}} \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 + \mathrm{j}\omega\tau} \mathrm{d}\tau \tag{3.20}$$

Hier repräsentiert $Z(\omega)$ die Impedanzwerte aus der EIS-Messung, R_0 ist der rein ohmsche Anteil und $Z_{\mathrm{Pol}}(\omega)$ der frequenzabhängige Polarisationsanteil. Dieser kann, wie in obiger Gleichung gezeigt, über den Polarisationswiderstand R_{Pol} und die Verteilung der Relaxationszeiten $g(\tau)$ dargestellt werden. Dabei gilt folgende Normierung:

$$\int_0^\infty g(\tau)\mathrm{d}\tau = 1 \tag{3.21}$$

Vor der eigentlichen DRT-Analyse eines Impedanzspektrums muss der Frequenzbereich der Festphasendiffusion korrekt modelliert und dann vom Spektrum abgezogen werden. Auch das induktive Verhalten bei hohen Frequenzen und die Interkalationskapazität bei sehr niedrigen Frequenzen sind nicht in Gl. 3.20 enthalten. Anhand eines Impedanzspektrums sind keine eindeutigen Aussagen über Art und Anzahl der auftretenden Prozesse möglich. Mittels DRT können diese Prozesse anhand ihrer charakteristischen Frequenz bzw. Zeitkonstante identifiziert werden. Dabei ist ein Vergleich mit Literaturwerten sinnvoll. Die Verteilungsform liefert Informationen über die Anzahl relevanter Prozesse und deren Beitrag zur Gesamtpolarisation bzw. Verhältnismäßigkeit. Somit ist die DRT-Methode insbesondere auch zur genaueren Charakterisierung von Degradationsmechanismen auf Basis der entsprechenden Impedanzspektren geeignet [143, 144].

3.3 Analytische Methoden

Die hier beschriebenen analytischen Methoden müssen eindeutig von den, während des realen Zellbetriebs einsetzbaren, elektrochemischen Methoden abgegrenzt werden. Jedoch liefern gerade die analytischen Methoden wichtige zusätzliche Informationen zur Bestätigung der elektrochemischen Ergebnisse. Hinsichtlich Lithium-Plating ist dabei vor allem die Zellöffnung von besonderer Bedeutung. Mittels Röntgenradiographie/Tomographie können Struktur und Aufbau des Zellinnern untersucht werden. Hierbei geht es insbesondere um die Untersuchung von Strukturänderungen der Elektroden durch Alterungsprozesse (z.B. Lithium-Plating).

3.3.1 Post-mortem-Analyse

Die bisher besprochenen Methoden sind alle zerstörungsfrei. Jedoch sind detaillierte Untersuchungen, wie die Charakterisierung der Elektrodenstruktur und Oberfläche, nur an isolierten Elektroden (ex situ) möglich. Die entsprechenden Methoden kommen dann während einer Post-mortem-Analyse zum Einsatz, dabei wird die Zelle geöffnet und damit zerstört.
Eine Zellöffnung liefert auch den sicheren Beweis für Lithium-Plating. Aufgrund der Zerstörung der Zelle ist eine Anwendung im realen Betrieb jedoch unmöglich. Zellöffnungen erfolgen typischerweise in einer Glovebox unter Argonatmosphäre, um die Batteriekomponenten vor Luftkontakt und damit verbundenen Reaktionen zu schützen. Metallisches Lithium ist als silbriger Niederschlag auf der grau-/goldfarbigen (interkalierten) Graphitelektrode erkennbar [145]. Man erhält zudem einen optischen Eindruck über die Form des abgeschiedenen Lithiummetalls und dessen Verteilung auf der Elektrode. Anschließend sind weiterführende Untersuchungen der gealterten Graphitelektrode möglich.
Wasserkontakt führt zu Gasentwicklung, womit die Reaktivität des Lithiums untersucht wird:

$$\mathrm{Li} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{LiOH} + \tfrac{1}{2}\mathrm{H_2}\uparrow$$

3.3.2 Röntgenradiographie und Tomographie

Wie die Neutronenradiographie (s. 2.6.4) ist die Röntgenradiographie ein bildgebendes und zerstörungsfreies Verfahren, welches auf der Absorption von Röntgenstrahlung durch das untersuchte Objekt beruht. Die Röntgenstrahlen werden beim Durchdringen von Materie geschwächt. Dies wird durch das Lambert-Beer-Gesetz beschrieben. Die Schwächung bzw. Absorption nimmt dabei mit der Ordnungszahl des jeweiligen Elements zu. Daher können mittels Röntgenradiographie nur relativ schwere Elemente aufgelöst werden.
Bei der Röntgenanalyse von Lithium-Ionen-Zellen können also vor allem die schweren metallischen Komponenten aus Kupfer oder Eisen (Stromableiter, Zellgehäuse usw.) sichtbar gemacht werden. Leichte Elemente wie Lithium sind jedoch nicht nachweisbar. Daher ist die Röntgenradiographie hauptsächlich zur Untersuchung des inneren Aufbaus einer Zelle geeignet. Auf Alterungsprozesse kann also nur anhand von strukturellen Änderungen der inneren Zellkomponenten (z.B. Elektrodenwickel) geschlossen werden.

4 Experimentelles

4.1 Laborausstattung

4.1.1 Batterietestsystem

Alle elektrochemischen Messungen wurden an einem CTS-Batterietestsystem der Firma *BaSyTec* durchgeführt. Das Gerät verfügt über 24 Testkanäle mit Strom- und Spannungsmesseingängen. Der maximale Stromwert beträgt ±5 A und der Spannungsbereich geht bis max. +5 V. Jeder Kanal ist zudem mit einem Pt1000-Temperaturmesseingang ausgestattet.
Zur Messung von Impedanzspektren ist im Messrechner des CTS-Geräts die Impedanzkarte G750 von *Gamry* verbaut. Diese Kombination ermöglicht eine direkte Einbindung von Impedanzmessungen in Testpläne der *BaSyTec*-Software. Mit der G750-Impedanzkarte sind Impedanzmessungen im Frequenzbereich von 1 mHz-100 kHz möglich. Der Bereich der messbaren Impedanz (Realteil) beträgt dabei 5 mΩ-100 MΩ, mit einem maximalen Anregungssignal von 750 mA. Im Konturplot des Herstellers ist in diesem Messbereich eine Genauigkeit von 1% angegeben. Alle Impedanzmessungen erfolgen grundsätzlich galvanostatisch (s. 3.2.1). Die Anbindung der Impedanzkarte an das CTS-Gerät erfolgt über einen Multiplexer. Damit können auf allen Kanälen Impedanzmessungen ausgeführt werden. Der Aufbau des kombinierten Testsystems ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

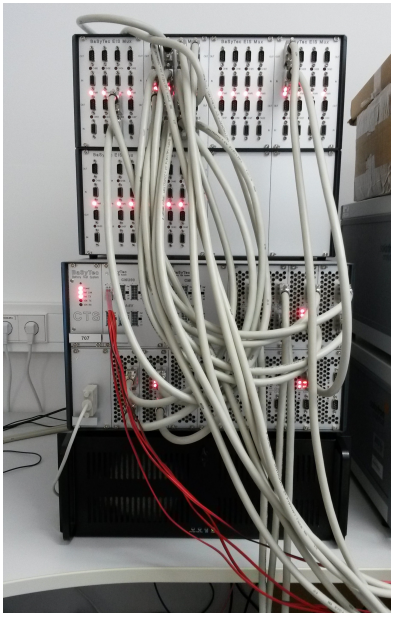

Abbildung 4.1: Kombiniertes Batterietestsystem aus CTS-Gerät (Mitte), Messrechner mit G750-Impedanzkarte (unten) und Multiplexer (oben).

4.1.2 Klimakammer

Für Batterietests sind kontrollierbare und konstante Temperaturbedingungen erforderlich. Sämtliche Messungen wurden daher in der Klimakammer PU-2KP von *ESPEC* durchgeführt. Dieses Modell besitzt einen Temperaturbereich von -40°C bis +100°C. An der Seitenwand befinden sich zwei Durchführungen für die Kabel der Testkanäle. Die Zellen sind in der Klimakammer auf zwei Gitterrosten elektrisch isoliert gelagert. Mit diesem Aufbau können maximal 6 Zellen gleichzeitig getestet werden.
Die Zellkontaktierung erfolgt über Klemmen an den U-Lötfahnen der (zylindrischen) Zellen. Dabei wird eine Vierpunktkontaktierung mit den jeweils zwei Spannungs- und Stromkabeln (+/-) angewendet. Die Kabel sind paarweise verdrillt und zusätzlich abgeschirmt, um Störinduktivitäten bei den Impedanzmessungen zu vermeiden. In Abbildung 4.2 ist die Klimakammer und der Messaufbau mit kontaktierten Zellen gezeigt.



Abbildung 4.2: Klimakammer von außen (links) und Lagerung von kontaktierten Zellen im Inneren (rechts).

4.2 Untersuchte Lithium-Ionen-Zelle

Die untersuchte kommerzielle Lithium-Ionen-Zelle von *A123 Systems* trägt die offizielle Bezeichnung ANR26650*M1-B*. Es handelt sich dabei um eine zylindrische Zelle im 26650-Format, also einem Durchmesser von 2,6 cm und einer Höhe von 6,5 cm. Das Gewicht der Zelle beträgt ca. 76 g. Ein Bild der Zelle ist in Abbildung 4.3 gezeigt.
Als Zellchemie ist LFP (positive Elektrode) mit Graphit (negative Elektrode) kombiniert. Daraus folgt eine Nennspannung von ca. 3,3 V, wobei die Spannungsgrenzen bei 2,0 V (EODV) und 3,6 V (EOCV) liegen. Die genaue Zusammensetzung des Elektrolyten (z.B. Additive) ist weitgehend unbekannt. Allgemein kann aber von EC/DMC als Lösemittel und dem Leitsalz $LiPF_6$ ausgegangen werden. Laut Datenblatt des Herstellers [146] besitzt die Zelle eine Nennkapazität von 2,5 Ah (mindestens 2,4 Ah).



Abbildung 4.3: Kommerzielle Lithium-Ionen-Zelle ANR26650*M1-B* von *A123 Systems*.

Das Besondere an dieser Zelle ist die patentierte Nanophosphat-Technologie. Durch Nanoskalierung werden dabei Partikelgrößen des LFP von unter 80 nm erreicht [24]. Dies führt zu einer hohen Strombelastbarkeit und damit Leistungsdichte, daher auch die Beschreibung „Leistungszelle“. In diesem Zusammenhang ist noch der große Temperaturbereich zu erwähnen. Laut Datenblatt darf die Zelle bei Temperaturen von -30°C bis +55°C betrieben werden. Der Innenwiderstand (1 kHz) beträgt bei Raumtemperatur ca. 6 mΩ.
Das elektrochemische Verhalten des Vorgängermodells (ANR26650*M1-A*) bei Raumtemperatur wurde bereits ausführlich untersucht und modelliert [24]. Außerdem wurden auch langfristige Alterungstests mit diesem Zelltyp durchgeführt [66]. Diese Studien sind wichtige Referenzpunkte für die eigenen Untersuchungen bezüglich des Tieftemperaturverhaltens. Die thermische Modellierung dieser Zelle [147, 148] ermöglicht eine Abschätzung der internen Zelltemperatur, welche das elektrochemische Verhalten maßgeblich beeinflusst.

4.3 Messprozeduren

Im Folgenden werden die wichtigsten experimentellen Messprozeduren beschrieben. Dabei geht es um den genauen Ablauf der verschiedenen Messschritte, wie z.B. Kapazitätstests. Die verschiedenen Messprozeduren sollen hier eher allgemein erklärt werden. Der Fokus liegt auf den elektrochemischen Methoden, da diese den größten Teil der Arbeit ausmachen. Zum besseren Verständnis werden spezielle messtechnische Details direkt bei den entsprechenden Ergebnissen beschrieben.
Allgemein werden alle elektrochemischen Charakterisierungstests bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Nach jedem Umtemperieren der Klimakammer wird 10 h bis zum Testbeginn gewartet, um ein Temperaturgleichgewicht der verschiedenen Zellkomponenten zu garantieren.
Zur Erstellung der Testpläne wird eine Batterietest-Software von *BaSyTec* verwendet.

Kapazitätstest Bei einem normalen Kapazitätstest wird die Zelle zunächst mit 1C (2,5 A) bis zur EODV entladen. In der anschließenden CV-Phase wird die EODV gehalten, bis der Strom einen Wert von C/20 (Abbruchkriterium: $I \leq \mid \mathrm{C}/20 \mid$) erreicht. Es folgt eine Pause von 1 h (Relaxation des Systems). Der eigentliche Kapazitätstest beginnt dann mit der CC-Ladephase, also der Ladeschritt bis zur EOCV mit 1C. Die darauffolgende CV-Ladephase bei der EOCV endet beim oben genannten Stromabbruchkriterium. Aus dieser CCCV-Ladung ergibt sich die Ladekapazität C_{Laden}.
Die entsprechenden Schritte erfolgen nach einer weiteren Pause (1 h) ebenso in Entladerichtung, um die Entladekapazität C_{Entladen} zu ermitteln. Diese wird auch zur Einstellung und Berechnung von SOC-Werten verwendet. Eine nach obigem Kapazitätstest vollgeladene Zelle besitzt einen SOC von 100% (bzw. 1,0 SOC). Die Einstellung anderer Ladezustände erfolgt über den Abbruch des anschließenden Entladeschritts beim entsprechenden SOC-Wert durch Erfassung der entnommenen Ladungsmenge (*Ah-Counting*).

Impedanzmessung Vor jeder Impedanzmessung wird der gewünschte SOC mittels CC-Ladung angefahren. Zur Relaxation aller dynamischen Prozesse folgt darauf eine Pause von 1 h. Alle Impedanzspektren werden im Frequenzbereich zwischen 10 kHz - 10 mHz aufgenommen, damit sind alle relevanten Prozesse abgedeckt [142]. Die Zellimpedanz wird an insgesamt 28 Frequenzpunkten gemessen, wobei die gesamte Messzeit ca. 12 min beträgt. Als Stromamplitude (galvanostatisch) wird C/50 gewählt, da sich hier ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis ergibt. Zudem verhalten sich in diesem Bereich Spannung und Strom annähernd linear zueinander (Kramers-Kronig Beziehungen, s. 3.2.1), was durch eine Ellipse im Lissajous-Plot angezeigt wird.

OCV-Messungen Bei OCV-Messungen wird grundsätzlich zwischen schrittweiser (inkrementeller) OCV-Messung und Pseudo-OCV unterschieden. Die typische OCV-Messung erfolgt durch schrittweises Abfahren des kompletten SOC-Bereichs, wobei die OCV-Werte nach einer bestimmten Relaxationszeit an den verschiedenen SOC-Punkten gemessen werden. Relaxationszeiten sind ein Kompromiss aus möglichst kurzer Messdauer und vollständiger Relaxation des elektrochemischen Systems. Weitere Variablen sind Anzahl der SOC-Punkte und die entsprechende C-Rate zum Anfahren dieser Ladezustände. Vor jeder inkrementellen OCV-Messung wird ein Kapazi-

tätstest durchgeführt, um die Ladungsmengen der verschiedenen SOC-Punkte zu bestimmen. Untersucht werden verschiedene Relaxationszeiten von 6 min bis 5 h. Der gesamte Bereich des Ladezustands wird dabei in Schritten von 0,5%, 1% und 5% analysiert, wobei die verschiedenen SOC-Punkte mit 1C angefahren werden. Alle OCV-Messungen werden bei 25°C durchgeführt.
Die Messung einer Pseudo-OCV Kurve entspricht eigentlich einem normalen Kapazitätstest, jedoch mit einer relativ kleinen C-Rate. Dadurch treten nur geringe Polarisationseffekte auf, weshalb Pseudo-OCV Messungen als OCV-Näherung angesehen werden können. Die untersuchten C-Raten sind C/40, C/20, C/10, C/5 und C/2.
Eine inkrementelle OCV-Messung kann mit mehreren Impedanzmessungen bei verschiedenen SOC-Punkten kombiniert werden. Dazu wird nach der Relaxation beim jeweiligen SOC ein Impedanzspektrum aufgenommen, wodurch die SOC-Abhängigkeit des Impedanzverhaltens untersucht werden kann.

Pouch-Zelle mit Referenzelektrode Zur genaueren Untersuchung des Impedanz- und Potentialverhaltens der einzelnen Elektroden wurde eine Pouch-Zelle mit den Aktivmaterialien der 26650-Zelle am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW, Ulm) gebaut. Dazu wird diese an Luft unter eine Abzugshaube geöffnet und anschließend die Aktivmateriallagen entnommen. Es folgt die Waschung der Elektroden zur Entfernung des Elektrolyten und der Oberflächenfilme. Dananch werden die Elektroden zugeschnitten und in der neuen Pouch-Zelle mit einer Lithium-Referenzelektrode, welche an der Graphitelektrode eingesetzt wird, verbaut [25]. Der verwendete Elektrolyt besteht typischerweise aus $LiPF_6$ in EC/DMC. Die Spannungsgrenzen sind mit der zylindrischen Zelle identisch, wobei die Pouch-Zelle eine viel kleinere Anfangskapazität von nur 55 mAh besitzt. In Abbildung 4.4 ist ein Bild dieser Zelle gezeigt.



Abbildung 4.4: Pouch-Zelle mit den Aktivmaterialien der kommerziellen Zelle und Referenzelektrode.

Lithium-Plating Den Hauptteil der Arbeit bilden die Untersuchungen zu Lithium-Plating. Dabei wird zwischen kurz- und langfristigen Effekten dieses Alterungsprozesses unterschieden.
Die kurzfristigen Effekte dienen vor allem der zerstörungsfreien Detektion mittels elektrochemischer Methoden. Zudem werden die Einflüsse der wichtigsten Betriebsparameter (Temperatur, Ladestrom und SOC) untersucht. EIS-Messungen liefern Informationen über die Dynamik der elektrochemischen Prozesse an einer geplateten Graphitelektrode.
Die Untersuchung der langfristigen Effekte erfolgt über Alterungstests bei tiefer Temeperatur. Zur elektrochemischen Charakterisierung werden entsprechende Peformancetests bei 25°C durchgeführt. Im Folgenden wird der messtechnische Ablauf dieser Messungen beschrieben.

Kurzfristige Plating-Effekte Es werden die Einflüsse von Ladetemperatur (-20°C, -22°C, -24°C, - 26°C) und Ladestrom (1C, C/2) auf die kurzfristigen Plating-Effekte untersucht. Dies erfolgt im gesamten SOC-Bereich in Schritten von 10% (1,0-0,1 SOC). Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit werden bei jedem Ladestrom immer zwei Zellen getestet.
Zunächst werden die Zellen bis zur EODV mit C/20 entladen, um Polarisationseffekte zu vermeiden. Nach einer Pause von 2 h folgt ein Kapazitätstest (s.o.) mit 1C (oder C/2) zur Bestimmung der Gesamtkapazität bzw. 1,0 SOC. Direkt nach der Vollladung werden die Zellen wieder mit C/20 entladen. Diese Schritte, also Laden auf einen bestimmten SOC und C/20-Entladung, werden für alle untersuchten Ladezustände durchgeführt. Pausen (2 h) erfolgen nur nach der jeweiligen Entladung aber nicht nach den Ladeschritten. Auf dieses Weise können die verschiedenen SOC-Punkte mit einer Messung bzw. einem Testplan untersucht werden. Der Ablauf dieser Untersuchungen ist in Abbildung 4.5 als Flussdiagramm dargestellt.

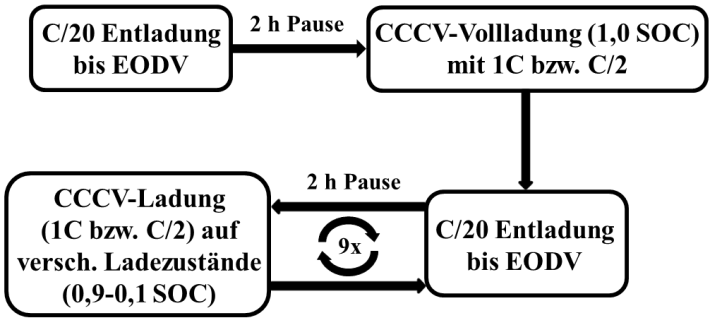

Abbildung 4.5: Messablauf zur Untersuchung der kurzfristigen Effekte von Lithium-Plating.

Die EIS-Messungen erfolgen nur bei bestimmten Betriebsbedingungen (-20°C, 1C, 0,8 SOC). Dabei werden fünf Impedanzspektren (s.o.) im Abstand von 15 min (0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min) direkt nach dem Ladeschritt aufgenommen. Als Vergleich dienen die entsprechenden Impedanzmessungen nach dem Laden bei 25°C.

Langfristige Plating-Effekte Die Alterungstests bestehen aus den Alterungszyklen bei -22°C und den Charakterisierungstests bei 25°C, welche vor dem ersten und dann nach jedem zwanzigsten Zyklus durchgeführt werden. Jeder Alterungszyklus ähnelt einem Kapazitätstest (s.o.), wobei auch hier wieder der Einfluss des Ladestroms (1C, C/2) untersucht wird. Zusätzlich zu den Zyklen im kompletten SOC-Bereich (0-1,0 SOC) wird nur bis zu einem maximalen Ladezustand von 0,8 SOC gezykelt, um den Einfluss dieses Betriebsparameters aufzuklären. Zur Vergleichbarkeit beträgt der Entladestrom immer C/2, nach der Entladung folgt eine Pause von 1 h zur Relaxation. Wie bei den kurzfristigen Plating-Effekten erfolgt keine Pause nach dem Ladeschritt.
Die Charakterisierungstests beginnen mit einem normalen Kapazitätstest (s.o.). Anschließend wird eine Impedanzmessung bei einem Ladezustand von 0,5 SOC durchgeführt. Darauf folgt die genauere Untersuchung des Phasenverhaltens der Elektroden mittels einer Pseudo-OCV Messung (Vollzyklus) mit C/10. Der Ablauf dieser Untersuchungen ist in Abbildung 4.6 als Flussdiagramm dargestellt.

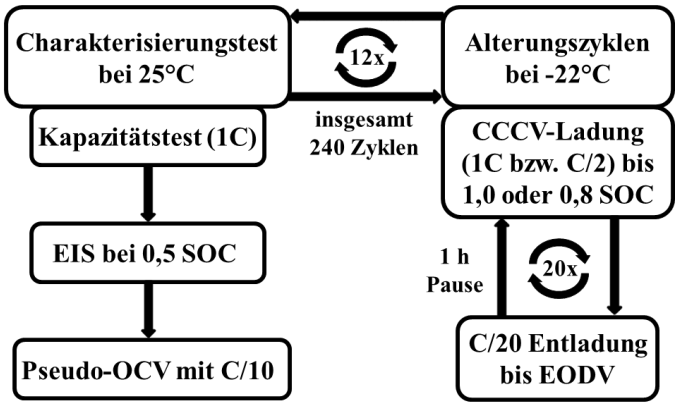

Abbildung 4.6: Messablauf zur Untersuchung der langfristigen Effekte von Lithium-Plating.

Im Anschluss an diese Alterungstests bei Plating-Bedingungen (-22°C) wird die Reversibilität der Plating-Verluste über weitere Zyklen bei 25°C untersucht. Die beschriebenen Charakterisierungstests erfolgen dabei nach jedem zehnten Zyklus. Für jeden Ladestrom werden wieder zwei Zellen getestet.
Zur Post-mortem-Analyse (s.u.) werden die beschriebenen Alterungszyklen bei 1C / 1,0 SOC (-22°C) mit neuen Zellen wiederholt. Die Zellöffnungen erfolgen dabei im Abstand von 20 bzw. 40 Zyklen.

Alterung in engem SOC-Bereich Eine weitere Alterungsuntersuchung behandelt das Degradationsverhalten bei 25°C. Dabei wird jedoch nur in einem engen SOC-Bereich (0,4-0,6 SOC) gezykelt, wie es für HEVs typisch ist. Charakterisierungstests erfolgen zu Beginn und dann alle 1000 Zyklen. Zuerst wird die Zelle mit 1C (CCCV) entladen. Nach einer Pause von 1 h erfolgt eine Pseudo-OCV Messung mit einer C-Rate von C/4 (CCCV Vollzyklus) zur Untersuchung des Phasenverhaltens. Vor den Alterungszyklen wird ein Kapazitätstest durchgeführt, gefolgt von 1 h Pause. Danach wird mit 1C auf 0,6 SOC geladen. Die eigentlichen Zyklen im oben erwähnten SOC-Bereich beginnen dann mit der Entladung (1C) auf 0,4 SOC. Der Ablauf dieser Untersuchungen ist in Abbildung 4.7 als Flussdiagramm dargestellt.

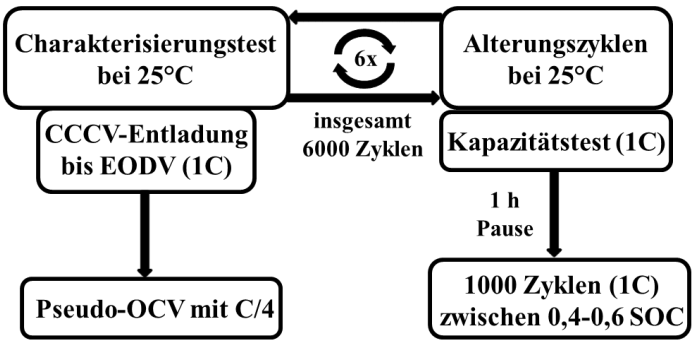

Abbildung 4.7: Messablauf der Alterungsuntersuchung in einem engen SOC-Bereich.

Zellöffnungen Alle Zellöffnungen zur Post-mortem-Analyse werden in einer Glovebox unter Argonatmosphäre am ZSW durchgeführt. Bei der Öffnung werden zunächst die beiden Seitenwände des zylindrischen Zellgehäuses entfernt. Bei manchen Zellen kann der Zellwickel aus Elektrodenlagen und Separator danach schon aus dem Gehäuse gedrückt werden. Ist dies nicht der Fall, so muss das Gehäuse längsseitig aufgesägt werden. Die Trennung von positiver und negativer Elektrodenlage erfolgt nach dem Ausrollen des Zellwickels.
Bei Zellöffnungen besteht grundsätzlich die Gefahr von elektrischen Kurzschlüssen. Das Risiko hierfür wird durch Lithium-Plating noch erhöht, da sich ein metallischer Lithiumfilm auf der Graphitelektrode befindet. Daher wird vor jeder Zellöffnung eine mehrstufige Entladung bei Raumtemperatur durchgeführt, um den Energieinhalt der Zelle zu minimieren. Diese Stufenentladung besteht aus vier Entladeschritten mit abnehmendem Entladestrom (1C, C/2, C/10, C/20) jeweils bis zur EODV. Nach jedem Entladeschritt erfolgt dabei eine Pause von 10 min.

Programme Zur Auswertung der Messdaten für DVA, DCA und EIS/DRT wird *MATLAB* verwendet. Eine sinnvolle Darstellung von DV und DC ist nur durch vorherige Filterung der Rohdaten möglich. Ansonsten wären die differentiellen Analysen, vor allem bei relativ kleinen C-Raten, zu verrauscht. Für den Fit von Ersatzschaltbildmodellen an Impedanzspektren und die anschließende DRT-Auswertung sind nichtlineare Optimierungsalgorithmen (CNLS) und Regularisierungsverfahren notwendig. Die Darstellung aller Plots erfolgt mit *Origin*.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit ist in drei Abschnitte gegliedert, wobei zu jedem dieser Abschnitte (5.1-5.3) jeweils ein Fachartikel veröffentlicht wurde [149, 150, 151].
Im ersten Abschnitt (5.1) geht es hauptsächlich um die elektrochemische Charakterisierung der Zelle anhand der verschiedenen Methoden für OCV-Messungen, außerdem wird das Impedanzverhalten näher untersucht. Gleichzeitig bilden diese Ergebnisse die Grundlage für die Diskussion der Untersuchungen bezüglich Lithium-Plating. Die kurz- und langfristigen Effekte dieses Degradationsprozesses werden in den Abschnitten 5.2 und 5.3 diskutiert, welche den Hauptteil dieser Arbeit darstellen.

5.1 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden

In diesem Abschnitt werden ausgewählte Messungen mit verschiedenen elektrochemischen Charakterisierungsmethoden an der kommerziellen 26650-Zelle vorgestellt. Zuerst werden inkrementelle OCV und Pseudo-OCV Messungen diskutiert [149] und anschließend deren Anwendbarkeit für die weiterführenden Plating-Untersuchungen verglichen. Es folgt die Charakterisierung des Impedanzverhaltens der Zelle anhand von dessen SOC-Abhängigkeit. Weitere Informationen liefern die Impedanz- und Potentialmessungen an einer Pouch-Zelle mit Lithium-Referenzelektrode.

5.1.1 OCV-Messungen

In Abbildung 5.1 ist eine inkrementelle OCV (1% SOC-Schritte, 6 min Relaxation) und eine Pseudo-OCV Messung (C/10) in einem Plot dargestellt. Dabei sind mehrere Spannungsplateaus zu erkennen, welche die verschiedenen Phasengleichgewichte im Interkaltionsverhalten (*Staging*) der Graphitelektrode anzeigen (s. 2.3.1). Die Einflüsse der LFP-Elektrode sind dagegen vernachlässigbar (s. 3.1.3). Lage, Breite und Form der Spannungsplateaus beinhalten wichtige Informationen über das elektrochemische Verhalten der Graphitelektrode. Die Qualität der hier besprochenen OCV-Messungen wird daher maßgeblich von der Auflösbarkeit dieser Plateaus bestimmt. Beim Vergleich dieser Messmethoden geht es außerdem um das Ausmaß von (kinetischen) Polarisationseinflüssen und die Gesamtmessdauer.
Aus Abb. 5.1 geht hervor, dass beide OCV-Messmethoden die Graphitplateaus ähnlich gut auflösen. Pseudo-OCV Messungen sind kontinuierlich und liefern daher, in Abhängigkeit von der Datenregistrierung, viel mehr Datenpunkte als inkrementelle OCV-Messungen. Dagegen sind die Polarisations- und Hystereseeffekte bei der inkrementellen Methode geringer. Dies ist daran zu erkennen, dass die Messkurven der inkrementellen OCV innerhalb der Pseudo-OCV Hystereseschleife verlaufen.

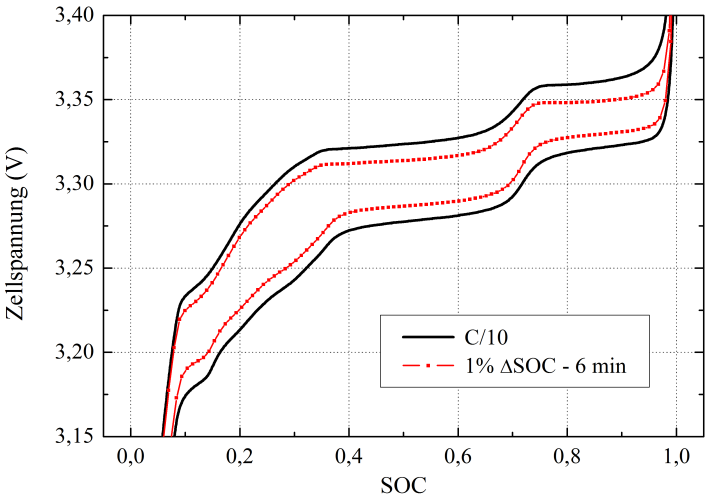

Abbildung 5.1: Vergleich zwischen inkrementeller OCV-Messung und Pseudo-OCV Messung bei 25°C.

Die weitere Analyse dieser Messkurven erfolgt mittels DCA ($\mathrm{d}Q/\mathrm{d}U$ gg. U) und DVA ($\mathrm{d}U/\mathrm{d}Q$ gg. Q), welche in Abbildung 5.2 dargestellt sind. An dieser Stelle wird kurz auf ein paar allgemeine Punkte bezüglich der differentiellen Darstellungen eingegangen. In Laderichtung ergeben sich positive und in Entladerichtung negative DC- bzw. DV-Werte. Die Anzahl der DC-Peaks zeigt die verschiedenen Spannungsplateaus der Graphitelektrode an. Dabei können auch die kleineren Plateaus im unteren SOC-Bereich identifiziert bzw. aufgelöst werden, was in Abb. 5.2 (oben) vergrößert dargestellt ist. Die flachen und breiten Plateaus im mittleren bzw. oberen SOC-Bereich liefern dagegen sehr ausgeprägte DC-Peaks. Über die Abstände zwischen den DV-Peaks (Abb. 5.2 unten) kann die entsprechende Ladungsmenge der Plateaus bestimmt werden. Für die beiden äußeren Spannungsplateaus ergeben sich die Ladungsmengen aus dem Abstand zum Anfang bzw. Ende der Kurve.
Beim Vergleich der beiden OCV-Messmethoden fällt auf, dass vor allem im DC-Verhalten deutliche Unterschiede zu erkennen sind. Die beiden signifikanten DC-Peaks sind bei der inkrementellen OCV-Messung höher, sowohl in Lade- als auch in Entladerichtung. Dies zeigt, dass die Spannungsplateaus inkrementell etwas besser aufgelöst werden können als mit einer Pseudo-OCV Messung. Diese liefert jedoch eine kontinuierliche Kurve aufgrund der Vielzahl an Datenpunkten. Die Höhe der DC-Peaks ist bei Pseudo-OCV Messungen von den Polarisationseinflüssen bzw. Überspannungen (s. 2.1.3) abhängig. Auch bei der relativ geringen C-Rate von C/10 sind diese also noch relativ stark ausgeprägt. Bei inkrementellen OCV-Messungen ist dagegen die Dauer der Relaxationsphase (hier: 6 min) entscheidend. In der Relaxationsphase klingen die dynamischen Prozesse mit ihrer jeweiligen Zeitkonstante ab, wobei die Zellspannung abnimmt (Laderichtung) bzw. zunimmt (Entladerichtung). Vor allem die Festphasendiffusion der Lithiumionen in den Elektrodenpartikeln klingt relativ langsam ab.
Dass die hier gezeigte inkrementelle OCV-Messung geringere Polarisationseffekte aufweist als die Pseudo-OCV Messung ist auch an den unterschiedlichen Spannungslagen der DC-Peaks erkennbar. Die Peaks der Pseudo-OCV Messung sind in Laderichtung zu höheren und in Entladerichtung zu niedrigeren Spannungen verschoben. Dies verdeutlicht die unterschiedlichen Gesamtüberspannungen der beiden OCV-Messmethoden.

Im Gegensatz dazu zeigen die entsprechenden DV-Kurven nur geringfügige Unterschiede. Dies ist damit zu erklären, dass bei beiden OCV-Messungen ungefähr der gleiche Ladungsdurchsatz erreicht wird und daher das DV-Verhalten nahezu identisch ist.

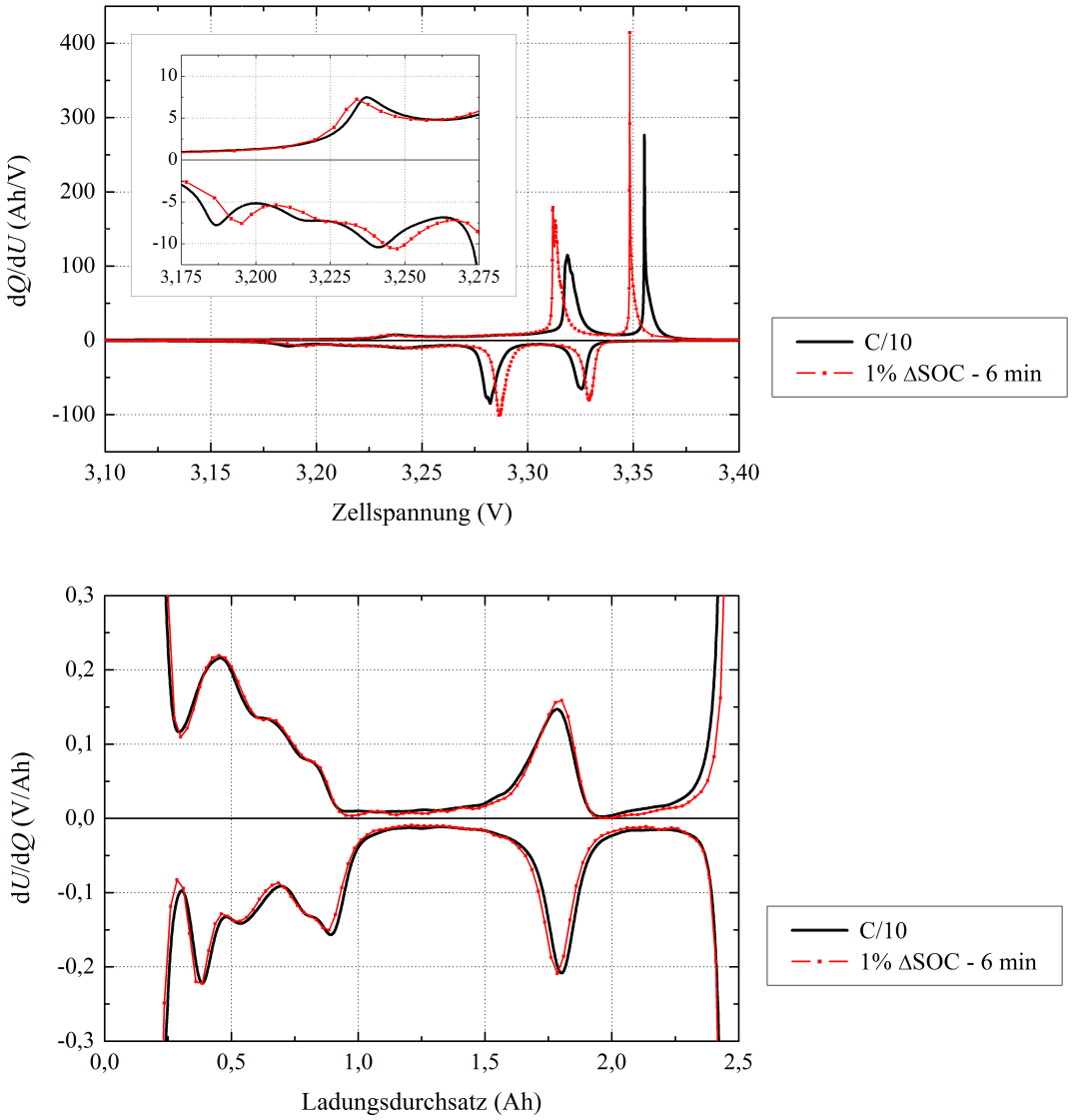

Abbildung 5.2: DCA (oben) und DVA (unten) der Spannungskurven aus Abbildung 5.1.

5.1.1.1 Pseudo-OCV

Abbildung 5.3 zeigt mehrere Pseudo-OCV Kurven mit verschiedenen C-Raten. Dabei ist offensichtlich, dass die Polarisation mit zunehmender Stromstärke größer wird. Zum Vergleich dient der relative Abstand (vertikal) zwischen den Kurven jeweils in Lade- oder Entladerichtung. Dementsprechend nimmt auch der Abstand zwischen Lade- und Entladekurve mit ansteigender C-Rate zu. Selbst bei minimalen C-Raten würde dieser Abstand (*voltage gap*) nicht verschwinden. Dies wird auch als Spannungshysterese bezeichnet (s. 2.4.2).

Allgemein muss bei OCV-Messungen zwischen Polarisationseinflüssen, welche die Spannungsplateaus der Messkurven verschmieren, und der Gesamtmessdauer abgewägt werden. Eine Pseudo-OCV Messung mit C/10 führt zwar zu einer stärkeren Abweichung vom theoretischen OCV-Verhalten als eine C-Rate von C/40, diese Messung dauert dafür aber viermal länger. Allgemein haben sich daher C-Raten im Bereich von C/10 bis C/25 [124] zur Charakterisierung des Phasenverhaltens etabliert. Hier bleibt anzumerken, dass eine Pseudo-OCV Messung mit C/40 insgesamt über 80 Stunden dauern würde.

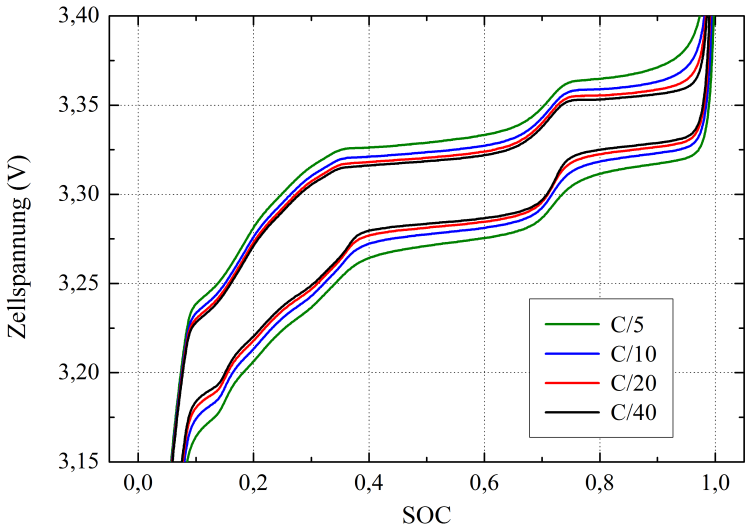

Abbildung 5.3: Vergleich von Pseudo-OCV Messungen mit unterschiedlichen C-Raten bei 25°C.

Die entsprechenden DC- und DV-Kurven der Pseudo-OCV Messungen sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Mit zunehmender C-Rate werden die DC-Peaks (Abb. 5.4 oben) in Laderichtung nach rechts bzw. zu höheren Spannungen verschoben. In Entladerichtung werden die Peaks dementpsrechend nach links bzw. zu niedrigeren Spannungen verschoben. Außerdem nimmt die Höhe der Peaks mit steigender C-Rate ab. Die Plateaus werden also steiler, was auf eine verschlechterte Reaktionskinetik in den Zweiphasenbereichen hindeutet. Folglich nimmt auch die Breite der Plateaus bzw. die Fläche unter den DC-Peaks ab, dies entspricht einer geringeren Ladungsmenge. Grund hierfür ist die zunehmende Gesamtüberspannung. Eine Ausnahme bildet hierbei der DC-Peak bei ca. 3,315 - 3,325 V in Laderichtung, bei welchem die Höhe mit steigender C-Rate zunimmt. Jedoch zeigt die Fläche unter den Peaks den umgekehrten und damit erwarteten Trend. Daher ist die verringerte Höhe möglicherweise auf das Abschneiden des Peaks durch die Datenfilterung zurückzuführen. Auch die Spannungshysterese ist im DC-Verhalten gut erkennbar. Dies zeigt sich am Abstand der jeweils zusammengehörigen Peaks zwischen Lade- und Entladerichtung. Zum Beispiel beträgt der Abstand der zum mittleren Spannungsplateau (0,5 SOC) gehörenden Peaks bei C/5 ca. 50 mV. Dieser Abstand, als Maß für die Hysterese bzw. Polarisationseffekte, wird mit abnehmender C-Rate kleiner.
Die DV-Kurven (Abb. 5.4 unten) zeigen in Laderichtung fast keine Unterschiede. Nur am Ende des Ladeschritts wird deutlich, dass der insgesamt erreichte Ladungsdurchsatz mit zunehmender C-Rate kleiner wird. Dies zeigt sich am immer früher beginnenden Anstieg der DV-Kurve kurz vor der Vollladung. In Entladerichtung treten dagegen deutlichere Unterschiede auf. DV-Peaks

zeigen grundsätzlich die Phasenübergänge zwischen den Spannungsplateaus an. Umso höher der Peak, desto steiler ist die Spannungskurve in diesem Bereich. Besonders am Verhalten des DV-Peaks bei hohem Ladezustand (ca. 1,8 Ah), entsprechend dem Phasenübergang zwischen den beiden breiten Plateaus bei mittlerem bzw. hohem SOC, ist ein klarer Trend zu erkennen. Die Höhe dieses Peaks nimmt mit steigender C-Rate ab, das gleiche Verhalten zeigt auch der kleinere DV-Peak bei 0,8-0,9 Ah. Auch dies ist auf eine geringere Gesamtüberspannung bei sehr kleinen C-Raten zurückzuführen. Steile Phasenübergänge bewirken breite bzw. flache Plateaus und damit einen höheren Ladungsdurchsatz. Daher werden diese Peaks auch mit abnehmender C-Rate nach rechts verschoben, was einer Verbreiterung des jeweiligen Plateaus entspricht.

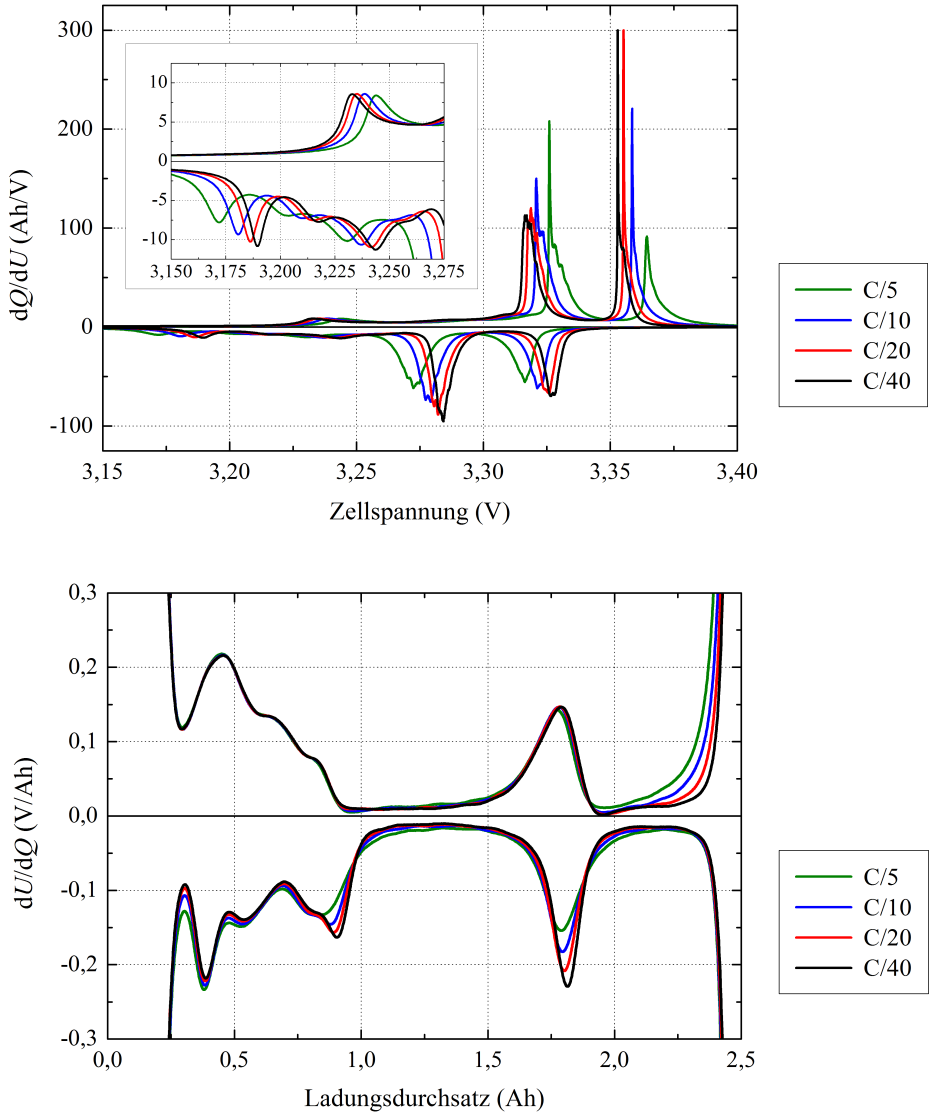

Abbildung 5.4: DCA (oben) und DVA (unten) der Spannungskurven aus Abbildung 5.3.

5.1.1.2 Inkrementelle OCV

Die Diskussion inkrementeller OCV-Messungen erfolgt direkt als Vergleich zur Pseudo-OCV Messung mit C/40, wobei eine identische Gesamtmessdauer von 80 h vorausgesetzt wird. Bei einer inkrementellen OCV-Messung sind dabei verschiedene Kombinationen von SOC-Schritten und Relaxationsphasen möglich. In Abbildung 5.5 sind diese inkrementellen OCV-Kurven und die Pseudo-OCV Kurve mit C/40 gezeigt.

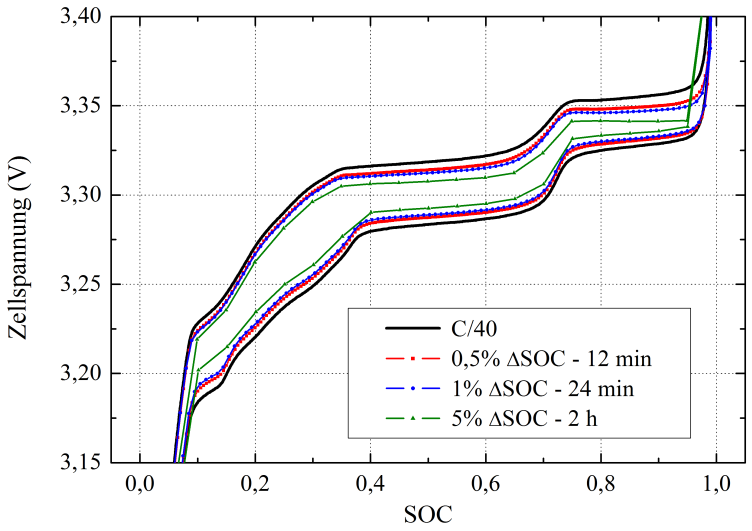

Abbildung 5.5: Vergleich zwischen Pseudo-OCV und inkrementellen OCV-Messungen mit identischer Gesamtmessdauer bei 25°C.

Dabei fällt zunächst auf, dass alle inkrementellen OCV-Kurven innerhalb der Pseudo-OCV Hystereseschleife liegen. Bereits bei einer Relaxationsphase von 12 min sind die Polarisationseffekte folglich schon soweit abgeklungen, dass sich eine geringere Gesamtüberspannung einstellt als bei der kontinuierlichen OCV-Messung mit einer sehr geringen C-Rate von C/40. Als Beispiel, der Spannungsunterschied zwischen der Pseudo-OCV und der inkrementellen OCV-Messung mit der längsten Relaxationsphase (2 h) beträgt bei 0,5 SOC ungefähr 10 mV.
Der Vergleich der inkrementellen OCV-Messungen zeigt wieder den Kompromiss aus minimaler Polarisation und maximaler Anzahl an Messdaten bei einer konstanten Gesamtmessdauer. Lange Relaxationsphasen erlauben eine sehr genaue OCV-Messung, mit nur geringer Abweichung von der tatsächlichen Ruhespannung. Dafür kann aber nur eine begrenzte Anzahl an OCV-Werten gemessen werden. Bei zweistündiger Relaxation an jedem Ladezustand sind lediglich SOC-Schritte von 5% möglich. In Lade- und Entladerichtung werden also jeweils 20 OCV-Werte aufgezeichnet. Diese Untersuchung ist daher möglicherweise zu grob, wodurch wichtige Informationen bezüglich des Phasenverhaltens nicht erfasst werden können.
Eine detailliertere Sicht liefern die differentiellen Auswertungen der OCV-Kurven, welche in Abbildung 5.6 dargestellt sind. Anhand der DC-Kurven ist zu erkennen, dass mittels Pseudo-OCV und den inkrementellen OCV-Messungen mit kleinen SOC-Schritten (0,5% und 1%) alle Spannungsplateaus gut aufgelöst werden können. Dagegen sind die 5%igen SOC-Schritte zu groß, wodurch die DC-Peaks sehr abgehackt erscheinen. Die Menge an Datenpunkten ist in diesem Fall zu gering. Durch die langen Relaxationsphasen werden zwar die Polarisationseffekte ver-

ringert, was an den Verschiebungen der DC-Peaks erkennbar ist. Jedoch sind die untersuchten Ladezustände zu weit voneinander entferent, um alle Phasenübergänge und Zweiphasenbereiche zufriedenstellend aufzulösen. Dies zeigt sich auch in den entsprechenden DV-Kurven.

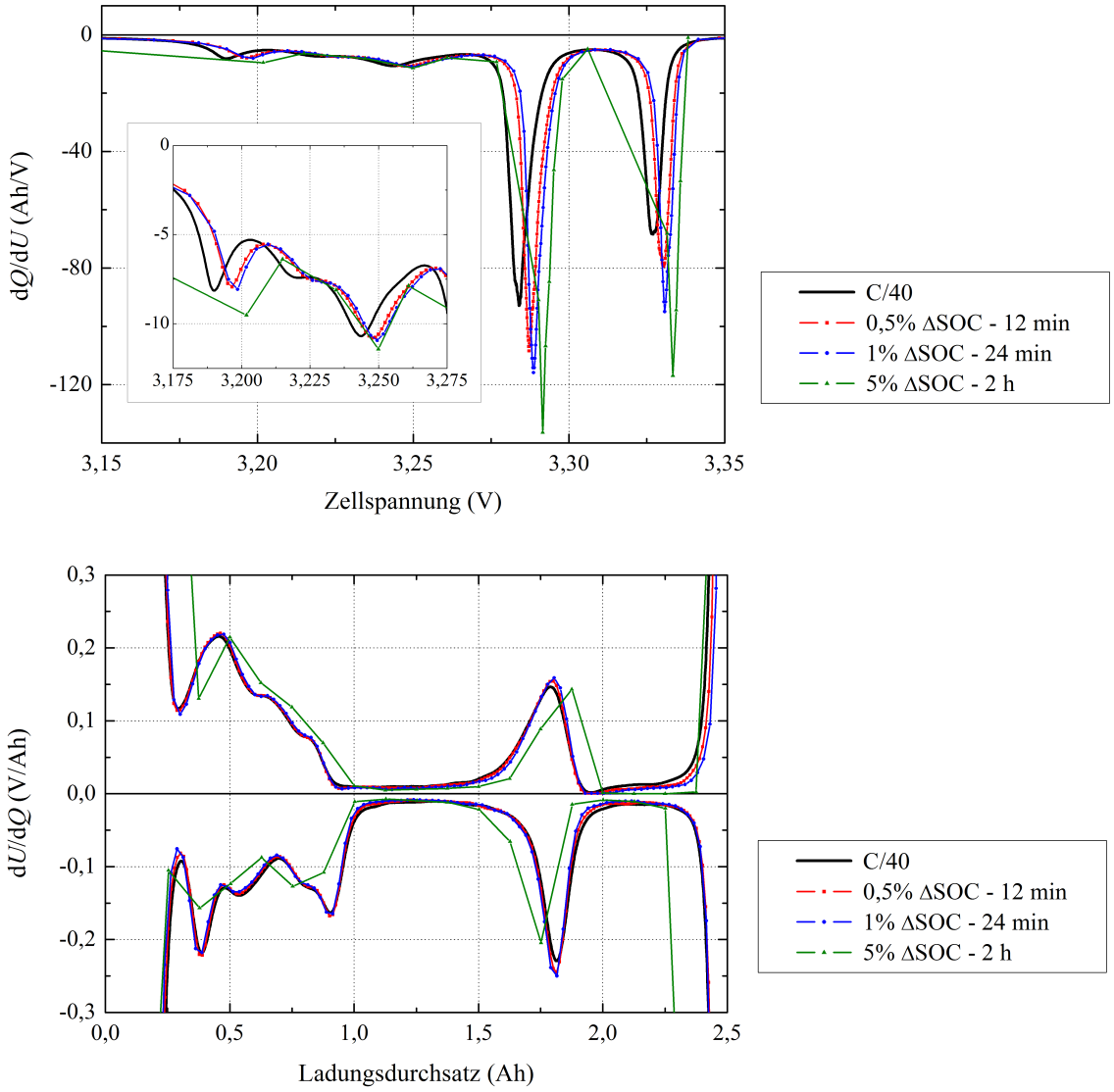

Abbildung 5.6: DCA (oben, Entladung) und DVA (unten) der Spannungskurven aus Abbildung 5.5.

Im Folgende wird die allgemeine Bewertung der beiden vorgestellten OCV-Messmethoden diskutiert. Grundsätzlich kommt es dabei zunächst auf die Fragestellung der Untersuchung an. Für eine möglichst genaue OCV-Messung ist nur die inkrementelle Methode mit langen Relaxationsphasen zu empfehlen. Dabei scheinen SOC-Schritte von 1% ausreichend, um alle Spannungsplateaus korrekt aufzulösen. Für die Charakterisierungstests bei Alterungsuntersuchungen haben sich aber Pseudo-OCV Messungen durchgesetzt. Der Hauptgrund hierfür liegt vermutlich in der einfacheren bzw. praktischeren Umsetzung. Außerdem entspricht diese Messmethode gleichzeitig einem Kapazitätstest, bei inkrementellen OCV-Messungen muss dieser zusätzlich (davor) durchgeführt werden. Die große Anzahl an Messdaten sorgt für detaillierte Messkurven mit hoher Auflösung. Bei den differentiellen Auswertungen ist daher eine Datenfilterung notwendig.

Aus den aufgeführten Gründen werden bei den Alterungsuntersuchungen zu Lithium-Plating in dieser Arbeit (Abschnitt 5.3) ausschließlich Pseudo-OCV Messungen zur Zellcharakterisierung angewendet. Im Folgenden werden verschiedene Möglichkeiten der Datenverarbeitung beschrieben, mit welchen inkrementelle OCV-Messungen optimiert werden können.

5.1.1.3 Interpolation inkrementeller OCV-Messdaten

Wie oben gezeigt wurde, sind SOC-Schritte von 5% zur Identifizierung aller Spannungsplateaus zu groß. Durch Interpolation der gemessenen OCV-Messdaten können zusätzliche Datenpunkte generiert und damit die Auflösung erhöht werden. Andererseits ist dadurch auch eine Verkürzung der Gesamtmessdauer möglich, da die SOC-Schritte vergrößert werden können.
Der mathematische Hintergrund der verwendeten Interpolationsmethode soll hier nur kurz angesprochen werden. Details sind im entsprechenden Fachartikel beschrieben [149]. Die Generierung neuer OCV-Daten beruht auf einer monotonen nichtlinearen Interpolation der OCV-Messdaten. Dazu werden stückweise kubische Hermite-Polynome verwendet [152, 153]. Es resultiert eine Interpolationsfunktion $f_{\mathrm{int}}(\mathrm{SOC})$, welche für jedes SOC-Intervall den kubischen Hermite-Interpolant zu den gemessenen Werten darstellt. Dadurch wird die grundlegende Form des Datenverlaufs und die Monotonie erhalten. Im Gegensatz zur Spline-Interpolation tritt bei der verwendeten Methode kein Überschwingen und weniger Oszillation auf.
In Abbildung 5.7 ist die interpolierte Messkurve der inkrementellen OCV-Messung mit 5%igen SOC-Schritten und Relaxationsphasen von 30 min dargestellt. Im Vergleich zur Pseudo-OCV Messung mit C/40, kann die Messdauer durch Interpolation folglich um 75% gesenkt werden. Zusätzlich wird eine geringere Gesamtüberspannung erreicht, die interpolierte OCV-Kurve verläuft also innerhalb der Pseudo-OCV Hystereseschleife.

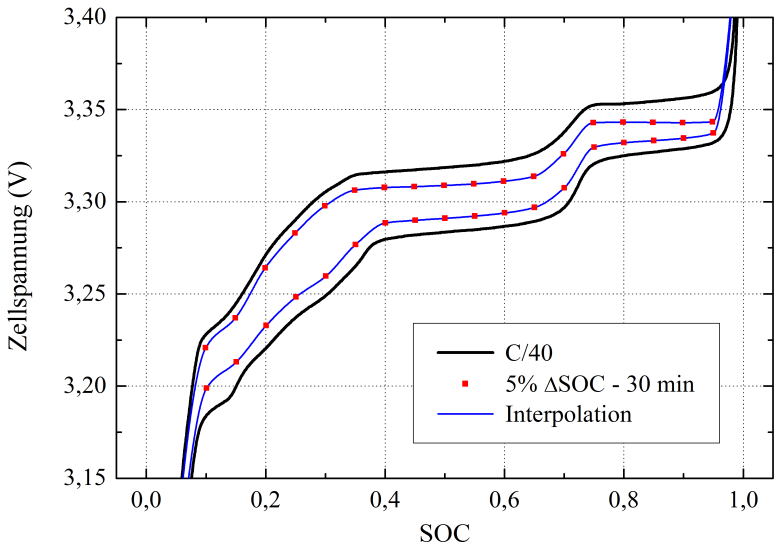

Abbildung 5.7: Interpolation einer inkrementellen OCV-Messung und Vergleich mit entsprechender Pseudo-OCV Messung bei 25°C.

Obige Abbildung zeigt die gemessenen OCV-Daten und die entsprechende Interpolationskurve basierend auf $f_{\text{int}}(\text{SOC})$. Die Auflösung beträgt dabei 0,01 SOC (0,1%), wodurch genauere Untersuchungen mittels DV/DC möglich sind. Verglichen mit der Pseudo-OCV Messung ist zudem die Hysterese weniger stark ausgeprägt, was einer Annäherung an den vollständig relaxierten Zustand entspricht. Der Mehrwert der Interpolation wird anhand der entspechenden DC-Kurven noch deutlicher. Diese sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

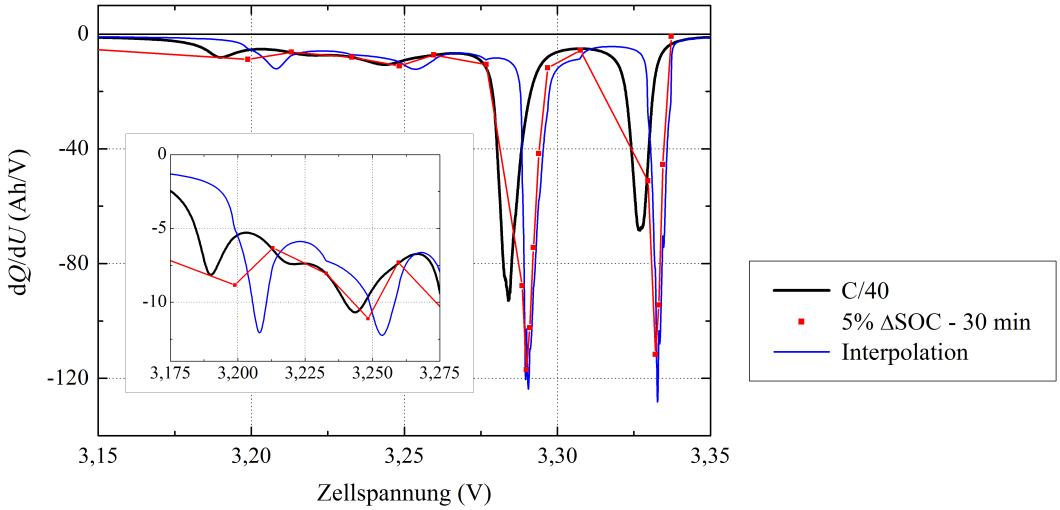

Abbildung 5.8: DCA (nur Entladerichtung) der Spannungskurven aus Abbildung 5.7.

Dabei ist zu erkennen, dass die DC-Kurve der interpolierten OCV-Messung die gleiche Auflösung der Spannungsplateaus aufweist wie die kontinuierliche Messung. Vor allem die beiden Peaks bei hoher Zellspannung können durch Interpolation viel besser aufgelöst werden als bei der inkrementellen Messung mit SOC-Schritten von 5%. Bei dieser Messung bestehen die Peaks bei niedrigem SOC teilweise nur aus einem Datenpunkt, wodurch diese nicht wirklich erfasst werden können. Die SOC-Schritte sind in diesem Fall zu groß gewählt. Durch Interpolation werden diese DC-Peaks jedoch eindeutig identifizierbar. Auch die Zunahme der Peakhöhe im Vergleich zur nicht-interpolierten DC-Kurve zeigt, dass die Spannungsplateaus mittels Interpolation besser aufgelöst werden können.

5.1.1.4 Extrapolation des Relaxationsverhaltens

Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung von inkrementellen OCV-Messungen besteht in der Extrapolation des Relaxationsverhaltens an den verschiedenen SOC-Punkten. Ziel ist dabei die Annäherung an den vollständig relaxierten Zustand, also den theoretischen OCV-Wert. Auf diese Weise können die noch vorhandenen Polarisationsbeiträge minimiert werden.
Für die Extrapolation ist ein Modell-Fit des Relaxationsverhaltens notwendig. In Abbildung 5.9 ist das verwendete elektrochemische Ersatzschaltbild und das entsprechende Impedanzmodell für eine Lithium-Ionen-Zelle dargestellt. Das Ersatzschaltbild besteht aus Ruhespannung (OCV) bzw. Spannungsquelle, Zellspannung U_{Zelle}, Klemmenstrom I_{Zelle} und Zellimpedanz Z_{Zelle}.

Das Modell der Zellimpedanz enthält den ohmschen Widerstand R_Ω und 2 RC-Glieder zur Modellierung der Zelldynamik. Aufgrund der kapazitiven Komponenten der Zellimpedanz konvergiert die Zellspannung nach Abschalten des Stroms in Richtung des OCV-Werts (für $t \to \infty$) beim entsprechenden SOC.

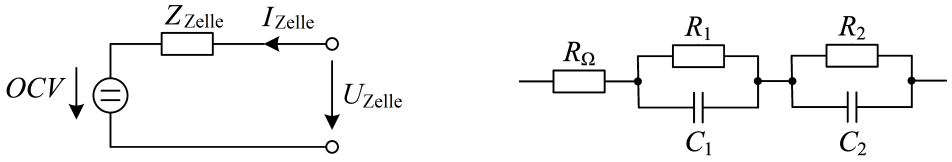

Abbildung 5.9: Elektrochemisches Ersatzschaltbild (links) und Impedanzmodell (rechts) einer Lithium-Ionen-Zelle.

Die mathematischen Details der Extrapolation sind wieder im entsprechenden Fachartikel nachzulesen [149]. Die modellierte Zellspannung ist die Summe aus dem ohmschen Spannungsverlust, dem Spannungsverlust an den RC-Gliedern und der Ruhespannung mit dem Klemmenstrom als Eingangsgröße. Zur Parameteridentifikation (bzw. Kurven-Fit) wird die NLS-Methode (s. 3.2.2) verwendet. Der Optimierungsalgorithmus basiert auf einem Trust-Region-Verfahren [154, 155].

Die grundsätzliche Frage nach geeigneten Relaxationsphasen bei inkrementellen OCV-Messungen ist schwierig. Bei zu kurzer Relaxation resultieren starke Abweichungen von der tatsächlichen Ruhespannung. Extrem lange Relaxationsphasen sind andererseits wenig praktikabel. Generell hängt das Relaxationsverhalten von mehreren Faktoren ab, wie z.B. Zellchemie, Temperatur und SOC. Die Relaxation der Zellspannung kann mit einer asymptotischen Funktion angefittet werden, welche eine Spannungsgrenze U_0 beinhaltet. Das Erreichen dieser Zellspannung entspricht dann einem stationären Zustand. Die Extrapolationsmethode wurde bereits oben kurz erläutert. Abbildung 5.10 zeigt das Relaxationsverhalten der Zellspannung wähend einer inkrementellen OCV-Messung (SOC-Schritte: 5%) bei 0,9 SOC und einer Relaxationsphase von 6 min.

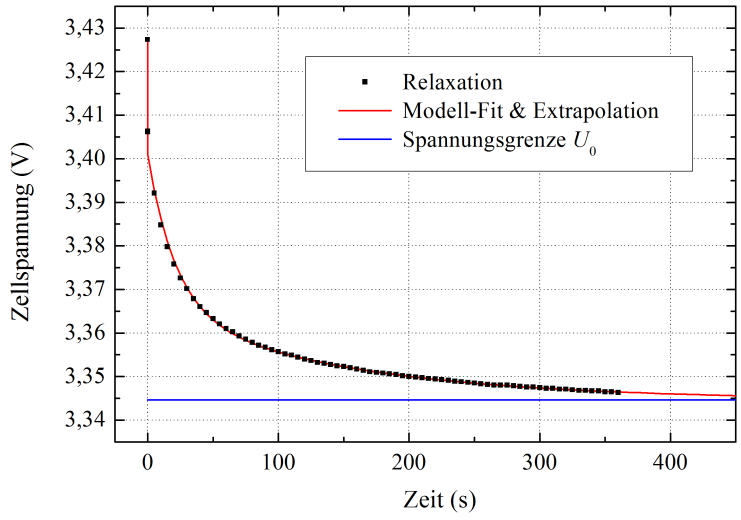

Abbildung 5.10: Extrapolation des Relaxationsverhalten der Zellspannung bei 25°C mittels Modell-Fit.

Aufgrund des vorherigen Ladeschritts sinkt die Zellspannung nach Abschalten des Stroms ab. Das entsprechende Relaxationsverhalten beruht auf dem Abklingen verschiedener Elektrodenprozesse mit der jeweiligen Zeitkonstante. Der abrupte Spannungsabfall zu Beginn der Relaxationskurve ist auf den ohmschen Widerstand der Zelle zurückzuführen. Aus obiger Abbildung geht hervor, dass der Modell-Fit mit zwei RC-Gliedern (Abb. 5.9) die relevanten Relaxationsprozesse sehr gut wiedergibt. Dabei liegt der Fehler für diesen Kurven-Fit unterhalb der Messgenauigkeit. Die asymptotische Zellspannung unter stationären Bedingungen U_0 (für $t \rightarrow \infty$) ersetzt dann den letzten gemessenen Spannungswert, bei welchem noch kein vollständig relaxierter Zustand vorliegt. Dadurch werden inkrementelle OCV-Messungen unter stationären Bedingungen ermöglicht. Folglich kann die Gesamtmessdauer weiter verkürzt werden, da keine langen Relaxationsphasen nötig sind. Durch asymptotischen Kurven-Fit ist also eine Vorhersage der vollständig relaxierten OCV über die Extrapolation des Relaxationsverhaltens möglich.

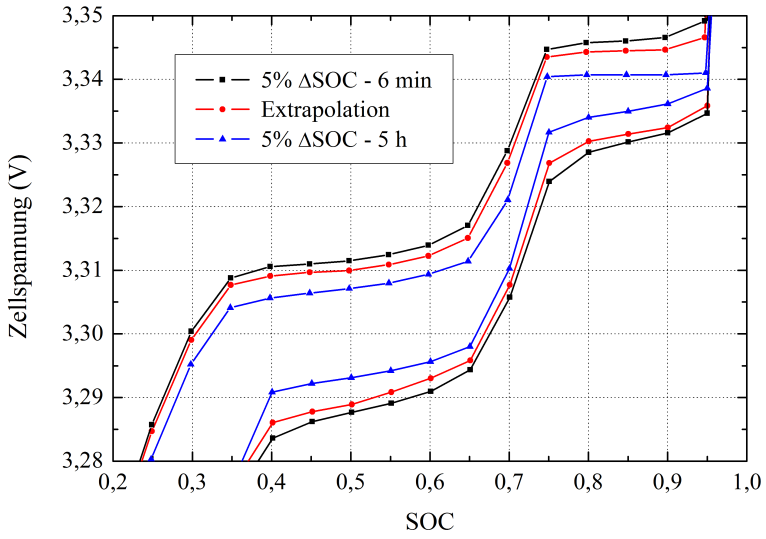

Abbildung 5.11: Extrapolation einer inkrementellen OCV-Messung im Vergleich mit sehr langen Relaxationsphasen bei 25°C.

Wird diese Extrapolation bei allen SOC-Punkten durchgeführt, so erhält man eine Näherung für die theoretische OCV-Kurve. In Abbildung 5.11 ist die durch Extrapolation erhaltene inkrementelle OCV-Kurve mit 5%igen SOC-Schritten und Relaxationsphasen von 6 min gezeigt. Als Vergleich dient eine inkrementelle OCV-Messung mit identischen SOC-Schritten und sehr langen Relaxationsphasen von 5 h. Diese OCV-Kurve soll den vollständig relaxierten Zustand darstellen. Dabei ist zu erkennnen, dass die Extrapolation vor allem im Bereich der Spannungsplateaus eine merkliche Annäherung an die theoretische OCV-Kurve bewirkt. Genauer gesagt, führt die Extrapolation zu einer zusätzlichen Spannungsrelaxation von ca. 2 mV an jedem SOC-Punkt. Der Spannungsunterschied zur vollständig relaxierten OCV-Kurve (Relaxationsphase: 5 h) beträgt dabei aber immer noch ungefähr 4 mV. Für eine noch bessere Annäherung an die theoretische OCV-Kurve müssen daher längere Relaxationsphasen angesetzt werden, welche anschließend für die Extrapolation verwendet werden können.
Der nächste Schritt zur Optimierung von inkrementellen OCV-Messungen besteht in der Kombination aus Inter- und Extrapolation der OCV-Messdaten.

5.1.2 Ladezustandsabhängigkeit des Impedanzverhaltens

Zur weiteren Vorcharakterisierung der Zelle wird das Impedanzverhalten in Abhängigkeit vom SOC untersucht. Das Messverfahren entspricht einer inkrementellen OCV-Messung mit mehreren Impedanzmessungen bei verschiedenen SOC-Punkten (s. Abschnitt 4.3). In Abbildung 5.12 sind die Impedanzspektren der Zelle im Abstand von 0,2 bzw. 0,4 SOC bei 25°C dargestellt. Dabei muss beachtet werden, dass das Impedanzspektrum einer Vollzelle der Summe der Spektren von negativer und positiver Elektrode entspricht. Eine Trennung bzw. Identifizierung der verschiedenen Beiträge ist nur möglich, wenn die entsprechenden Zeitkonstanten weit genug auseinander liegen. Außerdem ist nicht bekannt, aus wie vielen Prozessen der einzige Impedanzbogen im Spektrum der Vollzelle besteht.

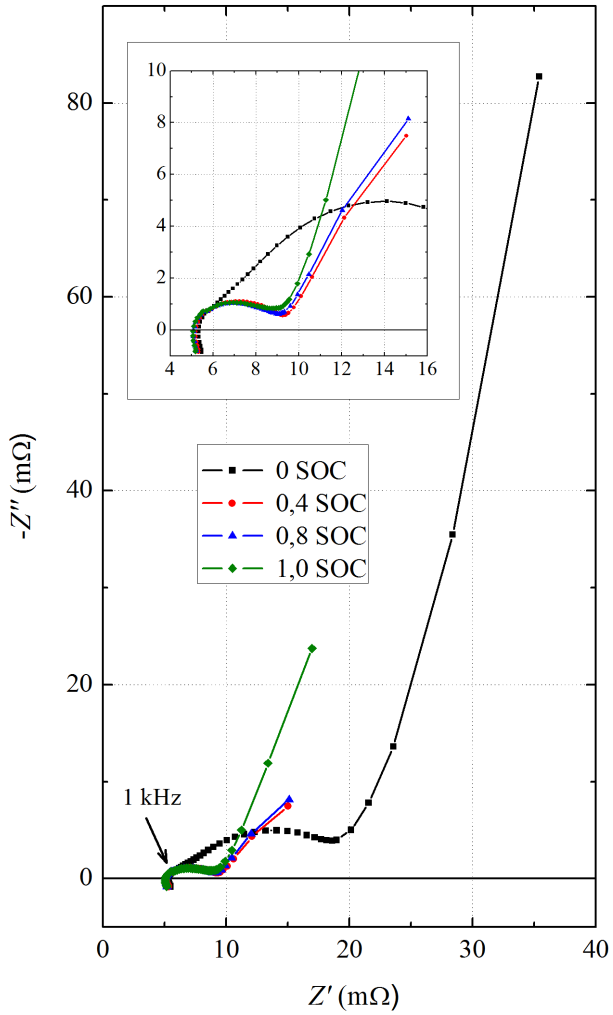

Abbildung 5.12: Impedanzspektren der Zelle bei verschiedenen Ladezuständen in Laderichtung (25°C).

Bis auf die beiden SOC-Randpunkte (0/1,0 SOC) sind keine signifikanten Veränderungen im Impedanzverhalten zu erkennen. Die Impedanzspektren im mittleren SOC-Bereich (0,4-0,8 SOC) unterscheiden sich nur geringfügig. Aufgrund dieses Verhaltens ist die SOC-Erkennung anhand des Impedanzverhaltens bei Graphit/LFP-Zellen nur bedingt anwendbar.

Das Impedanzspektrum wird mit zunehmendem Ladezustand etwas nach links, also zu kleineren Widerständen, verschoben. Dies ist anhand der Verschiebung des Nulldurchgangs (rein ohmsches Verhalten) im Bereich von 5-6 mΩ erkennbar. Grund hierfür ist die Abnahme des ohmschen Anteils, welcher vom ohmschen Widerstand des Elektrolyten, der Aktivmaterialien und der Stromableiter abhängt. Einen Hinweis auf das besondere Impedanzverhalten im vollgeladenen bzw. entladenen Zustand gibt bereits das OCV-Verhalten (s. Abb. 5.1), da nur die äußeren OCV-Werte weit außerhalb eines bestimmten Spannungsfensters liegen. Das besondere Impedanzverhalten im entladenen Zustand beruht darauf, dass die Ladungsdurchtrittsprozesse (Halbkreis im mittleren Frequenzbereich) an den beiden Elektroden stark gehindert sind, wobei die Zelle kaum weitere Energie bereitstellen kann. Im vollgeladenen Zustand sind die Ladungsdurchtrittsprozesse (bzw. Energieumwandlung) an den Elektroden leichtgängiger, da die Zelle viel Energie liefern kann. Der entsprechende Halbkreis ist somit stark verkleinert.
Eine genauere Analyse des Impedanzverhaltens ist nur mittels ECM-Fit und DRT-Auswertung möglich (s. 3.2.2 und 3.2.3). Dies würde an dieser Stelle zu weit führen, wobei die grundlegenden Abhängigkeiten des Impedanzverhaltens von Lithium-Ionen-Batterien bereits ausführlich untersucht wurden [32, 135].
Zur weiteren Charakterisierung der Zellchemie Graphit/LFP wird im Folgenden eine entsprechende Referenzelektrodenzelle untersucht.

5.1.3 Messungen mit Referenzelektrodenzelle

An der Pouch-Zelle mit Lithium-Referenzelektrode (s. Abb. 4.4) können die Potentiale und Impedanzspektren der einzelnen Halbzellen gemessen werden. Dies liefert wichtige Informationen über das elektrochemische Verhalten der Einzelelektroden in der kommerziellen Vollzelle. Die Details der Referenzelektrodenzelle wurden in Abschnitt 4.3 beschrieben. Im Folgenden wird das Potential- und Impedanzverhalten dieser Zelle bei verschiedenen Bedingungen kurz diskutiert. Es zeigt sich jedoch, dass vor allem die Impedanzspektren signifikante Unterschiede zur 26650-Zelle aufweisen und dadurch nur bedingt vergleichbar bzw. übertragbar sind.

5.1.3.1 Potentialverhalten der Elektroden

In Abbildung 5.13 sind die Potentialkurven der beiden Einzelelektroden und die Vollzellenspannung der Referenzelektrodenzelle bei verschiedenen Temperaturen gezeigt.
Die LFP-Elektrode zeigt den bereits diskutierten sehr flachen Potentialverlauf über fast den gesamten SOC-Bereich. Dies bestätigt nochmals, dass sämtliche Merkmale in der Vollzellenspannungskurve auf das Phasenverhalten der Graphitelektrode zurückzuführen sind.
Temperaturabnahme (von 40°C auf 10°C) führt zu Kapazitätsverlust, da das Ladeschlusskriterium der Graphitelektrode (Potential: 0 V gg. Li/Li^+) aufgrund erhöhter Überspannungen früher erreicht wird. Dies dient nur zur Vorcharakterisierung der Referenzelektrodenzelle, die weiterführenden Impedanzuntersuchungen werden im Anschluss besprochen.

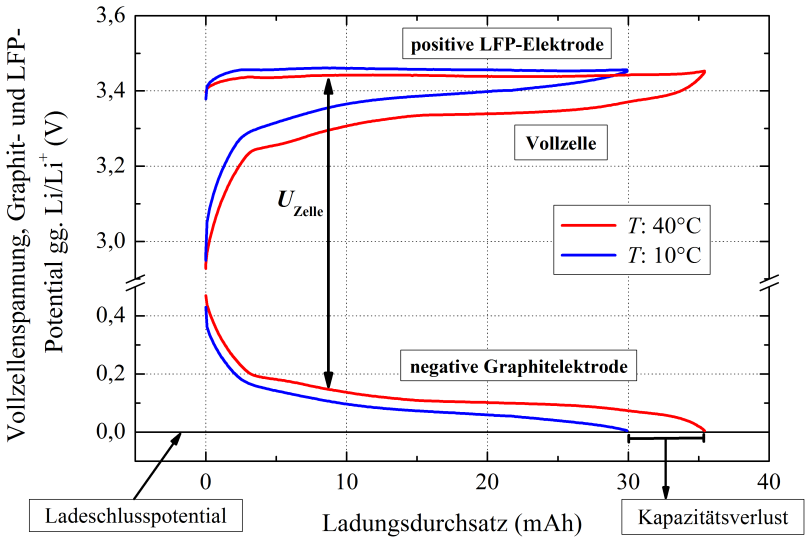

Abbildung 5.13: Vollzellenspannung und Potentialkurven der Einzelelektroden (Laderichtung) bei verschiedenen Temperaturen.

5.1.3.2 Impedanzverhalten der Elektroden

Die Impedanzspektren der Vollzelle bei verschiedenen Temperaturen im vollgeladenen Zustand (1,0 SOC) sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Der Hauptunterschied zu den Spektren der 26650-Zelle (Abb. 5.12) besteht darin, dass bei der Referenzelektrodenzelle zwei Impedanzbogen im hohen bzw. mittleren Frequenzbereich auftreten. Dabei wird der Bogen bei höheren Frequenzen ($f > 1$ kHz) üblicherweise den Oberflächenfilmen auf den Elektroden zugeschrieben [156]. Genauer gesagt, handelt es sich um den Ladungstransfer von Lithiumionen an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Oberflächenfilm (bzw. SEI). Jedoch gibt es auch Untersuchungen, welche die Ladungstransferprozesse an der Grenzfläche zum Stromableiter als Ursache für diesen Impedanzbogen nahelegen [157]. Der eigentliche Ladungstransfer an der Grenzfläche zum Aktivmaterialpartikel liegt dagegen dem Impedanzbogen im mittleren Frequenzbereich zugrunde ($f < 1$ kHz).

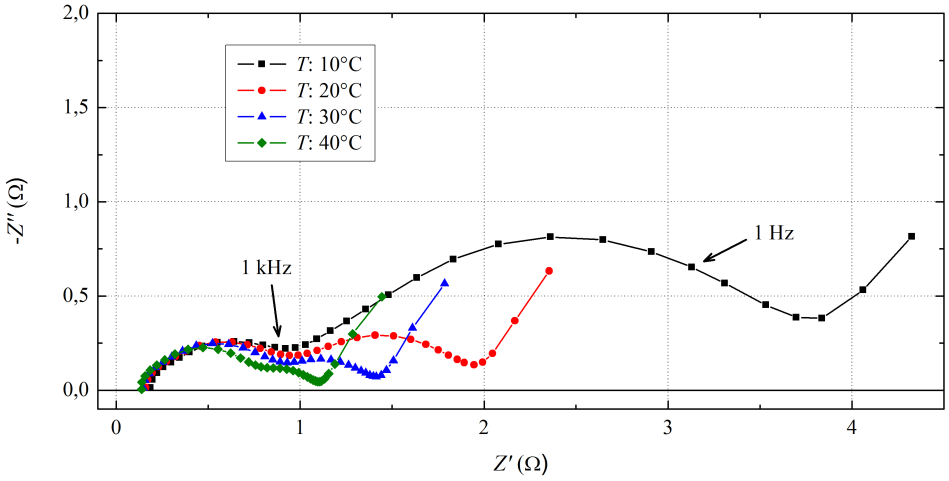

Abbildung 5.14: Impedanzspektren der Vollzelle im vollgeladenen Zustand (1,0 SOC) bei verschiedenen Temperaturen.

Aufgrund des unterschiedlichen Impedanzverhaltens ist der Informationsgehalt dieser Messungen für die 26650-Zelle begrenzt. Das Auftreten zweier Impedanzbogen, im Vergleich zur zylindrischen Zelle, kann verschiedene Gründe haben. Zum einen wird das Impedanzverhalten durch die unterschiedliche Bauweise beeinflusst. Außerdem wird ein anderer Elektrolyt verwendet, da die Elektrolytzusammensetzung der kommerziellen Zelle nicht bekannt ist. Daher ist auch die gebildete SEI bei beiden Zellen unterschiedlich aufgebaut. Dadurch verändern sich die Zeitkonstanten der entsprechenden Ladungstransferprozesse, was letztlich zur Separation der beiden Impedanzbogen führt. Bei der kommerziellen Zelle liegen die Zeitkonstanten dagegen zu eng beieinander, wodurch nur ein, alle Prozesse umfassender, Impedanzbogen auftritt.
Grund für den stark vergrößerten Impedanzbereich ist die viel geringere Elektrodenfläche der Pouch-Zelle (ca. 35 mAh) im Vergleich zur kommerziellen 26650-Zelle.

Abbildung 5.15 zeigt, wie sich das Spektrum der Vollzelle im vollgeladenen Zustand (bei 0°C) aus den Spektren der einzelnen Elektroden zusammensetzt. Die untersuchten Bedingungen, hoher Ladezustand bei niedriger Temperatur, sind für das elektrochemische Verhalten während der Lithiumabscheidung relevant.

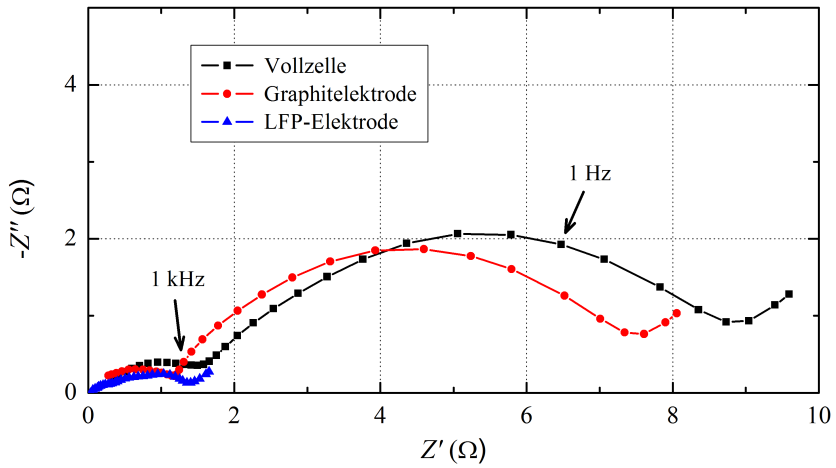

Abbildung 5.15: Impedanzbeiträge der Einzelelektroden zum Impedanzspektrum der Vollzelle im vollgeladenen Zustand bei 0°C.

Aus obiger Abbildung geht hervor, dass das Spektrum der Vollzelle bei diesen Bedingungen (1,0 SOC, 0°C) vom Impedanzverhalten der negativen Graphitelektrode dominiert wird. Dies ist bei den untersuchten Bedingungen am stärksten ausgeprägt. Daraus folgt für alle Impedanzmessungen bezüglich Lithium-Plating, dass der Anteil und Einfluss der positiven LFP-Elektrode auf das Impedanzverhalten der Vollzelle sehr gering ist und damit vernachlässigt werden kann. Alle Veränderungen des Impedanzspektrums der Vollzelle sind daher auf Prozesse an der Graphitelektrode, im Zusammenhang mit Lithium-Plating, zurückzuführen. Jedoch sind weitere Rückschlüsse auf die kommerzielle 26650-Zelle, aufgrund der erwähnten Unterschiede zur Referenzelektrodenzelle, nur bedingt möglich.

5.2 Kurzfristige Effekte von Lithium-Plating

Im folgenden Haupteil dieser Arbeit (Abschnitte 5.2 und 5.3) werden verschiedene Effekte von Lithium-Plating behandelt. Der vorherige Abschnitt (5.1) ist daher als eine Einführung in die Möglichkeiten zur elektrochemischen Charakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen zu verstehen. Die Plating-Untersuchungen erfolgen dabei größtenteils mittels zerstörungsfreier elektrochemischer Methoden an der kommerziellen Vollzelle. Die Herausforderung besteht darin, ohne Kenntnis der Halbzellenpotentiale (keine Referenzelektrode) qualitative und quantitative Informationen bezüglich Lithium-Plating zu gewinnen.
Die erhaltenen Ergebnisse sind daher vor allem für den Zellbetrieb in realen Anwendungen unter Plating-Bedingungen (z.B. Schnellladung bei tiefen Temperaturen) interessant. Allgemein stehen hierbei Management und Überwachung (*Monitoring*) von Lithium-Ionen-Batterien mittels BMS im Fokus. Ein Großteil der gezeigten Ergebnisse wurde in [150] veröffentlicht.

Für eine schnelle und zerstörungsfreie Detektion von Lithium-Plating in Vollzellen müssen die kurzfristigen elektrochemischen Effekte dieses Degradationsprozesses untersucht werden. Der Plating-Nachweis beruht auf dem Auftreten eines neuen Spannungsplateaus während der Entladung nach einem Ladeschritt bei Plating-Bedingungen. Dieses sogenannte Stripping-Plateau ist auf die Oxidation bzw. Auflösung von metallischem Lithium zurückzuführen (s. 2.6.4). Lithium-Plating kann also in diesem Fall nicht direkt nachgewiesen werden.
Das Stripping-Plateau wurde zuerst von Smart et al. beobachtet [100]. Bei den weiterführenden Untersuchungen [74, 103] liegt der Fokus aber hauptsächlich auf der optimalen Elektrolytzusammensetzung für den Zellbetrieb bei tiefen Temperaturen. Das Stripping-Plateau dient dabei vor allem zur Untersuchung der Tieftemperaturperformance bei verschiedenen Zusammensetzungen des Lösemittels und beim Zusatz von Elektrolytadditiven. Jedoch wird nicht weiter auf die Möglichkeit eingegangen, anhand des Stripping-Plateaus wichtige Informationen über den Plating-Prozess selbst zu erhalten.
In dieser Arbeit wird das Stripping-Plateau dagegen zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung des Plating-Verhaltens genutzt. Damit können die Einflüsse verschiedener Betriebsparameter (Temperatur, Ladestrom, SOC) untersucht werden. Zudem ist eine Abschätzung der Masse des abgeschiedenen Lithiums und der Reversibilität des Plating-Prozesses möglich.

5.2.1 Indirekter Nachweis von Lithium-Plating

Zunächst soll erklärt werden, warum bei tiefen Temperaturen kein direkter Plating-Nachweis möglich ist. Dazu sind in Abbildung 5.16 die Ladeprofile bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Mit sinkender Ladetemperatur nehmen die Polarisationseffekte zu, bzw. die Gesamtüberspannung steigt an. Dadurch wird die Ladeschlussspannung immer schneller erreicht und die CC-Ladephase dementsprechend verkürzt. Anhand dieser kurzen CC-Ladephasen sind jedoch keine Aussagen bezüglich des Phasenverhaltens möglich. Daher können diese nicht zum direkten Plating-Nachweis dienen. Grund hierfür sind die gegenläufigen Effekte der Kombination aus tiefer Ladetemperatur und hohem Ladestrom. Lithium-Plating wird zwar durch die Polarisation des Graphitpotentials bei den genannten Bedingungen hervorgerufen, jedoch führen diese auch

zu einer starken Verkürzung der CC-Phase. Die Betriebsbedingungen, welche zu Lithium-Plating in der untersuchten Zelle führen, verhindern also gleichzeitig die direkte Detektion.

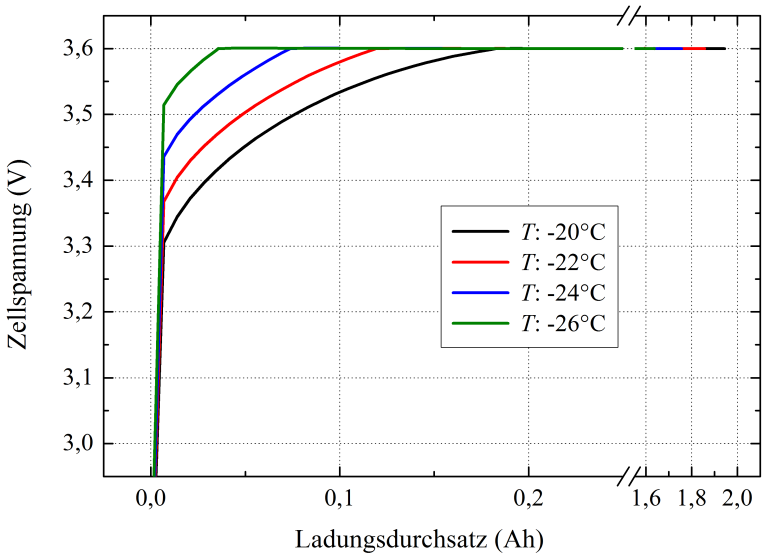

Abbildung 5.16: Spannungsprofile während der Vollladung (1,0 SOC) mit 1C bei verschiedenen Temperaturen.

Das Potential der Graphitelektrode erreicht seinen Minimalwert am Ende der CC-Ladephase [74], da hier die Überspannung am größten ist. Jedoch ist unklar, ob und wie lange sich das Graphitpotential unter 0 V gg. Li/Li^+ befindet. Während der CV-Phase klingt der Ladestrom ab und die beiden Elektrodenpotentiale relaxieren parallel (konstante Vollzellenspannung) in positiver Richtung [74]. Dabei ist nicht bekannt, ab wann das Graphitpotential wieder > 0 V gg. Li/Li^+ ist und damit kein Lithium-Plating mehr auftritt. Der indirekte Nachweis ist jedoch erst anhand des anschließenden Entladeverhaltens möglich.
Bei Messungen an Graphit/Lithium-Halbzellen können Lithium-Plating und Stripping über die entsprechenden Potentialplateaus beobachtet werden [102]. Dabei ist ein Potentialunterschied von ungefähr 30 mV zwischen den Plateaus zu erkennen. Das Plating-Plateau liegt bei ca. -15 mV gg. Li/Li^+ und das Stripping-Plateau bei ca. +15 mV gg. Li/Li^+.
Aus Abb. 5.16 wird auch deutlich, dass die CV-Ladephase mit abnehmender Temperatur immer länger wird. Durch die starke Verkürzung der CC-Phase muss fast die gesamte Ladungsmenge in der CV-Phase eingebracht werden. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass die Relaxation der physikalischen Prozesse mit sinkender Temperatur immer länger dauert. Folglich klingt der Ladestrom in der CV-Phase langsamer ab.

Im Folgenden werden die Bedingungen für Lithium-Plating noch genauer diskutiert. Wie bereits in 2.6.1 erwähnt, treten Interkalation und Plating während des Ladens gleichzeitig auf. Lithium-Plating wird jedoch nur signifikant, wenn die Interkalation den Ladestrom bzw. die entsprechende Ladungsmenge nicht komplett aufnehmen kann. Bei mittleren bis hohen Temperaturen ist die Austauschstromdichte (Intensität des Ladungsdurchsatzes) der Interkalation viel größer (ca. Faktor 10) als die der Lithiumabscheidung [74]. Fällt das Potential der Graphitelektrode bei diesen Bedingungen unter 0 V gg. Li/Li^+, so ist Lithium-Plating zwar thermodynamisch

möglich aber (relativ zur Interkalation) zu langsam, um einen merklichen Anteil vom Ladestrom abzuzweigen. Die eingebrachte Ladungsmenge (bzw. Lithiumionen) geht also nahezu vollständig in die Interkalation. Durch Temperaturerniedrigung wird die Austauschstromdichte beider Konkurrenzreaktionen verringert. Im Verhältnis gesehen, nimmt die Austauschstromdichte der Interkalation aber stärker ab. Dies ist auf die verschlechterte Kinetik der Grenzflächenprozesse an der Graphitelektrode zurückzuführen, wodurch der Ladungsdurchtritt deutlich verlangsamt wird. Es tritt also Ladungstransferlimitierung auf (s. Abb. 2.9), für welche die Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 2.8) gilt. Somit nimmt der Anteil von Lithium-Plating am Ladestrom bei tiefen Temperaturen deutlich zu. Das Graphitpotential ist dabei negativ und es resultiert eine Art dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Prozessen, bzw. den entsprechenden Strombeiträgen. Dadurch entsteht ein Mischpotential an der negativen Elektrode [158], bei welchem Interkalation und Plating gleichzeitig auftreten können. Dieses Mischpotential beruht auf der Koexistenz von interkaliertem und metallischem Lithium in bzw. auf den Graphitpartikeln.
Bei tiefen Temperaturen kann auch eine Limitierung aufgrund der Festphasendiffusion bzw. Interkalation von Lithiumionen in den Graphitpartikeln auftreten. In diesem Fall entstehen an der Partikeloberfläche hohe Konzentrationsgradienten, da die Lithiumionen nicht schnell genug interkaliert werden können. Lithium-Plating tritt dann infolge von Übersättigung der Partikeloberfläche auf, wobei das Graphitpotential lokal auch unter 0 V gg. Li/Li^+ absinkt.

In Abbildung 5.17 ist jeweils der Beginn der Entladekurve nach verschiedenen 1C-Ladeschritten bei -20°C gezeigt. Die gezeigten Ladezustände beschreiben immer den SOC am Ende des Ladeschritts bzw. vor der Entladung. Dabei ist zu erwähnen, dass der Entladeschritt mit C/20 erfolgt. Mit dieser C-Rate kann das Stripping-Plateau gut aufgelöst werden. Bei zu hohen C-Raten wird das Stripping-Plateau aufgrund der Überspannung überlagert. Es wird also durch den Spannungsabfall (Polarisation) überdeckt und kann daher nicht mehr erfasst bzw. aufgelöst werden.

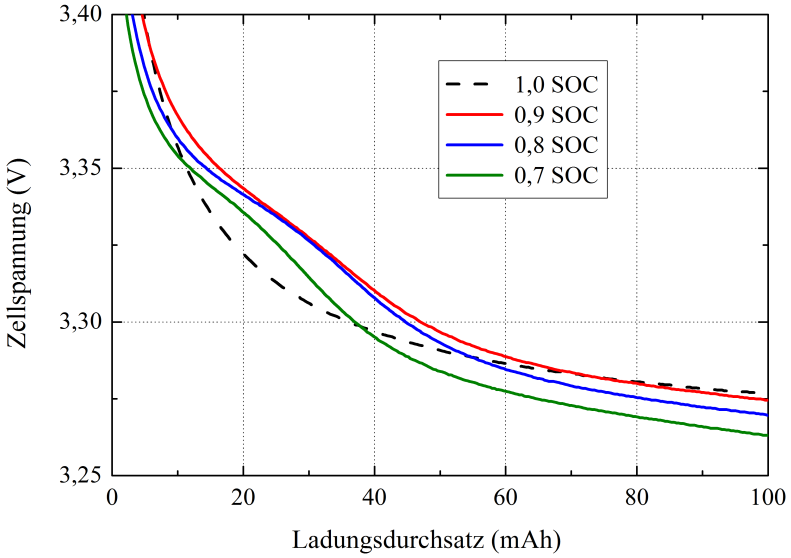

Abbildung 5.17: Entladeprofile (C/20) nach Ladung auf verschiedene Ladezustände mit 1C bei -20°C.

In obiger Abbildung ist zu erkennen, dass das Stripping-Plateau in den Entladekurven ausgehend von den Ladezuständen 0,7-0,9 SOC auftritt. Nach der Vollladung (1,0 SOC) ist jedoch kein Stripping-Plateau erkennbar. Die Gründe für dieses SOC-abhängige Verhalten werden noch im Detail geklärt (s. 5.2.4.2). Grundsätzlich ist zu erwähnen, dass Lithium-Stripping und die Deinterkalation von Lithiumionen bei hohen Entladespannungen Konkurrenzreaktionen darstellen. Wie bereits diskutiert (s. 2.6.4), liegt das Potential des Stripping-Prozesses aber ca. 100 mV unterhalb der ersten Deinterkalationsstufe von Graphit [74, 102]. Daher ist die Oxidation von metallischem Lithium gegenüber der Deinterkalation von Lithiumionen aus den Graphitpartikeln bevorzugt. Dabei muss beachtet werden, dass bis zum Ende des Stripping-Plateaus ein Mischpotential zwischen interkaliertem (in Graphit) und metallischem Lithium an der negativen Elektrode vorliegt. In diesem Bereich kann also, zusätzlich zum Lithium-Stripping, auch Deinterkalation auftreten. Die Lithiumoxidation besitzt bei diesen Bedingungen aber eine höhere Austauschstromdichte als die Deinterkalation von Lithiumionen aus Graphit. Analog zum Ladevorgang (Interkalation/Plating), liefert die Deinterkalation also nur dann einen signifikanten Beitrag, wenn der (geforderte) Entladestrom nicht allein durch das Lithium-Stripping aufgebracht werden kann. Bei der gewählten C-Rate von C/20 (Pseudo-OCV Bedingungen) ist aber davon auszugehen, dass die Lithiumoxidation den gesamten Entladestrom liefern kann und somit die Deinterkalation vernachlässigbar ist. Nach abgeschlossenem Lithium-Stripping, bzw. nach dem Stripping-Plateau, geht das Mischpotential in das Potentialverhalten der reinen Graphitelektrode beim Entladen (Deinterkalation) über.
Der eindeutige Beweis dafür, dass während des Stripping-Prozesses (Entladung) keine Deinterkalation auftritt, konnte mittels Neutronenbeugung an einer kommerziellen Zelle erbracht werden [101]. Diese Messungen zeigen genauer, dass sich im Bereich des Stripping-Plateaus der Interkalationsgrad der Graphitelektrode nicht verändert. Erst wenn das reversibel abgeschiedene Lithium vollständig oxidiert ist, also direkt nach dem Stripping-Plateau, beginnt die Deinterkalation der Graphitelektrode. Lithium-Stripping erfolgt somit vor der Deinterkalation und liefert im entsprechenden Spannungsbereich den gesamten Entladestrom. Folglich entspricht die Breite des Stripping-Plateaus der während der Lithiumoxidation umgesetzten Ladungsmenge.
Messungen an Zellen mit Referenzelektrode zeigen [74], dass das Stripping-Plateau nur auftritt, wenn das Graphitpotential weit genug und für längere Zeit unter 0 V gg. Li/Li^+ gelegen hat. Das Auftreten des Stripping-Plateaus bedeutet somit, dass im vorherigen Ladeschritt Lithium-Plating stattgefunden haben muss. Die Änderung der Morphologie während des Plating- bzw. Stripping-Prozesses wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht [159].

Zur Absicherung und Bestätigung der ersten Ergebnisse wurde eine Zellöffnung nach einer bestimmten Anzahl an Lade-/Entladezyklen bei tiefen Temperaturen (mit auftretendem Stripping-Plateau) durchgeführt. Ziel war es dabei, Lithium-Plating direkt anhand der Abscheidung von metallischem Lithium auf der Graphitelektrode nachzuweisen. Das entsprechende Bild der Graphitelektrode nach der Zellöffnung in einer Glovebox ist in Abbildung 5.18 gezeigt. Die Elektrodenoberfläche ist scheinbar vollständig mit metallischem Lithium überzogen, welches eine silbergraue Farbe aufweist. Dabei ist die dunkelgraue Farbe der Graphitoberfläche nur noch im elektrochemisch inaktiven Bereich der Elektrodenkontakte an den Rändern erkennbar. Die Ab-

scheidung erfolgt flächig und die Lithiumschicht ist sehr homogen. Der Gegensatz dazu wären einzelne Inseln von metallischem Lithium. Außerdem gibt es keinerlei Anzeichen für Lithiumdendriten. Der eher rudimentäre Lithiumnachweis über Wasserkontakt zeigt nur eine geringfügige H_2-Entwicklung (s. 3.3.1). Die Lithiumschicht ist also nicht besonders reaktiv, was die Beobachtung der dichten Struktur (bzw. geringe aktive Oberfläche) bestätigt. Eine weitere Erklärung ist die Passivierung der Lithiumschicht durch Bildung von Oberflächenfilmen.
Die Ergebnisse dieser ersten Zellöffnung sprechen also für die Anwendbarkeit der Detektionsmethode anhand des Stripping-Plateaus. Weitere Resultate von Zellöffnungen nach langfristigem Lithium-Plating werden in Abschnitt 5.3 besprochen.

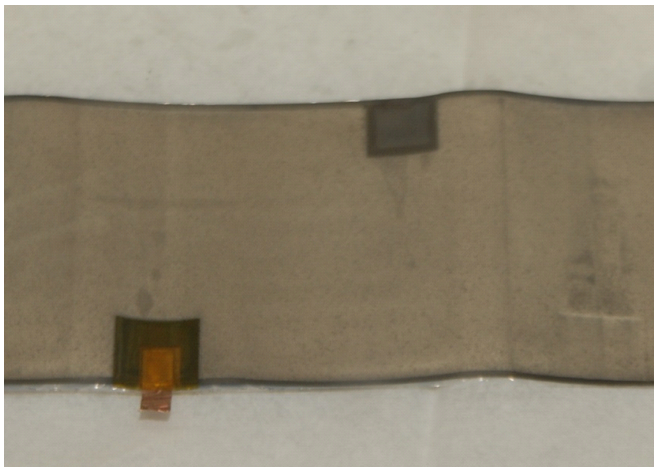

Abbildung 5.18: Bild einer gealterten Graphitelektrode mit Lithium-Plating nach der Zellöffnung unter Argonatmosphäre.

5.2.2 Quantifizierung von Lithium-Stripping

Der neue Ansatz dieser Arbeit ist die Quantifizierung des Stripping-Plateaus bzw. der entsprechenden Ladungsmenge, um wichtige Informationen über das vorangegangene Lithium-Plating zu erhalten. Dazu werden zunächst die Entladekurven (Abb. 5.17) mittels der differentiellen Methoden DV/DC genauer analysiert. Hier soll nochmals erwähnt werden, dass die positive LFP-Elektrode als Quasi-Referenzelektrode fungiert und damit deren DV- bzw. DC-Beiträge als vernachlässigbar angenommen werden.
In Abbildung 5.19 sind die DV-Kurven der Entladeprofile aus Abb. 5.17 dargestellt. Die auftretenden lokalen Maxima (geringe negative Steigung der Spannungskurve) beruhen auf den Stripping-Plateaus in den Entladekurven. Diese Darstellung erleichtert das Verständnis und die Interpretation der einfachen Spannungsprofile.
Alle Stripping-Plateaus sind eindeutig anhand des entsprechenden (lokalen) DV-Maximums identifizierbar. Somit können auch schwach ausgeprägte Plateaus aufgelöst werden, welche im Spannungsprofil möglicherweise nicht klar erkennbar sind. Nach der Ladung bis 1,0 SOC konnte kein Stripping-Plateau beobachtet werden, folglich tritt auch kein lokales DV-Maximum auf.

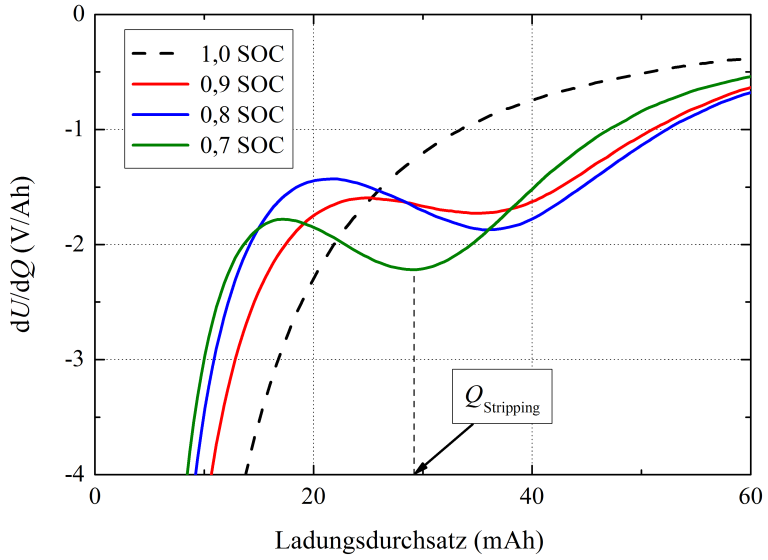

Abbildung 5.19: DVA der Entladekurven aus Abbildung 5.17.

Die Position des folgenden lokalen DV-Minimums (Stripping-Peak) entspricht der Ladungsmenge, welche bei der Stripping-Reaktion (Oxidation von metall. Lithium: $Li \rightarrow Li^+ + e^-$) umgesetzt wird. Diese Ladungsmenge wird im Folgenden mit $Q_{Stripping}$ bezeichnet, wie in obiger Abbildung bereits angedeutet. Minimale Beiträge durch Deinterkalation von Lithiumionen können jedoch nicht komplett ausgeschlossen werden. Die bestimmten Werte für $Q_{Stripping}$ sind daher als Obergrenze anzusehen. Dass die Peakposition direkt die Ladungsmenge wiedergibt ist ein Sonderfall, da das Stripping-Plateau das erste Phasengleichgewicht (Mischpotential: metallisches Lithium / interkalierte Lithiumionen) während der Entladung darstellt. Folglich ist das zugehörige DV-Minimum das erste im DV-Plot und damit entspricht dessen Position dem Abstand zum Startpunkt, bzw. der bis dahin umgesetzten Ladungsmenge. Dies ist aber nur für Randpeaks der Fall. Dabei muss beachtet werden, dass das oben erwähnte Phasengleichgewicht durch das lokale Maximum vor dem eigentlichen Stripping-Peak angezeigt wird (Spannungsplateau). Der Stripping-Peak befindet sich genau an der Stelle, wo sich die Graphitelektrode wieder einphasig verhält. Das Lithium-Stripping ist somit an diesem Punkt abgeschlossen und anschließend setzt die eigentliche Deinterkalation ein. Es wird daher angenommen, dass zuvor (bei höheren Zellspannungen) nur das metallische Lithium elektrochemisch aktiv ist. Das Ende der Stripping-Reaktion beim DV-Minimum bedeutet aber nicht, dass das gesamte abgeschiedenen Lithium wieder oxidiert wurde. Dies wird in 5.2.3 genauer diskutiert.
Die oxidierte Ladungsmenge $Q_{Stripping}$ kann mittels DV relativ einfach und schnell bestimmt werden (Quantifizierung von Lithium-Stripping). Dies ist ein großer Vorteil der DV gegenüber der DC in diesem Zusammenhang.

Abbildung 5.20 zeigt die entsprechenden DC-Kurven der Entladeprofile aus Abb. 5.17. Das Stripping-Plateau ist hier als lokales DC-Minimum (DC-Peak) bei allen untersuchten Ladezuständen, außer 1,0 SOC, erkennbar. Dabei entspricht die Position des Minimums der Potential- bzw. Spannungslage des Stripping-Plateaus. Dieser Spannungswert wird $U_{Stripping}$ genannt und ist ebenfalls vom zuvor erreichten Ladezustand abhängig.

Dabei muss beachtet werden, dass $U_{\text{Stripping}}$ den Potentialunterschied zwischen der positiven Elektrode und dem Mischpotential der negativen Elektrode darstellt.

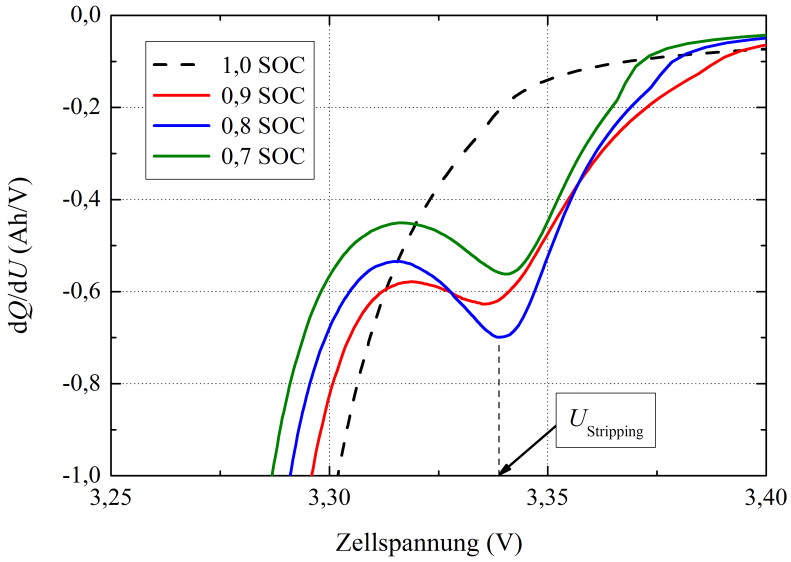

Abbildung 5.20: DCA der Entladekurven aus Abbildung 5.17.

Auch $Q_{\text{Stripping}}$ kann über die DC bestimmt werden, wobei die Fläche unter dem entsprechenden DC-Peak aber integriert werden muss. Dies ist unpraktikabel und auch ungenauer als die Bestimmung der Stripping-Ladungsmenge anhand der Position des DV-Peaks. Dafür können mittels DC auch sehr kleine Stripping-Plateaus aufgelöst werden, wobei die DC-Peaks stärker ausgeprägt sind als die entsprechenden DV-Peaks. Dies ist ein wichtiger Vorteil der DC im Vergleich zur DV.
Der Bezug zur Plating-Ladungsmenge Q_{Plating} ist dadurch gegeben, dass $Q_{\text{Stripping}}$ den entsprechenden Mindestwert darstellt:

$$Q_{\text{Plating}} \geq Q_{\text{Stripping}} \tag{5.1}$$

Dies ist offensichtlich, da das gesamte oxidierte Lithium im vorherigen Ladeschritt abgeschieden worden sein muss. Somit ist anhand der Quantifizierung des Stripping-Plateaus eine Abschätzung der Größenordnung der Plating-Ladungsmenge möglich. Der entscheidende Nachteil ist jedoch, dass kein elektrisch isoliertes und damit elektrochemisch inaktives Lithium nachweisbar ist. Im Folgenden wird gezeigt, wie dennoch die Masse des abgeschiedenen Lithiums bestimmt werden kann.

5.2.3 Zusammenhang zwischen Lithium-Plating und Stripping

Wie bereits angedeutet, gibt es zwei Arten von metallischem Lithium. Die Unterscheidung ist aber erst nach dem Entladeschritt möglich. Zum besseren Verständnis wird der Zusammenhang zwischen Lithium-Plating und dem anschließenden Stripping genauer diskutiert.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die Masse des oxidierten Lithiums mittels DVA bestimmt oder zumindest abgeschätzt werden kann. Jedoch ist zunächst nicht bekannt, welcher Anteil des metallischen Lithiums während der Entladung oxidiert wurde. Dies ist von der Reversibilität des Plating-Prozesses abhängig. Zur Bestimmung der Reversibilität muss zwischen reversibel und irreversibel abgeschiedenem Lithium unterschieden werden. Dabei liegt der Unterschied im elektrischen Kontakt des metallischen Lithiums zur Graphitelektrode. Reversibles Plating beschreibt abgeschiedenes Lithium, welches einen stabilen und beständigen (elektrischen) Kontakt mit der Graphitelektrode (bzw. Graphitpartikel) besitzt. Daher kann angenommen werden, dass dieses Lithium während des Entladeschritts vollständig oxidiert wird. Die zugehörige Ladungsmenge $Q_{\mathrm{Rev.Plating}}$ entspricht dann der des Stripping-Plateaus:

$$Q_{\mathrm{Stripping}} = Q_{\mathrm{Rev.Plating}} \tag{5.2}$$

Dieser reversible Anteil verursacht für sich allein gesehen keinen Kapazitätsverlust, da dieses Lithium wieder oxidiert und damit dem Reservoir zyklisierbarer Lithiumionen zugeführt werden kann. Die Abscheidung von reversibel abgeschiedenem Lithium ist somit nur eine andere Form der Ladungsspeicherung in der Graphitelektrode.
Im Gegensatz dazu besitzt irreversibel abgeschiedenes Lithium nur fragilen elektrischen Kontakt mit der Graphitelektrode. Dieses Lithium kann während des Strippings den elektrischen Kontakt zur negativen Elektrode verlieren und damit elektrisch isoliert werden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von „totem“ Lithium, welches zwar nicht mehr elektrochemisch aktiv ist, aber immer noch chemische Aktivität besitzt. Dies birgt ein gewisses Gefahrenpotential, da derartiges Lithium den Separator durchstoßen und mit dem Elektrolyt weiterreagieren kann. Der Großteil des Kapazitätsverlustes durch Lithium-Plating ist also auf dessen irreversiblen Anteil zurückzuführen. Hinzu kommen Lithiumverluste durch die Bildung von Oberflächenfilmen (bzw. SEI) auf dem metallischen Lithium bei Elektrolytkontakt [156]. Das normale SEI-Wachstum auf Graphit (s. 2.3.2) kann aber bei tiefen Temperaturen aufgrund der Arrhenius-Gleichung (Gl. 2.13) vernachlässigt werden [160].
Es wird angenommen, dass die Abscheidung von metallischem Lithium zuerst direkt auf der Elektroden- bzw. Partikeloberfläche erfolgt [77]. Nur hier ist zu Beginn des Plating-Prozesses ein ausreichender elektrischer Kontakt für die Abscheidung von metallichem Lithium gegeben. Die Abscheidung auf der elektrisch isolierenden SEI ist nicht möglich. Jedoch besitzt auch die SEI eine geringe elektrische Leitfähigkeit, welche auf den elektrischleitenden Eigenschaften von Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) in der inneren anorganischen Schicht der SEI beruht [40, 161]. Außerdem besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit für das Tunneln von Elektronen durch die SEI [40], wobei dies auf geringe Distanzen (ca. 2 nm) beschränkt ist [162].
Das metallische Lithium wächst während des Plating-Prozesses durch die SEI und kommt dadurch in Kontakt mit dem Elektrolyt [163]. Die entsprechenden Kapazitätsverluste durch die Bildung von Oberflächenfilmen können aber nicht vom irreversiblen Plating unterschieden bzw. getrennt werden. Zudem fördern diese Oberflächenfilme die elektrische Isolation von abgeschiedenem Lithium [75]. Folglich beinhaltet die Ladungsmenge des irreversiblen Platings $Q_{\mathrm{Irrev.Plating}}$ auch den Kapazitätsverlust durch die gebildeten Oberflächenfilme.

Der Kapazitätsverlust während eines Lade-/Entladezyklus entspricht dabei dem Unterschied des Ladungsdurchsatzes zwischen Ladung Q_{Laden} und Entladung Q_{Entladen}:

$$Q_{\text{Irrev.Plating}} = Q_{\text{Laden}} - Q_{\text{Entladen}} \tag{5.3}$$

Die gesamte Ladungsmenge des Lithium-Platings entspricht dann der Summe aus reversiblem und irreversiblem Anteil:

$$Q_{\text{Plating}} = Q_{\text{Rev.Plating}} + Q_{\text{Irrev.Plating}} \tag{5.4}$$

Alle Beiträge zum Lithium-Plating sind mit der beschriebenen Methode zugänglich. Für die Reversibilität R des Plating-Prozesses gilt:

$$R = \frac{Q_{\text{Rev.Plating}}}{Q_{\text{Plating}}} \tag{5.5}$$

Die Plating-Ladungsmenge kann anschließend in die entsprechende Lithiummasse m_{Li} umgerechnet werden. Da Lithium-Plating ein Ein-Elektronen-Prozess ist, gilt für die entsprechende Stoffmenge des abgeschiedenen Lithiums n_{Li}:

$$n_{\text{Li}} = \frac{Q_{\text{Plating}}}{F} \tag{5.6}$$

Daraus ergibt sich die Masse des abgeschiedenen Lithiums:

$$m_{\text{Li}} = n_{\text{Li}} \cdot M_{\text{Li}} \tag{5.7}$$

Die molare Masse von Lithium M_{Li} beträgt 6,94 g/mol.

5.2.4 Plating-Verhalten in Abhängigkeit von Betriebsbedingungen

Dieser Unterabschnitt behandelt den Einfluss der Betriebsbedingungen (Temperatur, SOC, Ladestrom) auf das Plating-Verhalten. Im Folgenden wird dies anhand der Masse des abgeschiedenen Lithiums bei den verschiedenen Bedingungen analysiert.
Die genaue Untersuchung der SOC-Abhängigkeit des reversiblen und irreversiblen Platings (s. 5.2.4.1) führt zu einem einfachen schematischen Modell des kombinierten Plating-Stripping-Prozesses (s. 5.2.4.2). Der Vergleich der unterschiedlichen Betriebsbedingungen erfolgt über die Wachstumsrate der Lithiummasse und den SOC-Startpunkt, bei welchem Lithium-Plating zum ersten Mal auftritt (s. 5.2.4.3). Die erhaltenen Ergebnisse ermöglichen die Bestimmung der Reversibilität des Plating-Prozesses und der entsprechenden Coulomb-Effizienz (s. 5.2.4.4).

5.2.4.1 Reversibles und irreversibles Plating

In Abbildung 5.21 ist die Dauer der CV-Ladephase in Abhängigkeit von Temperatur und SOC-Endpunkt gezeigt, wobei eine CC-Ladephase mit 1C vorangeht. Bei konstanter Temperatur wird die CV-Phase mit zunehmendem SOC immer länger. Dies beruht auf der zeitlichen Abnahme des Ladestroms während der CV-Phase aufgrund von Relaxationsprozessen (s. Abb. 5.26). Um

die aufeinanderfolgenden SOC-Niveaus zu erreichen, muss die CV-Phase somit annähernd exponentiell zunehmen. Mit abnehmender Temperatur wird die CV-Phase immer länger, was auf die anwachsende Spannungspolarisation zurückzuführen ist.

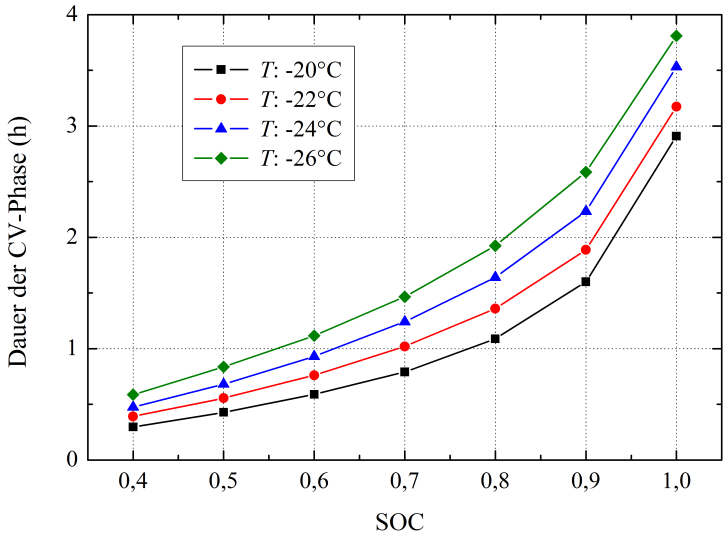

Abbildung 5.21: SOC-Abhängigkeit der CV-Ladephase bei den untersuchten Temperaturen.

Temperatur- und SOC-Abhängigkeit der CV-Ladephase sind für die folgende Diskussion des reversiblen und irreversiblen Platings wichtig. Dabei muss beachtet werden, dass der Ladestrom in der CV-Phase mit steigendem SOC annähernd linear abnimmt. Dieses Relaxationsverhalten ist in Abbildung 5.22 für die Vollladung mit 1C bei -20°C dargestellt. In der kurzen CC-Phase ist der Ladestrom konstant, wobei nur ein Ladezustand von 0,1 SOC erreicht wird. Die restlichen 90% der Ladekapazität werden in der CV-Ladephase eingebracht. Das Verhältnis zwischen CV- und CC-Ladephase liegt in diesem Fall also bei 9:1. Mit zunehmendem Ladestrom und abnehmender Temperatur wird dieses Verhältnis immer größer.

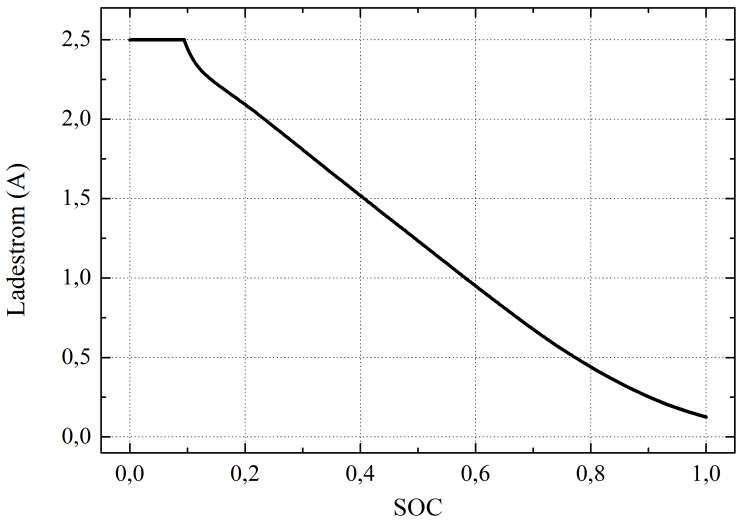

Abbildung 5.22: Relaxationsverhalten bzw. SOC-Abhängigkeit des Ladestroms während der CV-Phase bei Vollladung mit 1C bei -20°C.

Abbildung 5.23 zeigt die Masse des reversibel abgeschiedenen Lithiums $m_{\mathrm{Rev.Li}}$ in Abhängigkeit von Temperatur und SOC. Die Lithiummasse wird jeweils anhand der Stripping-Ladungsmenge berechnet (Gl. 5.2).

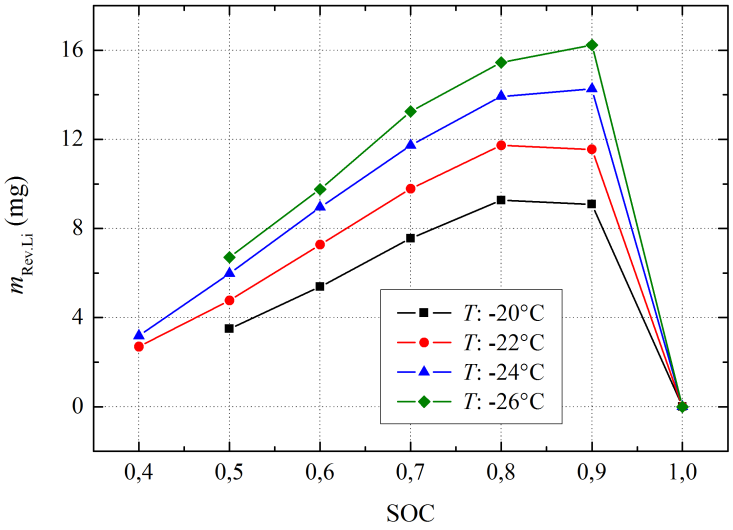

Abbildung 5.23: Temperatur- und SOC-Abhängigkeit der Masse des reversibel abgeschiedenen Lithiums (Ladestrom: 1C).

Dabei ist zu erkennen, dass das reversible Plating mit steigendem SOC zunimmt und ein Maximum bei hohem Ladezustand erreicht. Das Maximum liegt für alle Ladetemperaturen bei 0,8-0,9 SOC. Nach der Vollladung (1,0 SOC) kann jedoch kein reversibles Plating detektiert werden. Dies entspricht der Beobachtung aus Abb. 5.17, wo nach der Ladung auf 1,0 SOC kein Stripping-Plateau mehr zu erkennen ist. Es muss aber angenommen werden, dass die Masse an metallischem Lithium über den gesamten SOC-Bereich zunimmt. Dieses Verhalten beruht auf zwei gegensätzlichen Effekten, welche beim Laden zu hohen Ladezuständen auftreten. Einerseits bedeuten hohe Ladezustände lange Ladephasen, wodurch viel Lithium in die Graphitelektrode eingebracht wird und damit die Pufferwirkung gegen Lithium-Plating immer weiter abnimmt. Damit ist die beobachtete Zunahme des reversiblen Platings mit dem SOC zu erklären. Wie bereits in 2.6.3 diskutiert, kann reversibel abgeschiedenes Lithium nach einer gewissen Zeitdauer wieder in die Graphitelektrode interkalieren [75, 95, 145, 163]. Dies ist möglich, da das Graphitpotential während der CV-Phase über 0 V gg. $\mathrm{Li/Li^+}$ relaxieren kann [74] und damit kein Lithium-Plating mehr auftritt. Diese chemische Lithiuminterkalation wirkt sich vor allem bei langen CV-Ladephasen bzw. hohen Ladezuständen aus. Während der langen CV-Phase für die Vollladung wird das reversibel abgeschiedene Lithium chemisch interkaliert und es kann folglich kein Stripping-Plateau beobachtet werden. Dabei ist jedoch die begrenzte Sensitivität dieser Methode zu berücksichtigen. Die Detektion relativ geringer Mengen an reversiblem Lithium bzw. schwach ausgeprägten Stripping-Plateaus ist nicht möglich. Hierauf wird später noch genauer eingegangen (s. 5.2.4.3). Die besprochenen gegenläufigen Effekte der Vollladung bei tiefen Temperaturen führen daher zum Maximum des reversiblen Platings bei 0,8-0,9 SOC.
Die Temperaturabhängigkeit des reversiblen Platings bei konstantem Ladezustand ist dagegen einfacher verständlich. Aufgrund der stärkeren Polarisation der Graphitelektrode bei tiefen Temperaturen (kinetischer Effekt), liegt das Graphitpotential längerfristig unter 0 V gg. $\mathrm{Li/Li^+}$. Die

Masse des reversibel abgeschiedenen Lithiums nimmt daher mit sinkender Temperatur zu. Da das reversible Lithium entweder bei der Entladung oxidiert wird oder während der CV-Ladephase in die Graphitelektrode interkaliert, führt diese Art von Plating zu keinen Kapazitätsverlusten.

Die SOC- und Temperaturabhängigkeit des irreversiblen Platings ist in Abbildung 5.24 anhand der entsprechenden Lithiummasse $m_{\mathrm{Irrev.Li}}$ gezeigt. Diese wird aus dem Kapazitätsverlust pro Lade-/Entladezyklus $Q_{\mathrm{Irrev.Plating}}$ bestimmt (Gl. 5.3). Im Unterschied zum reversiblen Anteil, ist hier nur eine geringfügige Zunahme bei niedrigen bzw. mittleren Ladezuständen erkennbar. In diesem SOC-Bereich zeigt sich also ein nahezu konstantes Verhalten. Es wird jedoch erwartet, dass die irreversiblen Verluste bei niedrigen Ladezuständen verschwinden. Die Ursache hierfür sind vermutlich zusätzliche Kapazitätsverluste durch Nebenreaktionen, welche SOC-unabhängig sind. Dabei sind die zugrundeliegenden Prozesse jedoch nicht bekannt. Es kann lediglich vermutet werden, dass diese mit Lithium-Plating zusammenhängen. Hier ist zu erwähnen, dass unterhalb von 0,4 SOC kein reversibles und irreversibles Plating detektiert werden konnte. Die abgeschiedenen Lithiummengen sind zu gering, um mit dieser Methode nachgewiesen zu werden [98].
Bei hohen Ladezuständen wird dagegen ein starke Zunahme des irreversiblen Platings beobachtet. Dies ist auf die Bildung von Oberflächenfilmen auf dem Teil des metallischen Lithiums zurückzuführen, welcher durch die SEI gewachsen ist und sich damit in Kontakt mit dem Elektrolyt befindet [164]. Ein weiterer Grund ist die chemische Interkalation von metallischem Lithium [101], wodurch die Struktur des abgeschiedenen Lithiums verändert wird. Die daraus resultierenden porösen Lithiumstrukturen können während des Stripping-Prozesses relativ leicht den elektrischen Kontakt zur Graphitelektrode verlieren (s. 5.2.4.2).

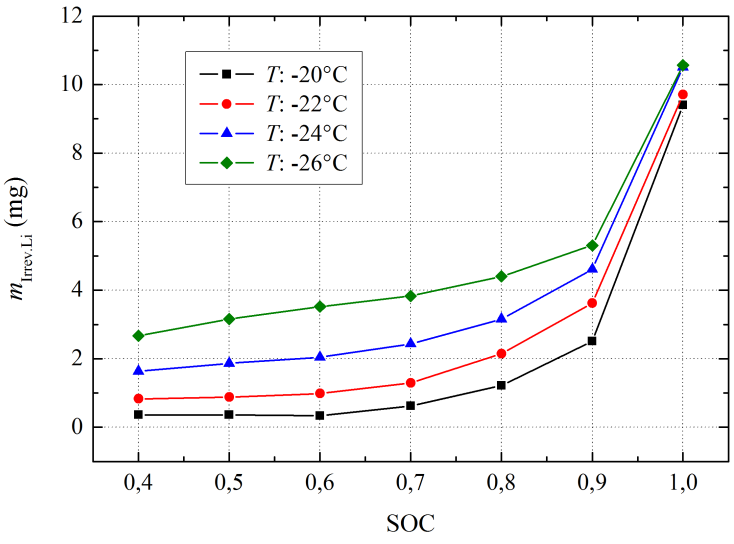

Abbildung 5.24: Temperatur- und SOC-Abhängigkeit der Masse des irreversibel abgeschiedenen Lithiums (Ladestrom: 1C).

Irreversibles Plating nimmt bei konstantem SOC mit sinkender Temperatur zu. Dieses Verhalten entspricht dem des reversiblen Platings. Temperaturerniedrigung verstärkt Lithium-Plating, wodurch auch mehr metallisches Lithium von der negativen Elektrode isoliert wird.

5.2.4.2 Modell des Plating-Stripping-Prozesses

Reversibles und irreversibles Plating können erst nach dem Entladeschritt (mit Stripping-Plateau) unterschieden werden. Vor dem Auftreten des Stripping-Plateaus besitzt das abgeschiedene Lithium elektrischen Kontakt zur Graphitelektrode. Der eigentliche Kapazitätsverlust erfolgt erst während des Lithium-Strippings, wobei Teile des metallischen Lithiums von der Elektrode isoliert werden.
Anhand der bisherigen Ergebnisse zu den kurzfristigen Effekten von Lithium-Plating kann ein vereinfachtes Modell erstellt werden, welches in Abbildung 5.25 dargestellt ist. Mit diesem schematischen Modell ist insbesondere die SOC-Abhängigkeit des Plating-Verhaltens erklärbar.

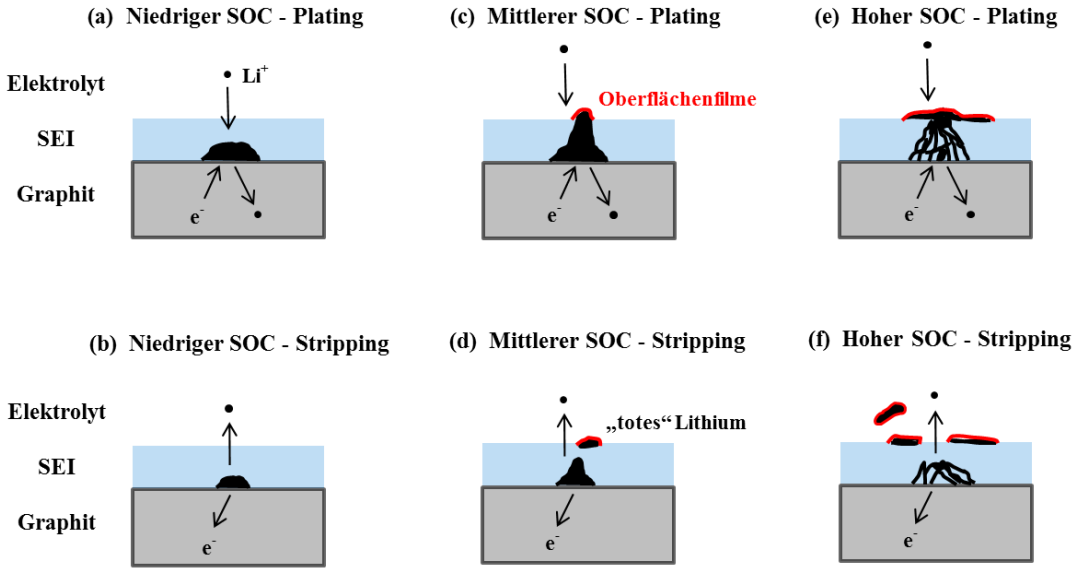

Abbildung 5.25: Vereinfachtes Modell des Plating-Stripping-Prozesses bei verschiedenen Ladezuständen: (a) Plating und (b) Stripping bei niedrigem SOC; (c) Plating und (d) Stripping bei mittlerem SOC; (e) Plating und (f) Stripping bei hohem SOC.

Dabei sind die Größenverhältnisse, aus Gründen der Übersichtlichkeit, übertrieben dargestellt. Die gezeigte „Graphitelektrode“ ist immer als Ausschnitt der Oberfläche eines Graphitpartikels zu verstehen. Zudem müssen einige Details vernachlässigt bzw. Annahmen getroffen werden. Zuerst werden die mikrostrukturellen Eigenschaften von SEI und Graphitelektrode nicht berücksichtigt und es wird nur ein einzelner Lithiumdendrit betrachtet. Außerdem wird die SEI näherungsweise als stabile und starre Schicht angenommen [165]. Trotz dieser Vereinfachungen lässt sich mit dem Modell der Plating-Stripping-Prozess, bzw. dessen Abhängigkeit vom erreichten Ladezustand, qualitativ erklären.
Zum besseren Verständnis des Modells für das untersuchte Tieftemperatur-Plating ist die zeitliche Relaxation des Ladestroms während der CV-Phase in Abbildung 5.26 gezeigt. Der Ladestrom zeigt dabei eine annähernd exponentielle Abnahme, was beim Auftreten von Lithium-Plating in der CV-Phase berücksichtigt werden muss.

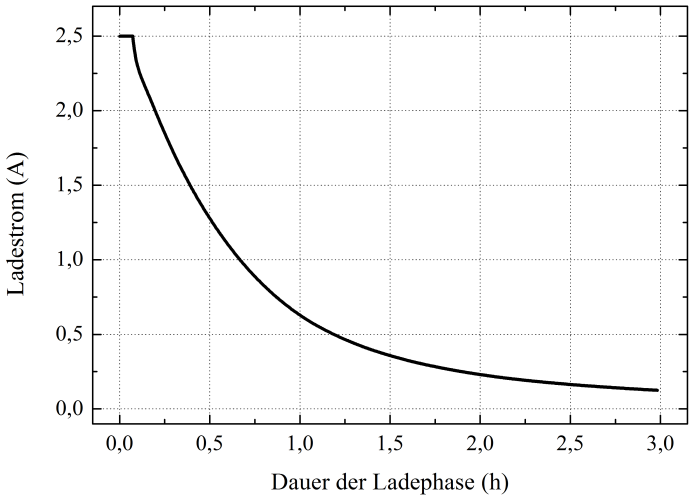

Abbildung 5.26: Zeitliche Relaxation des Ladestroms während der CV-Phase bei -20°C.

Bei niedrigen Ladezuständen, bzw. zu Beginn des Plating-Prozesses während des CC-Ladens [74], ist die Abscheidungsstruktur relativ dicht und der elektrische Kontakt zwischen dem metallischen Lithium und der Graphitelektrode ist stabil (Abb. 5.25a). Die dichte und flächige Struktur (s. Abb. 5.18) ist typisch für Plating bei tiefen Temperaturen, worauf später (Abschnitt 5.3) noch genauer eingegangen wird. Die Abbildungen 5.22 und 5.26 zeigen, dass der Ladestrom bei niedrigen Ladezuständen noch relativ hoch ist. Dies führt zu starkem Lithium-Plating innerhalb kurzer Zeit, wodurch eine stabile und dichte Abscheidungsstruktur entsteht. Für dendritisches Wachstum ist bekannt, dass hohe Ladeströme zur Bildung relativ dicker Lithiumdendriten mit begrenzter Höhe führen [166]. Außerdem zeigt die chemische Interkalation bei niedrigen Ladezuständen noch keinen merklichen Einfluss. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Graphitpotential während der kurzen CV-Phasen noch nicht oder nicht weit genug über 0 V gg. Li/Li^+ relaxiert ist. Aufgrund des stabilen elektrischen Kontakts zur Elektrode wird in diesem SOC-Bereich der Großteil des abgeschiedenen Lithiums während der Entladung oxidiert (Abb. 5.25b). Die irreversiblen Lithiumverluste sind daher gering.
Bei mittleren Ladezuständen dauert das Lithium-Plating länger an und das abgeschiedene Lithiummetall kann durch die SEI wachsen und damit in Kontakt mit dem Elektrolyt kommen (Abb. 5.25c). Die gebildeten Oberflächenfilme bewirken zusätzliche Kapazitätsverluste, welche zum Anstieg des irreversiblen Platings führen. Während des Strippings kann es außerdem zur Isolation von metallischem Lithium kommen (Abb. 5.25d). Dies wird durch die gebildeten Oberflächenfilme sogar noch verstärkt.
Die chemische Interkalation von metallischem Lithium wird erst bei hohen Ladezsutänden, aufgrund der langen CV-Phasen, signifikant (Abb. 5.25e). Ab einem bestimmten Punkt übersteigt die Interkalationsrate die Geschwindigkeit des Lithium-Platings. Durch den geringen Ladestrom ist der Plating-Prozess in diesem SOC-Bereich stark verlangsamt. Hinzu kommt die fortgeschrittene Relaxation des Graphitpotentials in positive Richtung, wodurch die Lithiumabscheidung weiter abgeschwächt wird. Dies führt letztlich zu einer porösen Struktur der Lithiumschicht nahe der Elektrodenoberfläche, da viel mehr Lithium aus der metallischen Lithiumschicht chemisch interkaliert als aus dem Elektrolyt abgeschieden wird. Der geringe Ladestrom bei hohen Ladezu-

ständen führt dazu, dass das Lithium weiter verteilt auf der SEI abgeschieden wird [163]. Zudem verläuft der Plating-Prozess bei diesen Ladeströmen relativ langsam, wodurch feine und fragile Lithiumstrukturen gebildet werden. Diese sind besonders anfällig für elektrischen Kontaktverlust bzw. Isolation von der Graphitelektrode [166]. Die Morphologie dieses Lithiums wird auch als moosartig bezeichnet [77, 81, 115]. Derartiges „Lithiummoos“ entspricht den hier beschriebenen porösen und fragilen Lithiumstrukturen. Diese besitzen eine große aktive Oberfläche, wodurch die Bildung von Oberflächenfilmen stark zunimmt. Der elektrische Kontakt innerhalb des porösen Lithiums ist zudem sehr schwach. Damit kann die Isolation von metallischem Lithium (irreversibles Plating) wie folgt erklärt werden. Die porösen Lithiumstrukturen nahe der Partikeloberfläche werden während des Entladeschritts zuerst oxidiert bzw. aufgelöst (Abb. 5.25f). Daher kommt es zur elektrischen Isolation von weiter entfernten Bereichen in der Lithiumstruktur, wodurch „totes“ Lithium entsteht [164]. Dies führt zu einer starken Zunahme des irreversiblen Platings bei hohen Ladezuständen (s. Abb. 5.24). Ein alternativer Erklärungsansatz basiert auf der Bildung von Oberflächen (nach Elektrolytkontakt) als Hauptursache für die elektrische Isolation von metallischem Lithium. Hierbei wird angenommen, dass der Platzbedarf der Oberflächenfilme die Lithiumstrukturen zusätzlich aufweitet und dadurch metallisches Lithium isoliert werden kann. Anhand der Spannungslage des Stripping-Plateaus (Abb. 5.20) können weitere Informationen über die Lithiumoxidation erhalten werden. Dazu ist in Abbildung 5.27 die SOC- und Temperaturabhängigkeit der Stripping-Spannung $U_{\mathrm{Stripping}}$ gezeigt. Dieser Spannungswert beschreibt aber nur die Differenz zwischen den Elektrodenpotentialen beim Stripping-Plateau. Es kann jedoch angenommen werden, dass der Einfluss der LFP-Elektrode vernachlässigbar ist. Mit abnehmender Temperatur wird das Stripping-Plateau zu niedrigeren Spannungen verschoben (bei konstantem SOC). Dies ist auf die verschlechterte Kinetik bzw. erhöhte Überspannung bei tiefen Temperaturen zurückzuführen. Die Stripping-Spannung weist ein Maximum im mittleren SOC-Bereich auf (bei konstanter Temperatur). Ein höherer Spannungswert bedeutet, dass die Lithiumstrukturen beim entsprechenden SOC relativ leicht oxidiert werden können. Bei mittleren Ladezuständen scheint die Kinetik des Stripping-Prozesses also am besten zu sein.

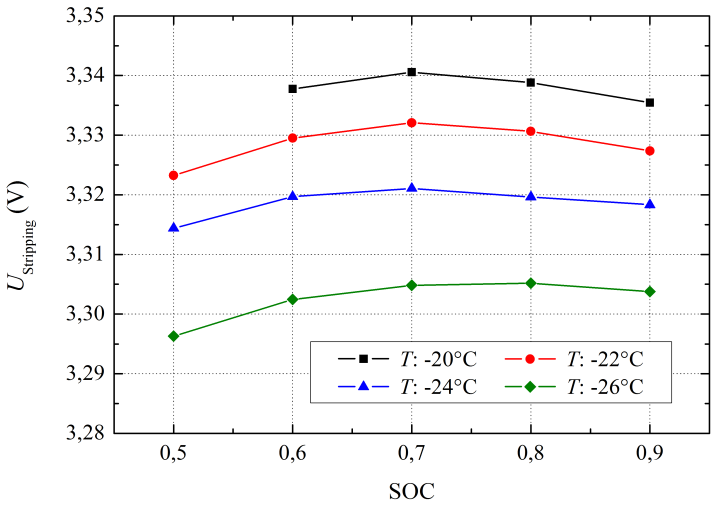

Abbildung 5.27: SOC-Abhängigkeit der Stripping-Spannung bei den untersuchten Temperaturen (Ladestrom: 1C).

5.2.4.3 Wachstumsrate und SOC-Startpunkt

Die gesamte Masse an metallischem Lithium m_{Li} ergibt sich als Summe der einzelnen Beiträge des reversiblen und irreversiblen Platings:

$$m_{\mathrm{Li}} = m_{\mathrm{Rev.Li}} + m_{\mathrm{Irrev.Li}} \tag{5.8}$$

In Abbildung 5.28 ist die SOC-Abhängigkeit der Lithiummasse bei den untersuchten Temperaturen mit den Ladeströmen 1C bzw. C/2 gezeigt.

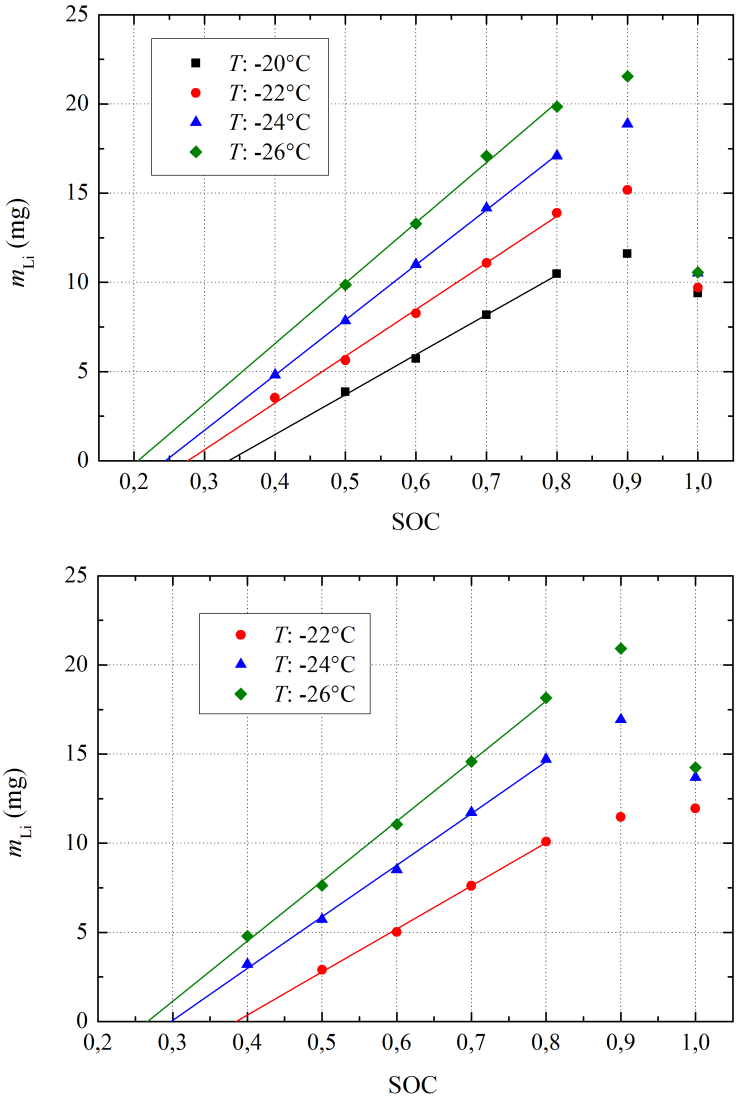

Abbildung 5.28: SOC-Abhängigkeit der gesamten Lithiummasse bei den verschiedenen Temperaturen. Ladestrom: 1C (oben) und C/2 (unten).

Bis zu 0,8 SOC ist bei allen Bedingungen eine lineare Abhängigkeit der Lithiummasse vom Ladezustand erkennbar. Die enstprechenden linearen Fits (Regression) sind in den beiden Abbildungen bereits eingefügt. Dabei können die Steigungen der Regressionskurven als Wachstumsraten der Lithiumabscheidung aufgefasst werden, wobei die SOC-Achse als eine Art Zeitachse (Dauer von CC- und CV-Phase) zu verstehen ist. Eine weitere wichtige Information liefert der Schnitt-

punkt der Regressionskurve mit der SOC-Achse. Der entsprechende SOC-Wert beschreibt den Startpunkt, bei welchem Lithium-Plating beginnt. Dabei muss beachtet werden, dass der SOC-Startpunkt nur anhand der Extrapolation der Messdaten über die Regressionskurven bestimmt werden kann. Hier zeigt sich die eingeschränkte Sensitivität der Methode, da geringe Lithiummengen ($<$ 2 mg) nicht nachweisbar sind. Dies beruht letztlich darauf, dass schwach ausgeprägte Stripping-Plateaus bei niedrigen Ladezuständen ($<$ 0,4 SOC) nicht aufgelöst werden können. Ursache hierfür ist der Spannungsabfall aufgrund des ohmschen Zellwiderstands zu Beginn der Entladung, wodurch kleinere Stripping-Plateaus nicht identifizierbar sind. Die Sensititvität wird mit abnehmender Temperatur verringert, da der Spannungsabfall bei tiefen Temperaturen größer ist. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass Lithium-Plating mit der vorgestellten Methode bei 1C ab -20°C und bei C/2 ab -22°C nachgewiesen werden kann. Aufgrund der größeren Polarisation durch den höheren Ladestrom von 1C kann Lithium-Plating schon bei -20°C detektiert werden. Jedoch tritt Lithium-Plating vermutlich bereits bei höheren Temperaturen auf, die entsprechenden Ladungsmengen liegen aber unter der Sensititvitätsgrenze. Die Methode erlaubt somit nur den Nachweis relativer großer Lithiummengen [98]. Der Bereich der gemessenen Lithiummassen beträgt ca. 3 - 22 mg. Für die Abscheidung dieser Mengen an metallischem Lithium sind bei der untersuchten Zelle extreme Bedingungen nötig, welche aber laut Datenblatt erlaubt sind. Lithium-Plating muss hier also durch Betriebsbedingungen erzwungen werden, welche für den tatsächlichen Zellbetrieb nicht wirklich realistisch sind. Dies zeigt die Qualität der Zelle bzw. deren gute Performance bei tiefen Temperaturen. Mögliche Gründe hierfür sind geringe Partikelgrößen und/oder besondere Elektrolytadditive, wodurch die Strombelastbarkeit der Elektroden verbessert wird. Hier muss auch erwähnt werden, dass hohe Ladeströme zu einer merklichen Erwärmung des Zellinneren führen [147]. Dieser Effekt wirkt der Abscheidung von metallischem Lithium entgegen.

In Tabelle 5.1 sind die Details der linearen Regression für alle Bedingungen (1C; C/2) zusammengefasst: prozentuale Wachstumsrate $\Delta m_{\mathrm{Li}}/\Delta\mathrm{SOC}$ (mg/%), Plating-Startpunkt (SOC) und Bestimmtheitskoeffizient R^2. Dabei wurde 0,9 SOC nicht in die Regression miteinbezogen, da sonst die Güte des Fits merklich abnehmen würde. Dies ist auf das Abflachen des reversiblen Platings bei hohen Ladezuständen (Abb. 5.23) zurückzuführen. Die hohen Werte von R^2 ($>$ 0,996) unterstützen die Annahme eines linearen Verhaltens bis 0,8 SOC.

Die Wachstumsrate beschreibt die Lithiummenge, welche bei prozentualer SOC-Zunahme abgeschieden wird. Aus Tabelle 5.1a (1C) geht hervor, dass die Wachstumsrate mit sinkender Temperatur zunimmt. Durch Temperaturerniedrigung steigt somit nicht nur die abgeschiedene Lithiummenge, sondern auch die relative Wachstumsrate (bezogen auf den Ladezustand). Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Geschwindigkeit der Lithiumabscheidung bei Temperaturabnahme zunimmt. Nach der Arrhenius-Gleichung (Gl. 2.13) verringert sich die Geschwindigkeitskonstante mit abnehmender Temperatur. Wie bereits diskutiert, nimmt dabei aber der Anteil der Plating-Reaktion am Gesamtstrom zu. Dadurch wird mehr Lithium abgeschieden und die relative Wachstumsrate steigt entsprechend an. Hier ist wichtig zu erwähnen, dass die Graphitelektrode bei tiefen Temperaturen eine schlechte Interkalationskinetik aufweist. Diese kinetische Limitierung bewirkt eine starke Polarisation des Elektrodenpotentials, wodurch Lithium-Plating bevorzugt auftritt.

(a)

T (°C)	Δm_{Li} / ΔSOC (mg/%)	Plating-Startpunkt (SOC)	R^2
-20	0,2235	0,334	0,9969
-22	0,2615	0,276	0,9971
-24	0,3087	0,244	0,9998
-26	0,3379	0,205	0,9964

(b)

T (°C)	Δm_{Li} / ΔSOC (mg/%)	Plating-Startpunkt (SOC)	R^2
-22	0,2419	0,385	0,9983
-24	0,29	0,297	0,998
-26	0,3366	0,266	0,9982

Tabelle 5.1: Details der linearen Regression in Abbildung 5.28 bei einem Ladestrom von (a) 1C und (b) C/2.

Der SOC-Startpunkt des Platings verschiebt sich bei Temperaturerniedrigung zu kleineren Ladezuständen, wie auch in Abb. 5.28 zu erkennen ist. Folglich beginnt die Lithiumabscheidung mit abnehmender Temperatur immer früher, bzw. bei geringerem Ladezustand. Durch Abnahme der Temperatur geht das Potential der Graphitelektrode schon bei kleineren Ladeszuständen (bzw. nach kürzerer Zeit) unter 0 V gg. Li/Li^+. Dabei muss beachtet werden, dass auch das Potential der Lithiumabscheidung von der Temperatur abhängt. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Diffusion von Lithiumionen in die Graphitpartikel (Interkalation), welche ebenso mit abnehmender Temperatur langsamer wird (Massentransportlimitierung, s. Abb. 2.9). Dies führt zur Übersättigung der Grenzfläche Partikel/SEI mit Lithiumionen, wodurch Lithium-Plating schon bei kleineren Ladezuständen auftritt.
Zum Vergleich sind in Abb. 5.28 (unten) die Massen des metallischen Lithiums bei einem Ladestrom von C/2 dargestellt. Dabei zeigt sich dieselbe lineare SOC-Abhängigkeit. Jedoch konnte bei -20°C mit C/2 kein Lithium-Plating nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass die abgeschiedene Lithiummenge bei diesen Bedingungen zu gering ist, um mit der verwendeten Methode erfasst zu werden. Wie erwartet, führt der höhere Ladestrom von 1C bei allen Ladezuständen und Temperaturen zu stärkerem Lithium-Plating (ausgenommen 1,0 SOC). Dies beruht auf der größeren Überspannung bzw. Polarisation der Graphitelektrode. Das umgekehrte Verhalten bei Vollladung kann wie folgt erklärt werden. Ein geringerer Ladestrom führt zur Abscheidung feinerer bzw. fragiler Lithiumstrukturen (s. 5.2.4.2). Dadurch steigt der Anteil des irreversiblen Platings bei 1,0 SOC stark an, wobei die chemische Interkalation von metallischem Lithium bei diesem Ladezustand am effektivsten ist.
Die Details der linearen Fits für C/2 sind in Tabelle 5.1b aufgelistet. Aufgrund der diskutierten kinetischen Effekte, sind bei kleinerem Ladestrom auch die entsprechenden Wachstumsraten geringer. Die SOC-Startpunkte liegen im Vergleich zu 1C bei höheren Ladezuständen. Lithium-Plating setzt also bei geringerem Ladestrom erst später ein, was wiederum auf Polarisationeffekte zurückzuführen ist. Dies wird auch am folgenden Beispiel deutlich. Bei -22°C führt ein Ladestrom von 1C ab ca. 0,28 SOC zu Lithium-Plating. Mit C/2 kommt es im gleichen SOC-Bereich erst

bei -26°C zu einer Abscheidung von metallischem Lithium. Ein Vergleich der beiden Ladeströme zeigt weiter, dass der Unterschied zwischen den Wachstumsraten bei 1C und C/2 mit sinkender Temperatur abnimmt. Bei -26°C ergeben sich annähernd identische Werte. Anders ausgedrückt, wird der Einfluss des Ladestroms auf die Wachstumsrate mit abnehmender Temperatur geringer. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die beiden Ladeströme bei diesen tiefen Temperaturen eine vergleichbare Polarisation der Graphitelektrode bewirken.

Der prozentuale Anteil der Plating-Ladungsmenge Q_{Plating} an der gesamten Ladungsmenge Q_{Laden} ist in Abbildung 5.29 gezeigt (Ladestrom: 1C). SOC- und Temperaturabhängigkeit wurde bereits ausführlich diskutuiert. Diese Darstellung dient zur Einschätzung der Größenordnung des Lithium-Platings in der untersuchten Zelle. Dabei ist offensichtlich, dass der höchste prozentuale Plating-Anteil von ca. 6% bei der tiefsten Temperatur erreicht wird.

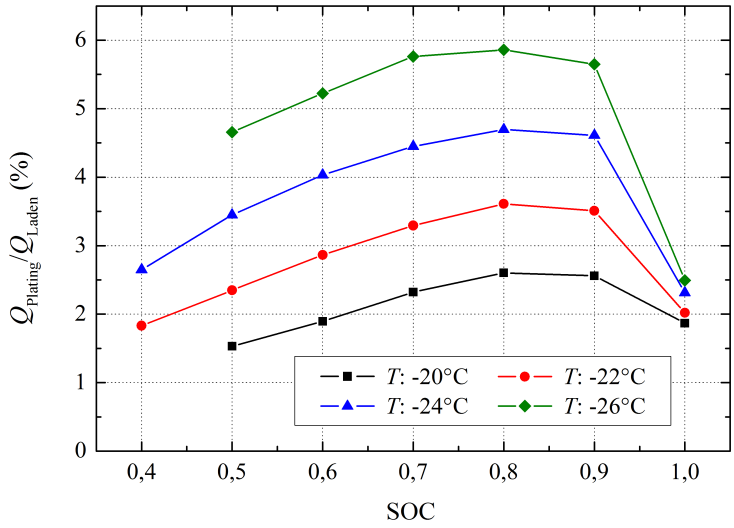

Abbildung 5.29: Prozentualer Anteil der Plating-Ladungsmenge an der gesamten Ladungsmenge in Abhängigkeit von SOC und Temperatur (Ladestrom: 1C).

5.2.4.4 Reversibilität und Coulomb-Effizienz

Wie bereits gezeigt (s. 5.2.3), kann die Reversibilität des Plating-Prozesses aus den erhaltenen quantitativen Ergebnissen bestimmt werden (Gl. 5.5). In Abbildung 5.30 ist die SOC- und Temperaturabhängigkeit der Reversibilität dargestellt (Ladestrom: 1C).
Die Reversibilität der Lithiumabscheidung liegt bei den untersuchten Bedingungen im Bereich von ca. 65-95%. Der Plating-Prozess weist hier also eine hohe Reversibilität auf, was mit der dichten Struktur der Lithiumschicht erklärt werden kann. Dabei tritt bei allen Temperaturen ein Maximum der Reversibilität im mittleren SOC-Bereich auf. Die Abnahme der Reversibilität bei hohen Ladezuständen kann anhand von Abb. 5.25 erklärt werden. In diesem Bereich nimmt das irreversible Plating stark zu, was auf fragile Lithiumstrukturen und Bildung von Oberflächenfilmen zurückzuführen ist. Während des Strippings werden die Lithiumstrukturen mit schlechtem elektrischen Kontakt von der Elektrodenmatrix isoliert und die Reversibilität geht entsprechend zurück.

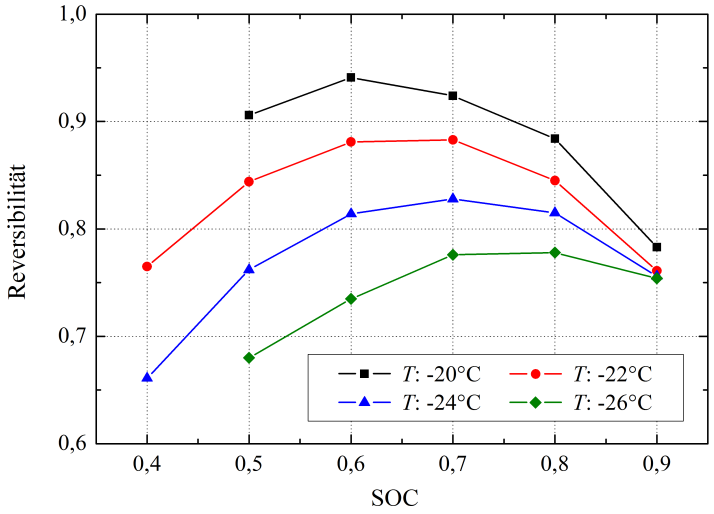

Abbildung 5.30: SOC-Abhängigkeit der Reversibilität des Plating-Prozesses bei den untersuchten Temperaturen (Ladestrom: 1C).

Die Abnahme der Reversibilität bei niedrigen Ladezuständen beruht auf der konstanten Masse des irreversibel abgeschiedenen Lithiums in diesem Bereich, wobei der zugrundeliegende Mechanismus nicht bekannt ist. Ohne diese zusätzliche Degradation ist jedoch ein Anstieg der Reversibilität auf 1,0 zu erwarten. Temperaturerniedrigung führt zu Abnahme der Reversibilität, da der Plating-Anteil am Gesamtstrom zunimmt und damit mehr Lithium abgeschieden wird. Dabei erhöht sich der relative Anteil des irreversiblen Platings.

Die Coulomb-Effizienz CE (Gl. 3.4) beschreibt die Effektivität eines Ladeschritts. Dieser Wert nimmt ab, wenn die eingebrachte Ladungsmenge irreversibel verbraucht wird (Nebenreaktionen). Lithium-Plating bewirkt Kapazitätsverluste während des Ladens und kann daher über die entsprechende CE beschrieben werden [167]. Abbildung 5.31 zeigt die SOC-Abhängigkeit bei verschiedenen Temperaturen.

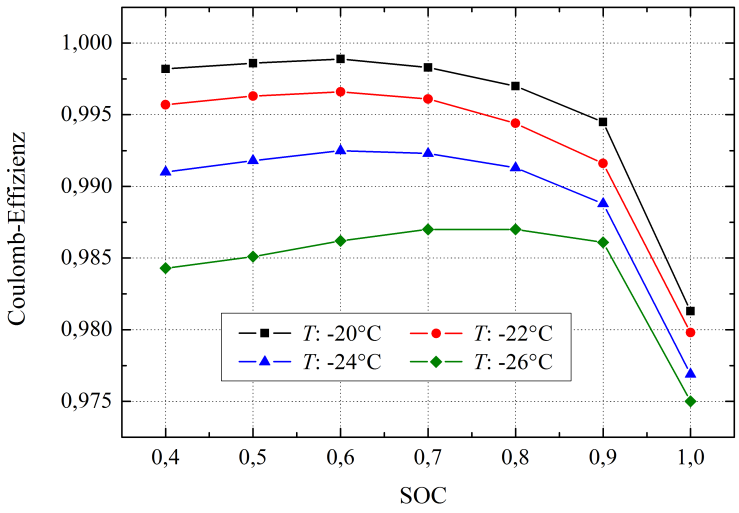

Abbildung 5.31: SOC-Abhängigkeit der Coulomb-Effizienz bei den untersuchten Temperaturen (Ladestrom: 1C).

Das Verhalten kann erklärt werden, wenn die CE wie folgt formuliert wird:

$$\mathrm{CE} = 1 - \frac{Q_{\mathrm{Irrev.Plating}}}{Q_{\mathrm{Laden}}} \tag{5.9}$$

Im Vergleich zum irreversiblen Plating-Anteil, zeigt die CE damit genau die umgekehrte SOC-Abhängigkeit (bei konstanter Temperatur). Bei hohen Ladezuständen nimmt die CE ab, was auf den starken Anstieg des irreversiblen Platings zurückzuführen ist. Die unerwartete Abnahme der CE bei niedrigen Ladezuständen beruht wieder auf dem nahezu konstanten Wert des irreversiblen Platings (Abb. 5.24). Bei konstantem Ladezustand nimmt die CE mit sinkender Temperatur ab. Aufgrund der relativen Zunahme der Austauschstromdichte des Plating-Prozesses bei tiefen Temperaturen fließt prozentual mehr Ladung in die Lithiumabscheidung. Dies verstärkt folglich das irreversible Plating im Vergleich zur Lithiuminterkalation, wodurch die CE abnimmt.

Im Anschluss an die gezeigten Messungen wurden Kapazitätstests durchgeführt, wobei Kapazitätsverluste im Bereich von ca. 5-12% nachgewiesen wurden. Daher ist eine genauere Untersuchung des Alterungsverhaltens erforderlich, die entsprechenden Alterungseffekte von Lithium-Plating werden in Abschnitt 5.3 diskutiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen der kurzfristigen Plating-Effekte liefern somit die Grundlage für die Alterungstests, da nun die Betriebsbedingungen für Lithium-Plating in der untersuchten Zelle bekannt sind.

5.2.5 Relaxationsverhalten nach Lithium-Plating

Das Relaxationsverhalten der Zelle nach der Lithiumabscheidung wird anhand mehrerer Impedanzmessungen nach dem Ladeschritt untersucht (s. Abschnitt 4.3). Dabei ist zu beachten, dass dieses experimentelle Vorgehen nicht den grundlegenden Bedingungen für Impedanzmessungen entspricht. Die Zelle befindet sich während der Messungen in keinem stabilen Zustand, da die Zellspannung nach dem Ladeschritt relaxiert. Außerdem führt die reaktive Lithiumschicht auf der Graphitelektrode zu Veränderungen des Impedanzverhaltens während der eigentlichen Messung. Um jedoch Informationen über das Verhalten der Graphitelektrode nach der Lithiumabscheidung erhalten zu können, müssen die Impedanzmessungen direkt nach dem Ladeschritt erfolgen. Die übliche Relaxationsphase (1 h) vor einer Impedanzmessung würde hier dazu führen, dass das Impedanzverhalten der Zelle durch die chemische Interkalation des metallischen Lithiums verfälscht wird. Folglich könnten keine Aussagen über die Effekte der Lithiumschicht getroffen werden. Grundsätzlich können die Bedingungen nach Kramers-Kronig [136] aber trotzdem erfüllt sein, sofern die entsprechenden Residuen klein genug sind. Dies wird auch durch die Lissajous-Plots während dieser Impedanzmessungen unterstützt. Das zeitabhängige Impedanzverhalten der Zelle nach Lithium-Plating (im Vergleich zum Zustand ohne Plating) ist in Abbildung 5.32 als Nyquist-Plot dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind insgesamt nur vier Spektren gezeigt.

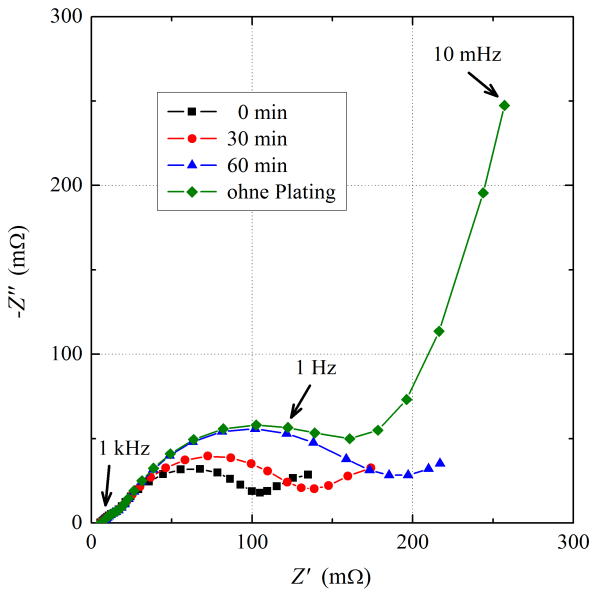

Abbildung 5.32: Impedanzspektren der Zelle in zeitlichem Abstand nach Lithium-Plating bei -20°C.

Die Zelle zeigt direkt nach dem Ladeschritt (0 min) ein völlig anderes Impedanzverhalten als ohne Lithium-Plating (bei gleicher Temperatur und SOC). Besonders auffällig ist die starke Verkleinerung des Spektrums, was einer verringerten Gesamtpolarisation entspricht. Dies ist vermutlich auf die zusätzliche Elektrodenoberfläche aufgrund der metallischen Lithiumschicht zurückzuführen [106], wodurch der Zellwiderstand abnimmt. Im Laufe der Relaxation nimmt die Gesamtpolarisation aber stetig zu und der Impedanzbogen im mittleren Frequenzbereich nähert sich dem Impendanzverhalten ohne Plating an. Die zeitliche Zunahme des Polarisationswiderstands und des für den Impedanzbogen angefitteten Zarc-Elements (s. 3.2.2) sind in Abbildung 5.33 gezeigt. Während der Reihe an Impedanzmessungen sinkt die Temperatur der Zelloberfläche um ca. 1K. Dieser Temperatureffekt beeinflusst das beobachtete Impedanzverhalten aufgrund der geringen Temperaturänderung aber nicht signifikant.

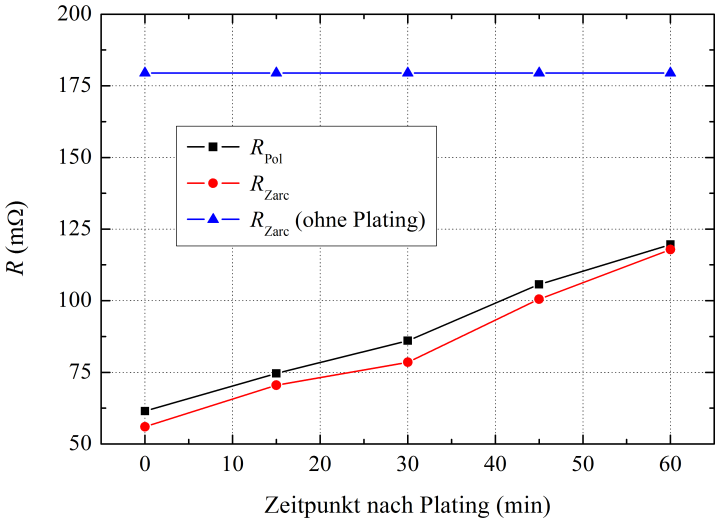

Abbildung 5.33: Zeitliche Zunahme des Polarisationswiderstands und des Impedanzbogens aus Abbildung 5.32.

Die Zunahme des Impedanzbogens (bzw. R_{Zarc}) beruht auf verschiedenen Prozessen an der Graphitelektrode durch Plating. Hauptursache ist vermutlich die Ausbildung und das Wachstum von Oberflächenfilmen (neue SEI) auf dem metallischen Lithium bei Elektrolytkontakt. Die zeitliche Annäherung an den Impedanzbogen im Spektrum ohne Plating deutet auf die Ausbildung eines stabilen Oberflächenfilms hin. Den gleichen Effekt bewirkt die chemische Interkalation von metallischem Lithium während der Relaxation, da hierdurch wieder das Impedanzverhalten der reinen Graphitelektrode überwiegt. Daran ist auch der Übergang vom Mischpotential der Graphitelektrode bei Plating (interkalierter Graphit und metallisches Lithium) zum Potential der reinen Graphitelektrode (Deinterkalationsstufen) erkennbar. Besonders auffällig ist zudem das Fehlen des Diffusionsasts im niedrigen Frequenzbereich nach Lithium-Plating. Dieses Verhalten ist typisch für Lithiummetallelektroden [156], da in diesem Fall die Migration von Lithiumionen durch die Oberflächenfilme den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die Spektren bestehen daher nur aus dem entsprechenden Impedanzbogen, alle anderen Prozesse (z.B. Ladungstransfer) bzw. deren Zeitkonstanten sind vernachlässigbar. Dies unterstützt die obige Erklärung des Impedanzverhaltens über das Wachstum von Oberflächenfilmen.
Die anschließende DRT-Auswertung ermöglicht die Identifizierung der dominanten Prozesse anhand der entsprechenden Zeitkonstanten. In Abbildung 5.34 sind die DRT-Kurven der Impedanzspektren aus Abb. 5.32 gezeigt.

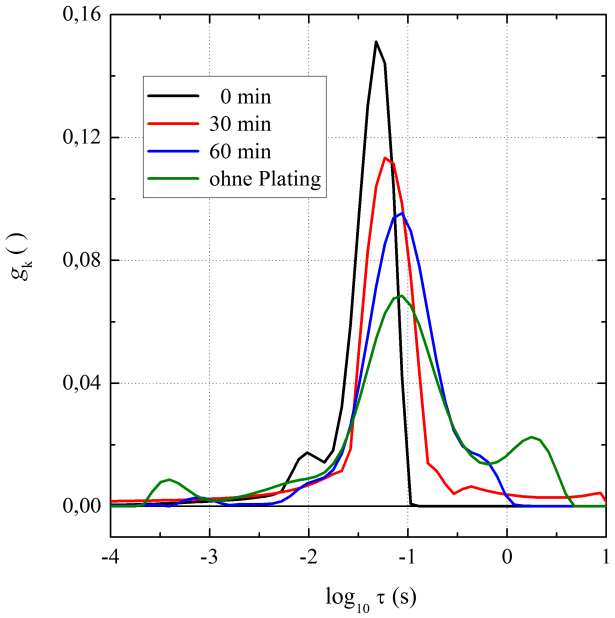

Abbildung 5.34: DRT-Darstellung der Impedanzspektren aus Abbildung 5.32.

Die Zeitkonstante des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses (dominanter Peak) liegt im Fall von Lithium-Plating bei ca. 30-100 ms. Dieser Bereich ist charakterisitisch für Lithiummigration durch die Oberflächenfilme bzw. SEI [142]. Wie bei den Impedanzspektren ist zu erkennen, dass sich die DRT-Kurve nach Plating mit der Zeit an das Verhalten ohne Lithiumabscheidung annähert. Die DRT-Auswertung zeigt auch eindeutig, dass im Zustand ohne Plating noch weitere Prozesse zu berücksichtigen sind. Im Unterschied zum DRT-Verhalten bei Plating, tritt ein weiterer signifikanter Peak im Bereich von ca. 1-5 s auf. Dieser Peak ist dem eigentlichen

Ladungstransferprozess in die Graphitpartikel zuzuordnen. Direkt nach dem Lithium-Plating verursachenden Ladeschritt verhält sich die negative Graphitelektrode aber wie eine Lithiummetallelektrode [164]. Dies kann somit als weitere Nachweismethode für Lithium-Plating dienen. In einer aktuellen Studie wurde der Einfluss der Relaxationszeit vor einer EIS-Messung auf das entsprechende Impedanzverhalten untersucht [168]. Dabei ist bekannt, dass sich während der Relaxationsphase (bzw. Pause vor Impedanzmessung) die Zellpolarisation abbaut. Dies beruht hauptsächlich auf den relativ langsamen Prozessen der Lithiumionendiffusion im Elektrolyt (Ausgleich von Konzentrationsgradienten) und der Festphasendiffusion in den Aktivmaterialpartikeln (*Bulk*). Daraus folgt ein qualitativ ähnliches Impedanzverhalten wie in Abb. 5.32. Jedoch ist die Zunahme des mittleren Impedanzbogens nach Lithium-Plating viel stärker ausgeprägt, was den Einfluss der metallischen Lithiumschicht bestätigt. Das Impedanzverhalten nach der Lithiumabscheidung wird von den beschriebenen Relaxationseffekten beeinflusst, wobei die Beiträge nicht trennbar sind. Als eindeutiger Beweis für Lithium-Plating kann folglich nur das Fehlen des Diffusionsasts angesehen werden.

5.2.6 Direkter Plating-Nachweis

Die bisher diskutierten Detektionsmethoden für Lithium-Plating erfolgen indirekt anhand der Stripping-Reaktion und des Impedanz- bzw. Polarisationsverhalten nach der Lithiumabscheidung. Jedoch konnte der eigentliche Plating-Prozess nicht direkt nachgewiesen werden. Im Folgenden wird das Alterungsverhalten bei speziellen Betriebsbedingungen untersucht, welche letzlich zu einem direkten Nachweis von Lithium-Plating bei Raumtemperatur führen.
Im Unterschied zu PHEVs werden die Lithium-Ionen-Batterien in HEVs nur in einem relativ engen SOC-Bereich betrieben [169]. Dieser liegt üblicherweise bei mittleren Ladezuständen, wodurch optimale Performance und Lebensdauer garantiert werden sollen. Des Weiteren können nur im mittleren SOC-Bereich die Leistungsanforderungen in Lade- und Entladerichtung abgedeckt werden [170]. Bei hohen und niedrigen Ladezuständen (bzw. Überladung/Tiefentladung) kommt es zu unerwünschten Nebenreaktionen [51], wie z.B. Reduktion/Oxidation des Elektrolyten oder Auflösung des Kupferstromableiters. Daher sollte der Zellbetrieb in einem engen SOC-Bereich sehr günstig für die langfristige Performance sein.
Das Alterungsverhalten beim Zyklen in einem SOC-Bereich von 29-46% bei Raumtemperatur wurde bereits untersucht [171]. Dabei zeigte sich, dass nach mehreren tausend Zyklen ein neues Spannungsplateau im oberen SOC-Bereich ($> 90\%$) auftritt [172]. Plateaus bei derart hohen Zellspannungen können nicht dem Graphit zugeordnet werden. Die einzig mögliche Erklärung ist die Abscheidung von metallischem Lithium, was zu einem Phasengleichgewicht bzw. Spannungsplateau führt. Dies stellt somit einen direkten Nachweis für Lithium-Plating dar. Hierbei ist wichtig zu beachten, dass bei diesen Temperaturbedingungen die Lithiuminterkalation gegenüber Lithium-Plating bevorzugt ist. Der genaue Anteil der Interkalation am Plating-Plateau ist jedoch unbekannt. Hierbei entsteht ein Mischpotential zwischen interkaliertem Graphit und metallischem Lithium.

In Abbildung 5.35 sind die Ladekurven der Charakterisierungstests bei verschiedenen Zyklenzahlen dargestellt. Die zyklische Alterung im SOC-Band (0,4-0,6 SOC mit 1C) und die Charakterisierungstests finden bei 25°C statt (s. Abschnitt 4.3). Diese Alterungsbedingungen sind für HEVs im realen Betrieb relevant.

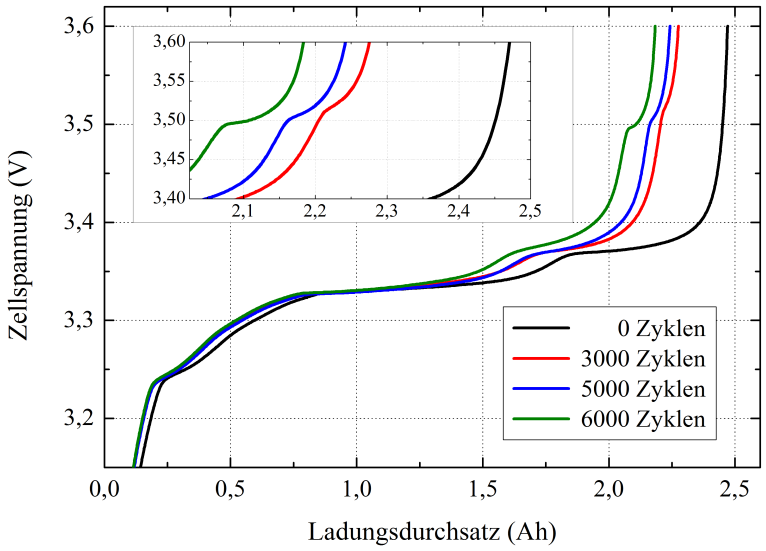

Abbildung 5.35: Ladeprofile (C/4) der Charakterisierungstests bei verschiedenen Zyklenzahlen während der zyklischen Alterung in einem engen SOC-Bereich (25°C).

Nach 3000 Zyklen ist das oben diskutierte Spannungsplateau erkennbar. Damit kann Lithium-Plating also direkt bei Raumtemperatur (25°C) nachgewiesen werden. Das Plating-Plateau liegt bei ca. 3,5 V bzw. 0,95 SOC. Dabei gelingt die Identifizierung bzw. Auflösung des Plateaus erst bei einem Ladestrom von C/4. Bei höheren C-Raten kann das Plateau, aufgrund der größeren Überspannung, nicht mehr genau identifiziert werden (Überlagerung). Jedoch muss beachtet werden, dass ein höherer Ladestrom zu einer stärkeren Polarisation des Graphitpotentials und damit zu mehr Plating führt. Das entsprechende Spannungsplateau ist aber aus den erwähnten Gründen nicht identifizierbar. Der gewählte Ladestrom von C/4 stellt einen Kompromiss dar, um das Plating-Plateau detektieren zu können.
Mit zunehmender Alterung bzw. Zyklenzahl verändern sich Spannungslage und Breite des Plating-Plateaus. Zur genaueren Analyse dient wieder die differentielle Auswertung der obigen Spannungskurven. In Abbildung 5.36 sind die entsprechenden DC-Kurven gezeigt. Dabei liefert die DCA auch wichtige Informationen über den dominanten Alterungsmechanismus. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die beiden DC-Peaks des Graphitaktivmaterials (bei ca. 3,325 V und 3,375 V) relativ gleichmäßig abnehmen. Dies deutet auf Aktivmaterialverlust in der negativen Elektrode hin (s. Abb. 2.8). Der Zellbetrieb in einem engen SOC-Bereich führt somit langfristig zur Degradation der Graphitelektrode. Dieses Alterungsverhalten wurde bereits mehrfach untersucht [52, 138], wobei von einer Zerstörung der Graphitstruktur (Aufbrechen und Isolation von Graphitpartikeln) durch Zyklen zwischen Spannungsplateaus ausgegangen wird.
Im Vergleich zum Zyklen in größeren SOC-Bereichen ist der entsprechende Ladungs- bzw. Energiedurchsatz zu berücksichtigen. Es wird vermutet, dass häufiges bzw. wiederholtes Zyklen zwi-

schen denselben Spannungsplateaus eine starke Degradation des Graphitaktivmaterials bewirkt [138]. Dagegen wird derselbe Spannungsbereich beim Zyklen in einem weiteren SOC-Fenster in größeren Zeitabständen bzw. seltener durchfahren, wodurch die Graphitelektrode die mechanischen Belastungen besser kompensieren kann.

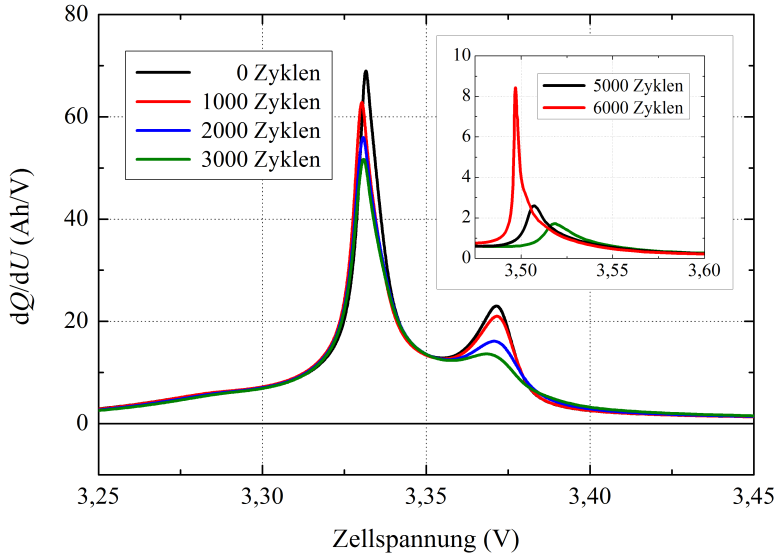

Abbildung 5.36: DCA der Ladeprofile aus Abbildung 5.35.

Beim Phasenübergang zwischen zwei Spannungsplateaus ändert sich die Gitterkonstante bzw. der Schichtabstand der interkalierten Graphitstruktur. Dies führt zu lokalen mechanischen Spannungen an den Rändern der Graphenschichten [173], wodurch langfristig C-C-Bindungen aufbrechen können und damit Graphitaktivmaterial verloren geht. Bei hohen Strömen entstehen zudem große lokale Gradienten der Li^+-Konzentration an der Partikeloberfläche. Dies führt zu Störungen in der Graphitstruktur aufgrund starker mechanischer Belastung bzw. Deformation der Graphenschichten an der Elektrodenoberfläche [173]. Daher kommt es zu struktureller Fehlordnung und zum Verlust von Aktivmaterial durch aufbrechende C-C-Bindungen, was zu Partikelisolation und Aufbrechen von Graphitpartikeln führen kann. Die dabei neu entstehende Graphitoberfläche bewirkt zusätzliche SEI-Bildung und damit Degradation der Graphitelektrode durch irreversiblen Kapazitätsverlust.
Das dem Plating-Plateau entsprechende DC-Maximum (Plating-Peak) ist nach 3000 Zyklen erkennbar und tritt bei einer Zellspannung von ca. 3,525 V auf. Folglich liegt das Potential der negativen Graphitelektrode an diesem Punkt bei ca. 0 V gg. Li/Li^+. Damit entspricht die Zellspannung hier ungefähr dem Potential der positiven Elektrode. Dabei muss aber die Mischpotentialbildung an der negativen Elektrode berücksichtigt werden. Mit zunehmender Alterung wird der Plating-Peak zu kleineren Zellspannungen verschoben. Außerdem nimmt die Höhe und damit auch die Fläche des Peaks mit steigender Zyklenzahl zu. Beide Effekte sind auf den zunehmenden Verlust von Graphitaktivmaterial zurückzuführen. Das Stöchiometriefenster der Graphitelektrode wird dadurch immer kleiner (s. Abb. 2.8) und die „Pufferwirkung“ gegen Lithium-Plating nimmt dementsprechend ab. Daher fällt das Graphitpotential (mit zunehmender Alterung) bei immer geringerer Zellspannung unter 0 V gg. Li/Li^+, wodurch der Plating-Peak nach links ver-

schoben wird. Lithium-Plating beginnt somit immer früher, was eine Zunahme des Plating-Anteils am Gesamtstrom bedeutet. Dies erklärt auch die zunehmende Fläche des Plating-Peaks, welche der geflossenen Ladungsmenge (Summe aus Interkalation und Plating) im Bereich des Mischpotentials entspricht. Der Ladungsanteil von Lithium-Plating ist zwar nicht bestimmbar, die zunehmende Peakfläche zeigt jedoch, dass dieser während der Alterungszyklen größer wird. Die zunehmende Peakhöhe spricht außerdem für eine verbesserte bzw. schnellere Kinetik des Plating-Prozesses.
Die mit der Zyklenzahl zunehmende Breite bzw. Ladungsmenge des Plating-Plateaus kann genauer anhand der entsprechenden DV-Kurven aufgezeigt werden, welche in Abbildung 5.37 dargestellt sind.

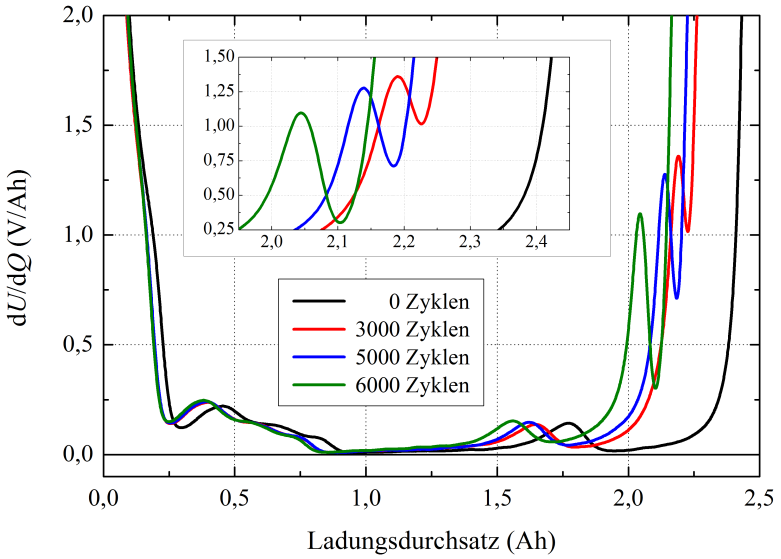

Abbildung 5.37: DVA der Ladeprofile aus Abbildung 5.35.

Die Ladungsmenge des Plating-Plateaus entspricht dem Abstand des DV-Peaks bei hohem Ladungsdurchsatz zum Ladeschluss (bzw. Kurvenende). Daraus ergeben sich 84,52 mAh (3000 Zyklen), 103,09 mAh (5000 Zyklen) und 139,4 mAh (6000 Zyklen). Diese Werte zeigen quantitativ die Verbreiterung des Plating-Plateaus. Folglich nimmt der Plating-Anteil an der Gesamtladungsmenge mit der Alterung zu, wobei parallel weiterhin Interkalation auftritt (Mischpotential). Lithium-Plating wird durch zunehmenden Verlust von Graphitaktivmaterial verstärkt, da die gealterte Graphitelektrode immer weniger Ladungsmenge über Lithiumioneninterkalation aufnehmen kann. Der Kapazitätsverlust der ursprünglich zum Schutz vor Lithium-Plating überdimensionierten Graphitelektrode nimmt stetig zu, wodurch der Anteil der Lithiumabscheidung am Ladestrom größer wird.

5.3 Langfristige Effekte von Lithium-Plating

Aus dem vorigen Abschnitt sind die Betriebsbedingungen, welche in der zylindrischen Zelle zu Lithium-Plating führen, bekannt. Die untersuchten Ladeströme sind 1C und C/2. Bei diesen Bedingungen konnte Lithium-Plating ab -22°C nachgewiesen werden (s. Abb. 5.28). Die Alterungszyklen erfolgen daher bei dieser Temperatur. Dabei werden entweder Vollzyklen (0-1,0 SOC) oder ein kleinerer Ladezustandsbereich (0-0,8 SOC) untersucht. Weitere experimentelle Details sind in Abschnitt 4.3 aufgeführt. Bei diesen Bedingungen ist somit das Auftreten von Lithium-Plating garantiert, was für die Untersuchung der langfristigen Plating-Effekte unbedingt erforderlich ist. Zellalterung aufgrund von Lithium-Plating wird im realen Zellbetrieb signifikant, wenn die Lithium-Ionen-Batterie (z.B. in einem EV) über längere Zeit bei tiefen Temperaturen und mit hohen Strömen geladen wird (z.B. Schnellladung).
Es gibt sehr viele Alterungsstudien in der Literatur [45, 127, 128, 169, 174], welche sich jedoch hauptsächlich mit dem Alterungsverhalten bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen befassen. Die zugrundeliegenden Alterungsprozesse sind im Wesentlichen SEI-Wachstum [175] und Verlust von Graphitaktivmaterial. Das langfristige Alterungsverhalten unter Plating-Bedingungen wurde bisher aber nicht genauer untersucht. Lithium-Plating wird nur als Folge von Alterungszyklen in einem engen SOC-Bereich beschrieben [52], was auch in 5.2.6 gezeigt wurde. In anderen Alterungstests wird Lithium-Plating als Ursache für eine schnelle Degradation der Zellperformance angenommen [138, 160, 170].
Bei den hier diskutierten Alterungsuntersuchungen wird Lithium-Plating in neuen, gut balancierten Zellen (s. 2.5.2) durch die entsprechenden Betriebsbedingungen erzwungen. Dies erfolgt im Rahmen des Herstellerdatenblatts. Dabei wird angenommen, dass alle anderen Degradationsprozesse und Nebenreaktionen (z.B. SEI-Wachstum) bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar sind [160]. Dies beruht auf der empirischen Arrhenius-Gleichung (Gl. 2.13) für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.
Die Charakterisierung des Alterungsverhaltens erfolgt zunächst rein elektrochemisch und damit zerstörungsfrei. Zur Bestätigung der Ergebnisse bezüglich des Alterungsmechanismus werden zusätzlich Zellöffnungen bei verschiedenen Zyklenzahlen (bzw. Alterungszuständen) vorgenommen. Die anschließende Post-mortem-Analyse beinhaltet die optische Charakterisierung (Fotos) der Elektrodenoberflächen sowie Dicken- und Massenbestimmungen der Elektroden. Daraus können letztlich Dicke und Flächenmasse der metallischen Lithiumschicht abgeleitet werden. Die experimentellen Details dieser Untersuchungen werden bei den entsprechenden Messergebnissen beschrieben. Der Großteil der folgenden Ergebnisse wurde veröffentlicht [151].

5.3.1 Kapazitätsverlust

Grundsätzlich wird ein sukzessiv zunehmender Kapazitätsverlust beim Auftreten von Lithium-Plating erwartet [96], was einer Zunahme der Alterungsrate (bzw. beschleunigter Kapazitätsverlust) mit der Zyklenzahl entspricht. Dies beruht auf dem selbstverstärkenden Effekt von Lithium-Plating, welcher durch die zunehmende Porenverstopfung (*pore clogging*) mit metallischem Lithium und den darauf wachsenden Oberflächenfilmen verursacht wird [96]. Folglich

verringert sich die aktive Oberfläche der Graphitpartikel, wodurch die lokalen Stromdichten auf der restlichen Elektrodenoberfläche ansteigen und damit Lithium-Plating verstärken.
In Abbildung 5.38 ist der Kapazitätsverlust bzw. die relative Kapazität, über die Zyklenzahl aufgetragen, bei den verschiedenen Alterungsbedingungen gezeigt.

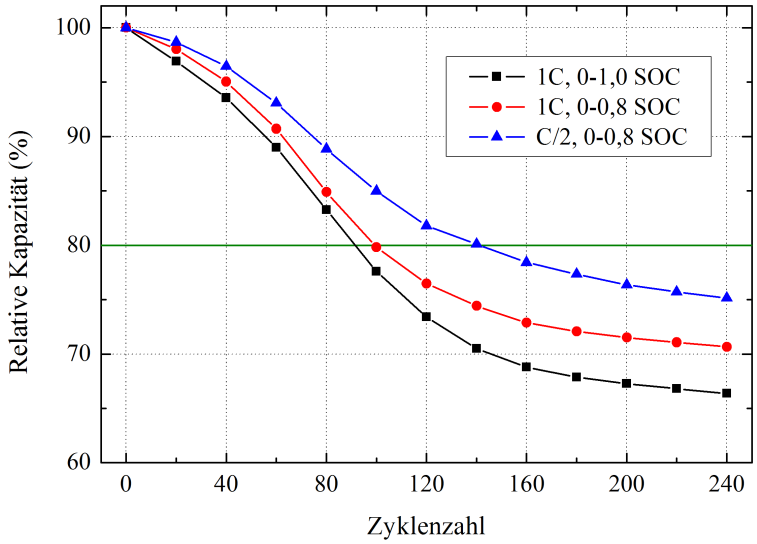

Abbildung 5.38: Relative Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl bei verschiedenen Alterungsbedingungen (-22°C).

Die relative Kapazität weist bei allen Bedingungen einen Wendepunkt auf. Dieses Verhalten ist jedoch nach obiger Diskussion nicht zu erwarten. Das Abflachen der Alterungskurven zeigt, dass die Kapazitätsverluste bei fortgeschrittener Alterung abnehmen. Da Lithium-Plating der einzige relevante Degradationsprozess bei diesen Betriebsbedingungen ist, entspricht das Alterungsverhalten einem Rückgang der durch Plating verursachten Verluste (aktives Lithium und Oberflächenfilme) nach dem Wendepunkt. Außerdem scheint die relative Kapazität am Ende der Alterungszyklen einen konstanten Wert anzunehmen. Die Ursachen des beschriebenen Alterungsverhaltens werden noch genauer untersucht.
Die Abhägigkeit der Kapazitätsverluste (durch Lithium-Plating) vom Ladestrom und SOC-Bereich sind offensichtlich und wurden bereits in Abschnitt 5.2 ausführlich diskutiert. Erhöhung von Ladestrom und Ladezustand führt jeweils zu stärkerer Polarisation des Graphitpotentials (unter 0 V gg. Li/Li^+). Dadurch nimmt Lithium-Plating bzw. die entsprechenden Kapazitätsverluste zu. Folglich führen die stärksten Alterungsbedingungen (1C, 0-1,0 SOC) zum größten Kapazitätsverlust von ca. 35% nach 240 Zyklen. Bei den milderen Bedingungen betragen die Kapazitätsverluste am Ende der Alterungszyklen ungefähr 30% und 25%. Zum praktischen Vergleich der verschiedenen Alterungsbedingungen kann der Alterungszustand über den *state-of-health* (SOH) angegeben werden. Diese relative Größe wird unterschiedlich definiert. Im Automobilbereich bzw. bei Elektrofahrzeugen entspricht das Lebensende der Batterie (*end-of-life*, EOL), also SOH = 0, einem Kapazitätsverlust von 20%. Dieser Zustand ist in obiger Abbildung als grüne Linie markiert (80% relative Kapazität). Dabei wird deutlich, dass eine Zunahme des Ladestroms oder des SOC-Bereichs die Lebensdauer der Zelle verkürzt (EOL bei kleinerer Zyklenzahl). Die untersuchte Tieftemperaturalterung führt zu einer geringen Lebensdauer von 90-140 Zyklen. In

einer vergleichbaren Studie wird eine Lebensdauer von über 2000 Zyklen bei 45°C erreicht [66]. Dies verdeutlicht die starke Degradation der Zellperformance durch Lithium-Plating im Vergleich zum SEI-Wachstum bei Hochtemperaturalterung.
Zur Bestimmung der Alterungsrate wird die Kapazitätsabnahme aus Abb. 5.38 mit einer mathematischen Weibull-Funktion gefittet, was eine kontinuierliche Kurve liefert. Deren erste Ableitung entspricht der Alterungsrate (prozentualer Kapazitätsverlust pro Zyklus), welche in Abbildung 5.39 für alle Alterungsbedingungen dargestellt ist.

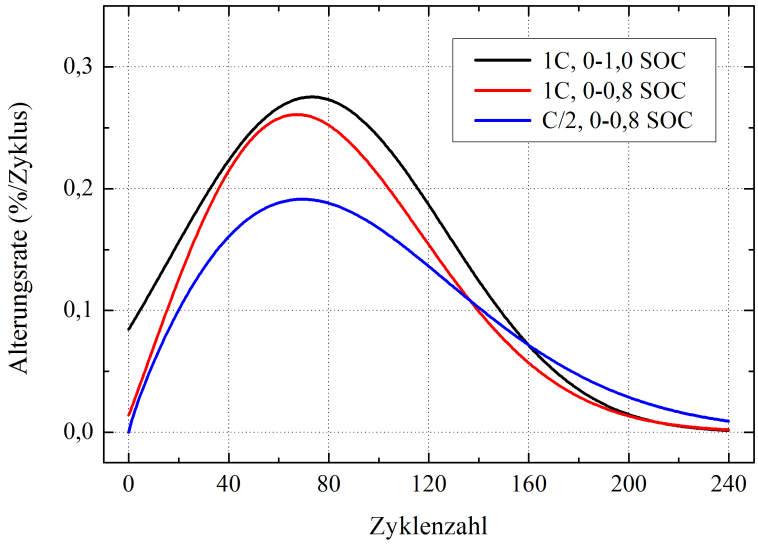

Abbildung 5.39: Prozentuale Alterungsraten der relativen Kapazitätskurven aus Abbildung 5.38.

Der erwartete beschleunigte Kapazitätsverlust zeigt sich hier als zunehmende Alterungsrate bis zum Maximum bei ca. 70 Zyklen, welches dem Wendepunkt der relativen Kapazität entspricht. Im ersten Drittel der Alterungszyklen wirkt Lithium-Plating also selbstverstärkend aufgrund der oben erwähnten Porenverstopfung in der Graphitelektrode. Weiteres Zyklen führt jedoch zu einer Abnahme der Alterungsrate, wodurch ein Maximum resultiert. Mit fortschreitender Alterung gehen also die Kapazitätsverluste durch Lithium-Plating, als einzigem Degradationsprozess, zurück. Daher muss ein gegenläufiger Effekt auftreten, welcher Lithium-Plating entgegenwirkt. Dieser Gegeneffekt wird im Folgenden aufgeklärt.
Die Abhängigkeit der Kapazitätsverluste von den Betriebsbedingungen ist anhand der maximalen Alterungsrate ersichtlich. Mit abnehmendem Ladestrom und SOC-Bereich wird auch die Alterungsrate, bzw. die Abscheidung von metallischem Lithium, geringer. Die entsprechenden Werte liegen bei 0,28-0,19% pro Zyklus. Interessant ist auch, dass die Alterungsrate am Ende der Alterungstests (240 Zyklen) für alle Bedingungen nahezu 0 beträgt. Dies entspricht den konstanten relativen Kapazitäten in Abb. 5.38. Folglich treten nach 240 Zyklen keine merklichen Kapazitätsverluste bei diesen Betriebsbedingungen mehr auf. Eine Lithium-Ionen-Zelle könnte in diesem Zustand „unendlich“ lang weitergezykelt werden. Dabei ist aber zu beachten, dass diese Zelle bereits eine stark verminderte Performance (Kapazität und Leistung) aufweist und ein langfristiger Zellbetrieb bei sehr tiefen Temperaturen nicht unbedingt anwendungsrelevant ist.

5.3.2 Charakterisierung des Alterungsverhaltens

Die genauere Charakterisierung des Alterungsverhaltens bei Plating-Bedingungen erfolgt anhand der C/10 Pseudo-OCV Messungen während der Charakterisierungstests bei 25°C (s. Abschnitt 4.3). Qualitative Informationen über den dominanten Verlustmechanismus (s. Abb. 2.8) liefern die differentiellen Auswertemethoden DVA und DCA (Abschnitt 3.1). Abbildung 5.40 zeigt die Spannungskurven der Pseudo-OCV Messungen bei verschiedenen Zyklenzahlen bzw. Alterungszuständen (Alterungszyklen bei -22°C mit 1C, 0-1,0 SOC).

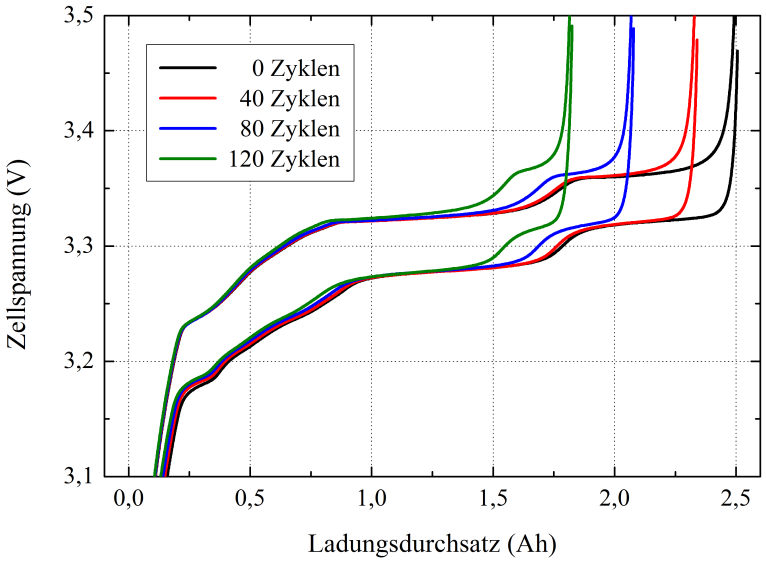

Abbildung 5.40: Spannungskurven (C/10) der Charakterisierungstests bei 25°C für verschiedene Zyklenzahlen (Alterungsbedingungen: 1C, 0-1,0 SOC, -22°C).

Dabei ist zu erkennen, dass der Kapazitätsverlust hauptsächlich im oberen SOC- bzw. Spannungsbereich auftritt. Das oberste Graphitplateau schrumpft also stark zusammen, während die anderen Spannungsplateaus viel weniger Kapazität verlieren. Dieser wichtige Unterschied zum Kapazitätsverlust beim Zyklen in einem engen SOC-Bereich (s. 5.2.6) wird später noch genauer besprochen. Zudem ist eine leichte Spannungsverschiebung der Kurven erkennbar, was auf eine Zunahme der Zellimpedanz hindeutet. Dies wird im Folgenden mittels der differentiellen Methoden näher analysiert.

5.3.2.1 Differentielle Analyse

In Abbildung 5.41 (oben) sind die DV-Kurven der Entladeprofile aus Abb. 5.40 dargestellt. Zur weiteren Analyse werden diese in vier Kapazitätsbereiche (A-D) unterteilt [66]. Die Kapazität der Plateaus entpricht dabei dem Abstand zwischen den jeweiligen DV-Peaks. Für die Randbereiche A bzw. D ergibt sich die Kapazität aus dem Abstand zum Anfang bzw. Ende der DV-Kurven. Dadurch kann der Kapazitätsverlust der einzelnen Spannungsplateaus des Graphitaktivmaterials genauer untersucht werden. Die Abnahme der relativen Kapazität (bzw. Kapazitätsverlust) der verschiedenen Bereiche ist in Abbildung 5.41 (unten) als Funktion der Zyklenzahl gezeigt.

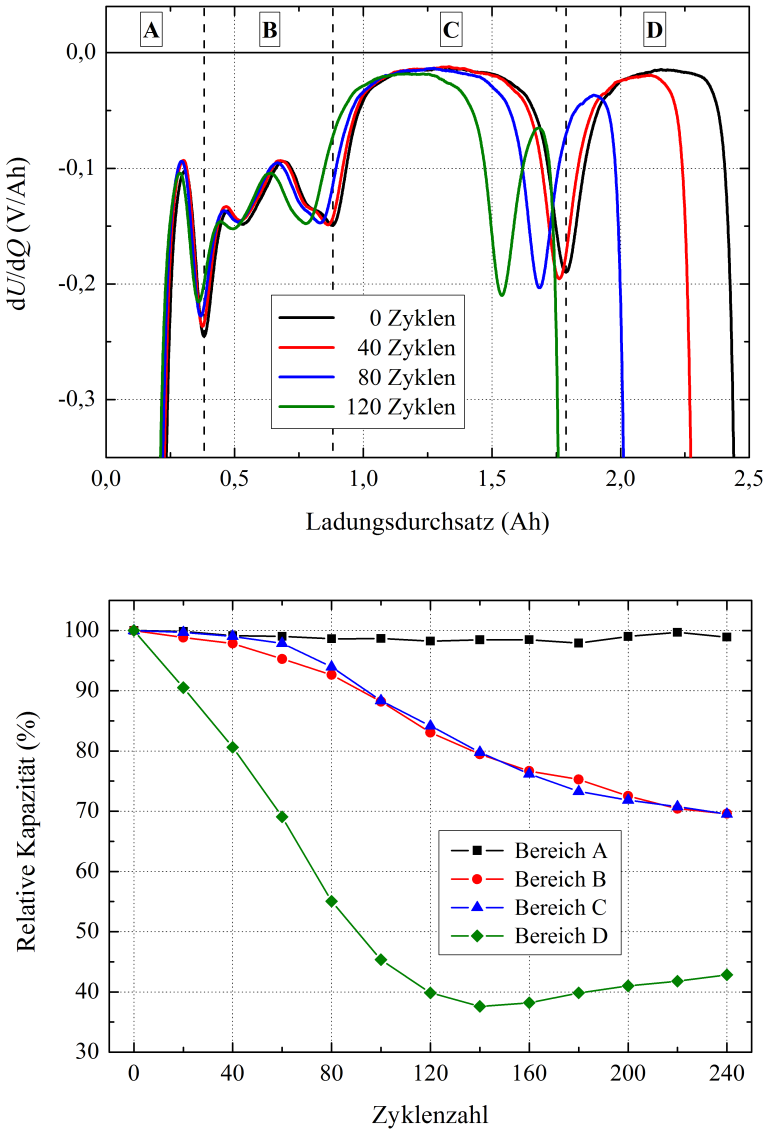

Abbildung 5.41: DVA der Entladekurven aus Abbildung 5.40 und Unterteilung in vier Kapazitätsbereiche (oben). Relative Kapazitätskurven der verschiedenen Bereiche (unten).

In dieser Darstellung ist deutlich zu erkennen, dass das oberste Spannungsplateau (Kapazitätsbereich D) mit Abstand am stärksten an Kapazität verliert (ca. 60%). Die mittleren Kapazitätsbereiche (B, C) zeigen ein ähnliches Degradationsverhalten mit einem Kapazitätsverlust von ca. 30%. Dagegen weist das unterste Spannungsplateau (A) keinen merklichen Kapazitätsverlust auf. Dieses Verhalten, also der signifikante Kapazitätsverlust des obersten Spannungsplateaus, ist charakteristisch für einen Verlust von zyklisierbarem Lithium (s. Abb. 2.8). In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu verstehen, dass Lithium-Plating allein keinen Verlust von aktivem bzw. zyklisierbarem Lithium bewirkt. Bei völliger Reversibilität des Plating-Prozesses treten keine Kapazitätsverluste auf, wobei das metallische Lithium nur eine zusätzliche Form der Ladungsspeicherung für die Graphitelektrode darstellt. Die Lithiumverluste sind auf den irreversiblen Anteil des Lithium-Platings (Abb. 5.30) zurückzuführen. Hierfür sind hauptsächlich elektrische Kontaktverluste des abgeschiedenen Lithiummetalls von der Graphitelektrode verantwortlich. Das kritische Verhalten dieses isolierten metallischen Lithiums wurde bereits diskutiert (5.2.3).

Die Ausbildung von Oberflächenfilmen (SEI) auf dem metallischen Lithium bei Elektrolytkontakt führt zu weiteren irreversiblen Lithiumverlusten. Nach 160 Zyklen wird ein geringer Anstieg der Kapazität des obersten Spannungsplateaus (D) beobachtet. Dies kann als Reaktivierung von metallischem Lithium, welches noch nicht irreversibel mit dem Elektrolyt umgesetzt wurde, interpretiert werden (Rückgewinnung von zyklisierbarem Lithium). Ursache ist vermutlich die chemische Interkalation von reversibel abgeschiedenem Lithium, welches aufgrund des elektrischen Kontakts zur Graphitelektrode elektrochemisch aktiv bleibt. Wie bereits erwähnt, sind bei diesen Alterungsbedingungen weitere Degradationsprozesse auszuschließen. Jedoch deutet der ähnliche Kapazitätsverlust der Bereiche B und C auf einen Verlust von Graphitaktivmaterial hin. Es wird angenommen, dass die wiederholte Abscheidung und Auflösung von metallischem Lithium zusammen mit der Oberflächenfilmbildung zu merklichen Volumenänderungen und damit starken mechanischen Belastungen der Graphitstruktur führt. Folglich kann es langfristig zu Aktivmaterialverlust durch (elektrische) Partikelisolation und Degradation des Bindermaterials kommen.
Die besondere Form des Kapazitätsverlusts (Wendepunkt bzw. Maximum der Alterungsrate) kann somit über den Verlust von zyklisierbarem Lithium durch Lithium-Plating erklärt werden. Dieser Degradationseffekt führt zu einer relativen Verschiebung der aktiven Stöchiometriebereiche (SOC-Fenster) der beiden Elektroden [66], was in Abb. 2.8 veranschaulicht ist. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer Verschiebung der Elektrodenbalance. Mit fortschreitender Alterung erreicht die Graphitelektrode dadurch immer geringere Ladezustände bzw. Lithiumionenkonzentrationen (bei EOCV). Die negative Elektrode kann also nicht mehr vollgeladen werden. Dies verursacht letztlich die Kapazitätsverluste, wobei die zunehmende Alterungsrate auf die erwähnte Porenverstopfung zurückzuführen ist. Aufgrund des abnehmenden (maximalen) Lithiierungsgrads der Graphitelektrode fällt deren Potential ab einer bestimmten Zyklenzahl nicht mehr unter 0 V gg. Li/Li^+. Dementsprechend wird die EOCV immer schneller erreicht und damit der Ladeschritt verkürzt. Dies beruht auf der Kombination aus flachem Graphitpotential und steil ansteigendem LFP-Potential bei hohen Ladezuständen. Die Zeit, während der das Graphitpotential negativ ist, nimmt daher sukzessive ab, bis schließlich kein metallisches Lithium mehr abgeschieden wird. Daher flachen die Kapazitätsverluste durch Lithium-Plating immer weiter ab, was zum Auftreten des Wendepunkts führt. Der gegenläufige Effekt zur Porenverstopfung ist somit der, ebenfalls durch Lithium-Plating verursachte, Verlust von zyklisierbarem Lithium. In Abb. 5.39 ist der Übergang zwischen diesen Effekten sehr gut anhand des Maximus der Alterungsrate erkennbar. Bei den untersuchten Alterungsbedingungen wirkt sich Lithium-Plating somit selbst entgegen. Die Alterungseffekte der Lithiumabscheidung bewirken daher langfristig eine Art elektrochemischen Schutzmechanismus der Zelle gegen Plating. Dieser wird allerdings erst nach Erreichen des EOL wirksam.

DCA liefert weitere Informationen über das Alterungsverhalten und die Degradationseffekte beim Auftreten von Lithium-Plating. Abbildung 5.42 zeigt die DC-Kurven der Spannungsprofile aus Abb. 5.40 während der Charakterisierungstests. Der signifikante Kapazitätsverlust des obersten Spannungsplateaus der Graphitelektrode ist hier als starke Abnahme der beiden DC-Peaks (Lade- und Entladerichtung) bei hohen Zellspannungen erkennbar. Im Vergleich dazu nimmt

die Kapazität der anderen Spannungsplateaus (Peakfläche) nur moderat ab. Dies ist ebenfalls charakteristisch für den Verlust von zyklisierbarem Lithium mit einem geringen Anteil von Aktivmaterialverlust [67]. Reiner Verlust von Graphitaktivmaterial konnte bei der Zellalterung in einem engen SOC-Bereich bei Raumtemperatur nachgewiesen werden (s. 5.2.6). Im Gegensatz zum Verlust von zyklisierbarem Lithium, nehmen bei Aktivmaterialverlust alle DC-Peaks gleichmäßig ab (s. Abb. 5.36).

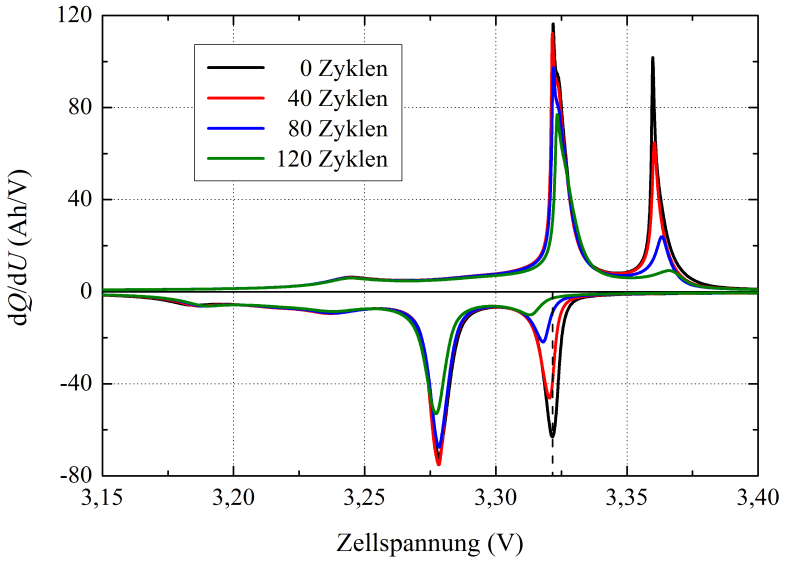

Abbildung 5.42: DCA der Spannungskurven aus Abbildung 5.40.

Der komplette Verlust des höchsten Spannungsplateaus (nach ca. 120 Zyklen) bedeutet, dass die letzte Interkalationsstufe des Graphits (LiC_6, *Stage* I) durch die veränderte Elektrodenbalance nicht mehr erreicht wird und damit keine Vollladung der Graphitelektrode mehr möglich ist. Dadurch erhöht sich das Potential der Graphitelektrode in diesem SOC-Bereich auf ca. 100 mV gg. Li/Li^+ (s. Abb. 2.4). Folglich tritt kein Lithium-Plating mehr auf, was zum Abflachen der Kapazitätsverluste in Abb. 5.38 führt.
Anhand des DC-Verhaltens sind auch Aussagen über Veränderungen der Zellimpedanz möglich. In Abb. 5.42 ist zu erkennen, dass die DC-Peaks in Laderichtung zu höheren und in Entladerichtung zu niedrigeren Zellspannungen verschoben werden. Dies deutet auf eine Zunahme der Zellimpedanz während der Tieftemperaturalterung hin. In Abbildung 5.43 ist die Verschiebung des oberen DC-Peaks in Entladerichtung (gestrichelte Linie in Abb. 5.42) dargestellt. Dieser Peak wird mit zunehmender Zyklenzahl zu niedrigeren Zellspannungen verschoben. Dabei muss beachtet werden, dass der Peak nach 120 Zyklen nicht mehr eindeutig identifizierbar ist. Die zunehmende Zellimpedanz ist vermutlich auf die metallische Lithiumschicht und die zugehörigen Oberflächenfilme zurückzuführen [156]. Allgemein bewirken zusätzliche resistive Schichten auf den Elektrodenpartikeln eine Erhöhung der Grenzflächenimpedanz aufgrund der langsameren Migration von Lithiumionen durch die Grenzschichten. Das Impedanzverhalten wird im Folgenden mittels EIS genauer untersucht.

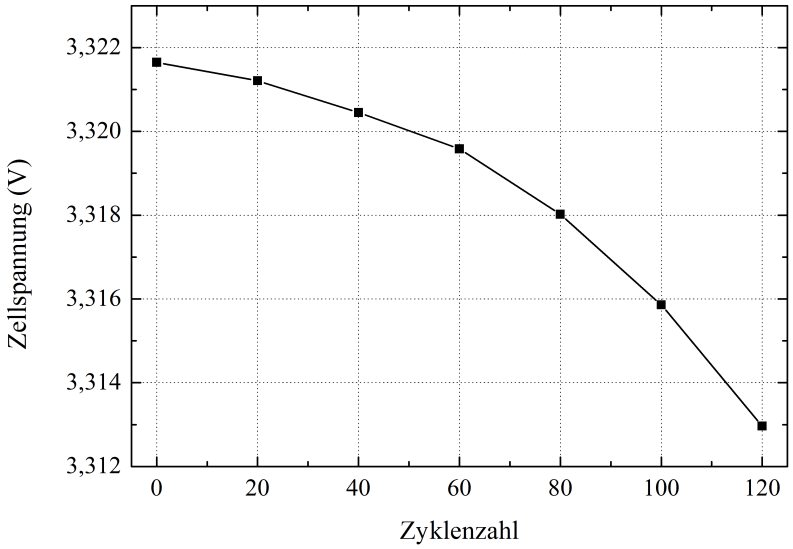

Abbildung 5.43: Verschiebung des oberen DC-Peaks (Entladerichtung) in Abbildung 5.42.

5.3.2.2 Impedanzverhalten

Die Impedanzmessungen (EIS) bei den Charakterisierungstests ermöglichen eine genauere Analyse der Impedanzzunahme. Abbildung 5.44 zeigt die Veränderung der Impedanzspektren (Nyquist-Plot) mit steigender Zyklenzahl bei den stärksten Alterungsbedingungen.

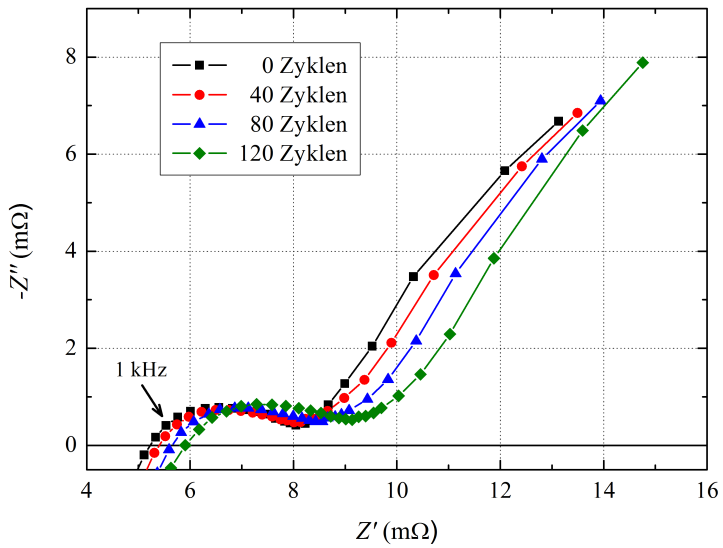

Abbildung 5.44: Impedanspektren während der Charakterisierungstests (25°C) bei verschiedenen Zyklenzahlen (Alterungsbedingungen: 1C, 0-1,0 SOC, -22°C).

Die Spektren weisen eine Rechtsverschiebung auf, was einer Zunahme des Widerstands R_0 ($Z'' = 0$) entspricht. Dieser beschreibt den ohmschen Zellwiderstand, welcher hauptsächlich vom Elektrolytwiderstand abhängt. Die Zunahme der Zellimpedanz beruht daher auf einer verringerten (ionischen) Leitfähigkeit des Elektrolyten. Diese Degradation ist auf die Elektrolytreduktion

(bzw. Reduktion von Lösemittelmolekülen) beim Kontakt mit metallischem Lithium zurückzuführen. Auf dem metallischen Lithium bilden sich dabei Oberflächenfilme (SEI), was zu irreversiblem Elektrolytverlust führt und damit die ionische Leitfähigkeit absenkt. Die mit Lithium-Plating einhergehende Porenverstopfung entspricht einer Verringerung der Porenradien, was den Massentransport durch die mit Elektrolyt gefüllten Poren zusätzlich beeinträchtigt. In Abbildung 5.45 ist die prozentuale Zunahme des Widerstands R_0 für alle untersuchten Alterungsbedingungen dargestellt.

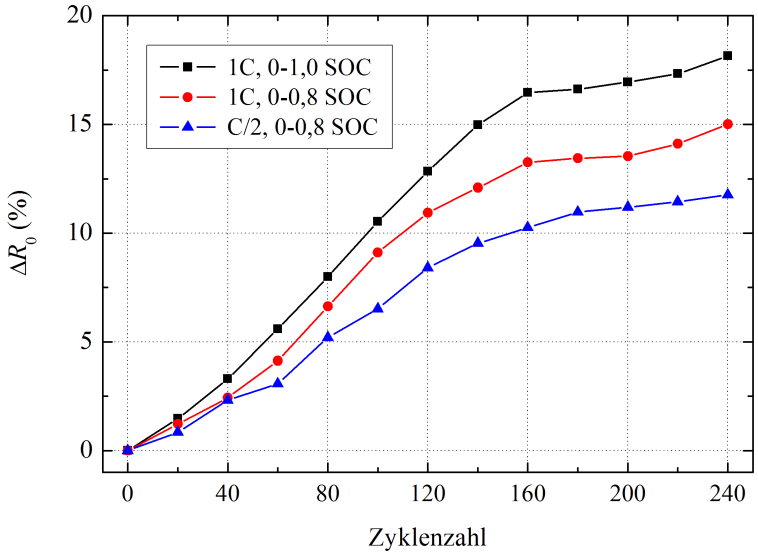

Abbildung 5.45: Prozentuale Zunahme des ohmschen Zellwiderstands bei den untersuchten Alterungsbedingungen.

Dabei ist bis ca. Zyklus 160 ein annähernd lineares Verhalten erkennbar. Kontinuierliches Lithium-Plating führt somit zu einem gleichmäßigen Anstieg des ohmschen Zellwiderstands. Für diesen Bereich kann eine lineare Regression durchgeführt werden, um die prozentuale Widerstandszunahme ΔR_0 pro Zyklus zu bestimmen. Die Details der linearen Regression sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Alterungsbedingungen	ΔR_0 (%/Zyklus)	R^2
1C, 0-1,0 SOC	0,1087	0,996
1C, 0-0,8 SOC	0,0897	0,9874
C/2, 0-0,8 SOC	0,0689	0,9901

Tabelle 5.2: Details der linearen Regression zum Anstieg des ohmschen Zellwiderstands bis Zyklus 160 (s. Abb. 5.45).

Wie von den Kapazitätstests (Abb. 5.38) zu erwarten, nimmt ΔR_0 bei Erhöhung des Ladestroms und des maximalen Ladezustands zu. Diese Alterungsbedingungen verstärken Lithium-Plating und damit die Degradation des Elektrolyten (bzw. irreversibler Verbrauch). Aufgrund der entsprechenden Polarisationseffekte führt die Zunahme des ohmschen Zellwiderstands zu Ka-

pazitätsverlusten [170], da die Spannungsgrenzen schneller erreicht werden. Die hohen Werte des Bestimmtheitskoeffizienten R^2 bestätigen die Annahme eines linearen Verhaltens bei allen untersuchten Alterungsbedingungen.
Nach 160 Zyklen wird jedoch ein Abflachen der Widerstandszunahme beobachtet. Dies steht in Zusammenhang mit dem Verhalten der relativen Kapazität und der Alterungsrate (s. Abb. 5.38 und 5.39), welche bei der entsprechenden Zyklenzahl ebenfalls ein abflachendes Verhalten aufweisen. Die Impedanzuntersuchungen bestätigen somit den Rückgang der Kapazitätsverluste durch Lithium-Plating aufgrund der veränderten Elektrodenbalance, da infolgedessen auch die Elektrolytdegradation abnimmt.
Es bleibt anzumerken, dass für die anderen Impedanzbeiträge von Ladungstransfer und Festphasendiffusion keine eindeutige Abhängigkeit von der Zyklenzahl (bzw. Alterungszustand) erkennbar ist. Die Degradation des Elektrolyten ist daher maßgeblich für die Zunahme der Zellimpedanz verantwortlich und ein wichtiger Alterungseffekt von Lithium-Plating.

5.3.3 Reversibilität der Kapazitätsverluste

Wie bereits bei den Untersuchungen der kurzfristigen Effekte von Lithium-Plating gezeigt wurde (5.2.4.4), besitzt der Plating-Prozess eine relativ hohe Reversibilität. Daher wird im Folgenden die Reversibilität der langfristigen Kapazitätsverluste aufgrund von Lithium-Plating genauer analysiert. Dies erfolgt durch weiteres Zyklen der Zellen bei 25°C im Anschluss an die Alterungszyklen (s. Abschnitt 4.3). In Abbildung 5.46 ist das Verhalten der relativen Kapazität während der Zyklen bei 25°C für die verschiedenen Alterungsbedingungen gezeigt.

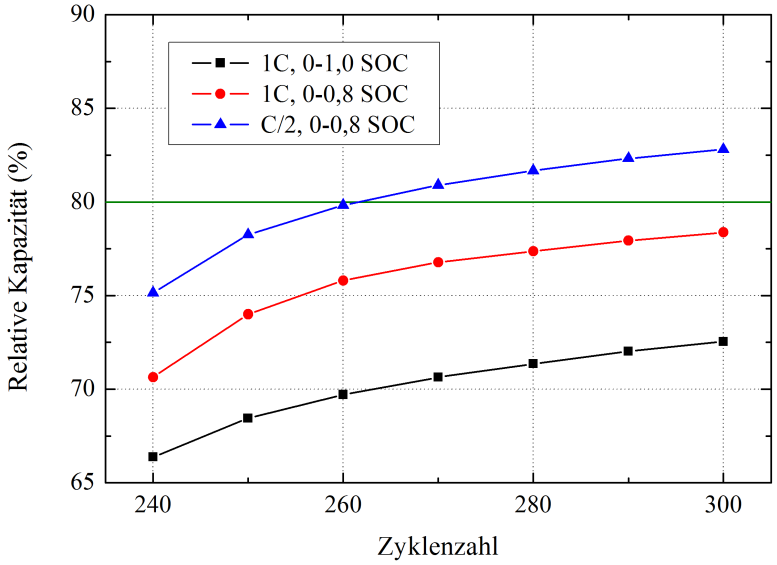

Abbildung 5.46: Zunahme der relativen Kapazität während der Zyklen bei 25°C für die untersuchten Alterungsbedingungen.

Der Kapazitätsanstieg liegt bei den untersuchten Alterungsbedingungen im Bereich von ca. 6-8% nach 60 Zyklen bei 25°C. Folglich sind die Kapazitätsverluste bis zu einem gewissen Grad reversibel. Der Kapazitätsanstieg flacht bis zum Ende der Reversibilitätstests (300 Zyklen) ab, was auf die Annäherung einer konstanten Zellkapazität hindeutet. Damit lässt sich die Reversibilität der langfristigen Kapazitätsverluste durch Lithium-Plating bei diesem Alterungszustand bestimmen. Für die verschiedenen Alterungsbedingungen ergben sich folgende Reversibilitätswerte: 18,2% (1C, 0-1,0 SOC), 26,5% (1C, 0-0,8 SOC) und 30,6% (C/2, 0-0,8 SOC). Erhöhung des Ladestroms und des maximalen Ladezustands führt somit zu einer Verringerung der Reversibilität des Plating-Prozesses. Diese Bedingungen verstärken nicht nur Lithium-Plating, sondern bewirken auch die Abscheidung von Lithiumstrukturen, welche den irreversiblen Anteil des Plating-Prozesses (totes Lithium und Oberflächenfilme) erhöhen und daher die langfristige Reversibilität absenken.
Bei der Zelle mit der höchsten relativen Kapazität nach der Tieftemperaturalterung (mildeste Alterungsbedingungen) führt das Zyklen bei erhöhter Temperatur sogar dazu, dass die Zellkapazität wieder auf über 80% des Anfangswerts ansteigt (SOH $>$ 0). Die Zunahme der Reversibilität beruht auf einer Beschleunigung der Diffusion von Lithiumionen in den Aktivmaterialpartikeln und im Elektrolyten bei Temperaturerhöhung (Arrhenius-Gleichung). Es wird angenommen, dass dies zu einer elektrochemischen Reaktivierung von isolierten Graphitpartikeln und einem gewissen Teil des metallischen Lithiums führt. Jedoch kann nur reversibel abgeschiedenes Lithium wieder aktiviert werden, da hierfür der elektrische Kontakt zur Graphitelektrode nötig ist. Die Temperaturzunahme erhöht auch die Geschwindigkeit der chemischen Interkalation von metallischem Lithium, da dies ebenfalls einen Diffusionsprozess darstellt. Folglich kann metallisches Lithium schneller in die Graphitelektrode interkaliert und damit Kapazität zurückgewonnen werden. Durch die teilweise Auflösung des abgeschiedenen Lithiums werden auch manche Graphitpartikel wieder elektrochemisch aktiviert.
Die weitere Analyse des reversiblen Kapazitätsverlusts erfolgt mittels DVA und den relativen Kapazitäten der verschiedenen Bereiche (B-D), welche in Abbildung 5.47 gezeigt sind.

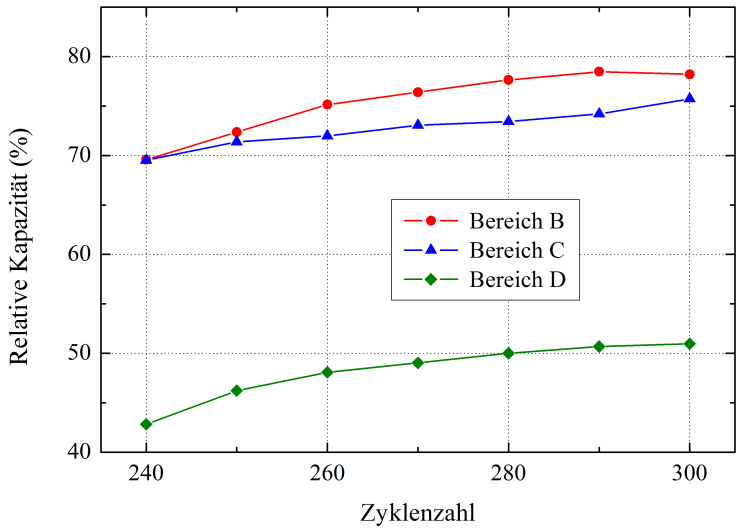

Abbildung 5.47: Relative Kapazitäten der verschiedenen Bereiche (s. Abb. 5.41 oben) während der Zyklen bei 25°C (Alterungsbedingungen: 1C, 0-1,0 SOC).

Das ähnliche Kapazitätsverhalten der drei Regionen zeigt, dass der Anstieg der Zellkapazität (bzw. reversibler Kapazitätsverlust) hauptsächlich auf die Reaktivierung von Aktivmaterial (Graphitpartikel) zurückzuführen ist. Der Kapazitätsbereich A ist während der Zyklen bei 25°C nahezu konstant, weshalb dieser in obiger Abbildung nicht gezeigt ist.
Die Reversibilität der langfristigen Kapazitätsverluste durch Lithium-Plating hängt auch stark von der Morphologie des abgeschiedenen Lithiums ab. Eine hohe Reversibilität wird für metallisches Lithium mit geringer aktiver Oberfläche erwartet, da in diesem Fall die irreversiblen Nebenreaktionen (z.B. Oberflächenfilmbildung) abnehmen. Dichte Lithiumstrukturen mit geringer Oberfläche sind typisch für Lithium-Plating bei tiefen Temperaturen. Dagegen treten bei Hochtemperatur-Plating eher Lithiumstrukturen mit großer aktiver Oberfläche auf (dendritisch, moosartig). Diese fragilen Strukturen sind sehr anfällig für elektrischen Kontaktverlust und erhöhen den Anteil irreversibler Nebenreaktionen. Daher ist eine merkliche Abnahme der Reversibilität zu erwarten [83]. Des Weiteren kann die Morphologie des metallischen Lithiums auch durch eine inhomogene Stromverteilung beeinflusst werden.

5.3.4 Post-mortem-Analyse

Die Post-mortem-Analyse der gealterten Zellen, bzw. die nicht-elektrochemischen Untersuchungen nach der Zellöffnung, beinhaltet die optische und quantitative Charakterisierung von Lithium-Plating. Dazu zählen die optischen Eigenschaften der gealterten Elektrodenoberflächen und die Bestimmung von Dicke und Flächenmasse des metallischen Lithiums. Die Zellöffnungen und Post-mortem-Analysen wurden am ZSW durchgeführt. Diese Untersuchungen dienen einerseits zur Bestätigung der elektrochemischen Ergebnisse und liefern zudem weitere Details über die Degradationseffekte von Lithium-Plating. Dabei ist zu beachten, dass anhand von (zerstörungsfreien) elektrochemischen Untersuchungen nur bedingt Aussagen bezüglich der strukturellen und makroskopischen Effekte von Alterungsprozessen möglich sind. Daher ist gerade die Kombination beider Charakterisierungsmethoden besonders aussagekräftig. Der entscheidende Vorteil der zerstörungsfreien Analyse besteht darin, dass das Alterungsverhalten der Zelle während ihrer gesamten Lebensdauer verfolgt bzw. untersucht werden kann. Dagegen sind die Ergebnisse der Post-mortem-Analyse, aufgrund der irreversiblen Zerstörung der Zelle beim Öffnen, auf den entsprechenden Zeitpunkt der Zellöffnung beschränkt.
Die im Folgenden gezeigten Untersuchungen liefern wichtige Informationen über die metallische Lithiumschicht, welche nur durch direkte Charakterisierung der gealterten Graphitelektroden zugänglich sind. Wie bereits oben angedeutet, ist dazu eine Vielzahl an Zellöffnungen nötig.
Die mittels Post-mortem-Analyse untersuchten Zellen wurden bei den stärksten, hier untersuchten Plating-Bedingungen gezykelt (1C, 0-1,0 SOC, -22°C), um möglichst viel metallisches Lithium auf der Elektrodenoberfläche zu erhalten. Bis Zyklus 120 erfolgen die Zellöffnungen alle 20 Zyklen, anschließend (bis Zyklus 200) nur noch alle 40 Zyklen.

5.3.4.1 Oberflächen der gealterten Graphitelektroden

Die optische Charakterisierung der unterschiedlich stark gealterten Graphitelektroden ist die erste Untersuchung nach der Zellöffnung, wobei zunächst die verschiedenen Lagen des Zellwickels getrennt werden müssen. Danach werden Teile der Graphitelektrode (innerer und äußerer Bereich des Elektrodenwickels) in der Glovebox zugeschnitten. Die Aufnahme der Fotos erfolgt unmittelbar nach dem Ausschleusen der Elektrodenstücke, um Reaktionen des metallischen Lithiums mit der Umgebungsluft zu vermeiden. Die genauen Details dieser Zellöffnungen sind im experimentellen Teil beschrieben (s. Abschnitt 4.3). Die Bilder der gealterten Graphitelektroden sind in Abbildung 5.48 mit zunehmender Zyklenzahl gezeigt.

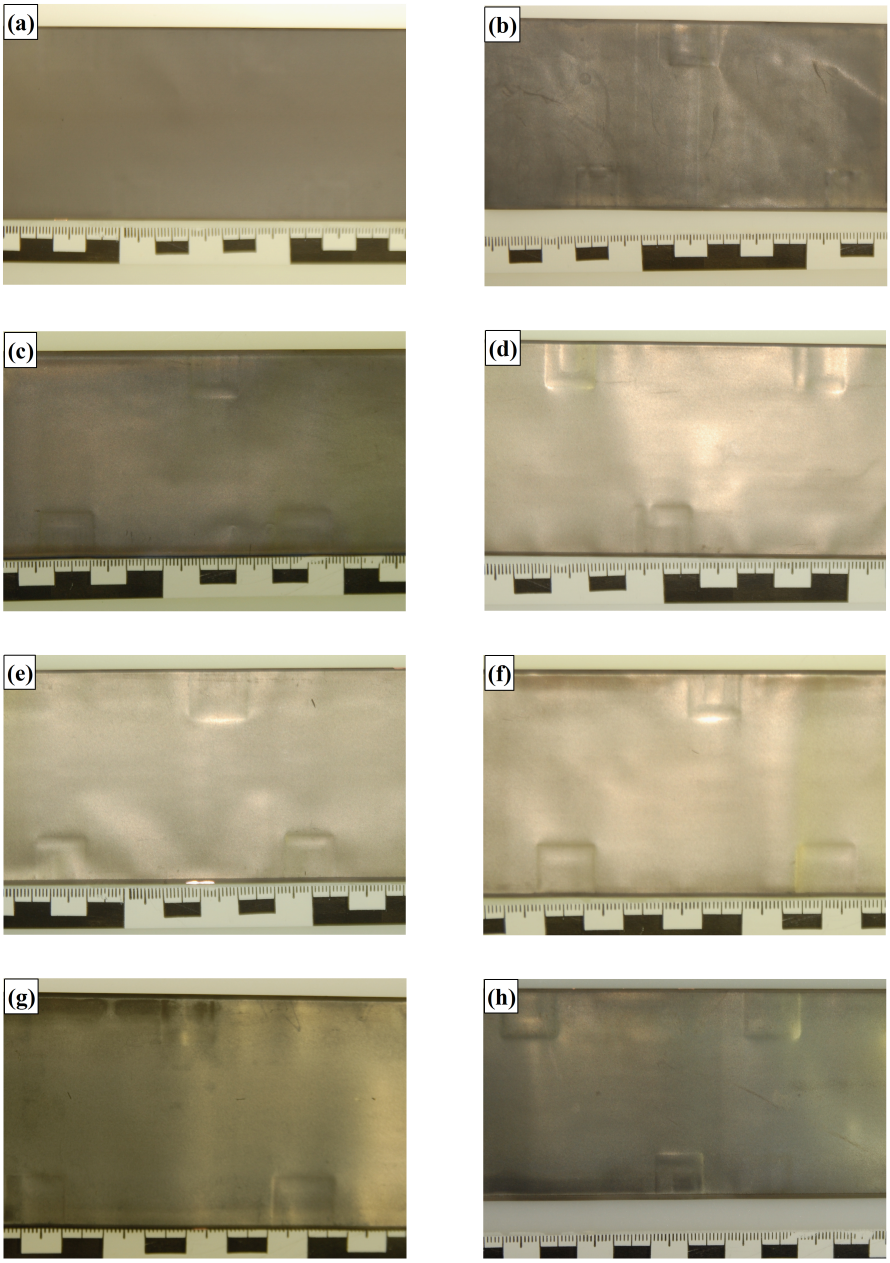

Abbildung 5.48: Bilder der Graphitelektrode bei verschiedenen Zyklenzahlen nach den Alterungszyklen mit 1C - 1,0 SOC (-22°C): (a) 0 Zyklen, (b) 40 Zyklen, (c) 60 Zyklen, (d) 80 Zyklen, (e) 100 Zyklen, (f) 120 Zyklen, (g) 160 Zyklen, (h) 200 Zyklen.

Die Graphitelektrode der ungezykelten Referenzzelle (Abb. 5.48a) weist eine graue Farbe auf, welche durch den entsprechenden Lithiierungsgrad (bzw. Ladezustand) des Graphitaktivmaterials hervorgerufen wird [145, 158]. Mit zunehmender Alterung (bzw. Zyklenzahl) verändert sich die Elektrodenoberfläche, wobei erst nach 80 Zyklen (Abb. 5.48d) ein kompletter Film aus metallischem Lithium beobachtet werden kann. Die Untersuchung der kurzfristigen Plating-Effekte zeigt jedoch, dass Lithium-Plating bereits beim ersten Ladezyklus auftritt (s. 5.2.1). Vermutlich erfolgt die Abscheidung von metallischem Lithium also zunächst in den Poren der Graphitelektrode. Diese Beobachtung unterstützt die Vermutung, dass die zunehmende Alterungsrate bis zum Wendepunkt der Kapazitätsverluste (Abb. 5.38 und 5.39) durch Porenverstopfung verursacht wird. Dies wird noch ausführlicher bei den Untersuchungen zur Dicke und Flächenmasse der Lithiumschicht diskutiert.
Das metallische Lithium erscheint sehr gleichmäßig und flächig auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden (nach 80 Zyklen, Abb. 5.48d) und zeigt eine silberne Farbe. Dabei ist die gesamte Elektrode mit einer metallischen Lithiumschicht bedeckt und es gibt keine Anzeichen für die Bildung von hochreaktiven dendritischen Lithiumstrukturen. Diese dichte und einheitliche Abscheidungsstruktur ist typisch für Lithium-Plating bei tiefen Temperaturen, da bei diesen Bedingungen die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der inneren Zellstruktur stark verändert werden. Flexibilität und Elastizität der Elektrodenlagen sind bei niedrigen Temperaturen sehr gering (mechanisch starr), wodurch das Lithium sehr gleichmäßig auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden wird. Im Gegensatz dazu werden bei hohen Temperaturen eher lokale Inseln von metallischem Lithium oder Dendriten erwartet, welche aufgrund der größeren aktiven Oberfläche eine viel höhere Reaktivität aufweisen. Die vermutete dichte Struktur und damit geringe aktive Oberfläche des bei tiefen Temperaturen abgeschiedenen Lithiums führt dagegen zu einer relativ geringen Reaktivität bei Wasserkontakt (s. 5.2.1).
Zudem fällt auf, dass die Elektrodenoberfläche mit zunehmender Zyklenzahl immer stärker austrocknet. Dies deutet auf starken Elektrolytverlust durch Lösemittelreduktion hin, was bereits bei den Impedanzunteruchungen (5.3.2.2) als Ursache für die Zunahme des ohmschen Zellwiderstands diskutiert wurde. Die optische Untersuchung der Elektrodenoberflächen unterstützen somit die Ergebnisse der elektrochemischen Impedanzmessungen.
Bis 120 Zyklen (Abb. 5.48f) sind keine signifikanten Veränderungen der metallischen Lithiumschicht erkennbar. Erst nach 160 Zyklen (Abb. 5.48g) erscheint die Farbe der Elektrodenoberfläche verblasst. Die ursprünglich gleichmäßige Lithiumschicht ist stark verdünnt, wobei an manchen Stellen auch die graue Graphitoberfläche wieder sichtbar wird. Dies zeigt qualitativ, dass bei dieser Zyklenzahl (bzw. Alterungszustand) kein Lithium-Plating mehr auftritt, was bereits bei der Untersuchung des Kapazitätsverlusts nachgewiesen werden konnte (s. 5.3.1 und 5.3.2). Das Auflösen von metallischem Lithium erfolgt durch chemische Interkalation, sobald kein weiteres Lithium mehr abgeschieden wird. In diesem Zusammenhang ist auch der Kapazitätsgewinn des Bereichs D nach 160 Zyklen zu erwähnen (s. Abb. 5.41 unten), was eine Reaktivierung von zyklisierbarem Lithium durch Interkalation in die Graphitelektrode anzeigt. Folglich nimmt die Menge des metallischen Lithiums sukzessive ab und die Lithiumschicht wird dünner.

In Abbildung 5.49 ist die Aufnahme der Oberfläche einer LFP-Elektrode aus einer gealterten Zelle nach der Öffnung gezeigt. Die positive Elektrode weist dabei keine Degradationsmerkmale, wie z.B. Risse oder Ablagerungen, auf. Dies bestätigt die hohe Lebensdauer und Stabilität von LFP, da bei dieser Elektrode keine Isolation von Aktivmaterial durch Kontaktverlust auftritt.

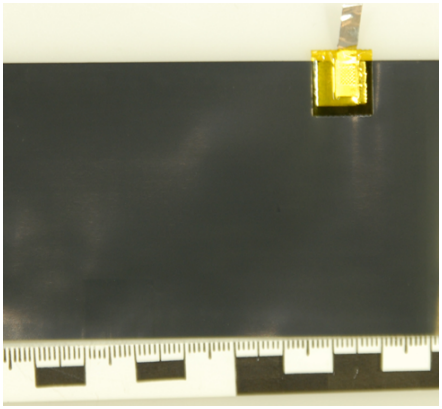

Abbildung 5.49: Bild der LFP-Elektrode aus einer gealterten Zelle.

Die optische Charakterisierung der Elektrodenoberflächen stimmt mit den Ergebnissen der rein elektrochemischen Untersuchungen des Kapazitätsverlusts und der Impedanzerhöhung überein. Zudem wird ein makroskopischer Eindruck von Lithium-Plating und dessen langfristiger Effekte gewonnen. Die folgenden Untersuchungen liefern quantitative Informationen über die metallische Lithiumschicht anhand der Bestimmung von Dicke und Flächenmasse.

5.3.4.2 Dicke der Lithiumschicht

Zerstörungsfreie Messungen der Zelldicke (bei Lithium-Plating) sind nur an Pouch-Zellen möglich [104]. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen erfolgt die Dickenmessung nach der Zellöffnung direkt an der Elektrode. Im Folgenden wird zunächst das experimentelle Vorgehen erläutert.
Vor den Aufnahmen der gealterten Graphitelektroden wurden die beiden Elektroden vom Separator getrennt. Die Ablösung des Kupferstromableiters von der negativen Elektrode erfolgt durch Abspülen mit Wasser, wodurch der Stromableiter einfach abgezogen werden kann. Dabei muss beachtet werden, dass die Stromableiter auf beiden Seiten beschichtet sind. Zur Bestimmung der Dicke des Stromableiters d_{Cu} wird von diesem eine kreisrundes Stück mit einer Fläche von 10 cm^2 ausgestanzt. Für die Dichte von Kupfer werden 8,92 $\mathrm{g/cm}^3$ angenommen. Aus der Masse des ausgestanzten Stücks ergibt sich für die Dicke des Kupferstromableiters damit ein Wert von ca. 10 µm. Dies wird ausschließlich an der ungealterten Zelle ohne Lithium-Plating (0 Zyklen) durchgeführt, welche als Referenz für alle gealterten Graphitelektroden dient. Für die Dicke des Aktivmaterials d_{AM} ergibt sich folglich:

$$d_{\mathrm{AM}} = \frac{d_{\mathrm{Elektr.}} - d_{\mathrm{Cu}}}{2} \tag{5.10}$$

Die Bestimmung der Elektrodendicke $d_{\text{Elektr.}}$ (2 Aktivmateriallagen + Stromableiter) erfolgt mit einem digitalen Dickenmessgerät von *Mitutoyo* (Auflösung: 0,1 µm). Alle Dickenmessungen werden unmittelbar nach der Bilderaufnahme durchgeführt, um Störeinflüsse durch Reaktionen mit der Umgebungsluft zu minimieren. Zur Mittelwertbildung (bzw. Reproduzierbarkeit) wird die Elektrodendicke dabei an fünf verschiedenen Stellen bestimmt. Die Dicke des ungealterten Aktivmaterials beträgt ca. 40 µm bei der Graphitelektrode und ca. 68 µm bei der positiven LFP-Elektrode.
Die Dicke der Lithiumschicht d_{Li} entspricht der relativen Dickenzunahme des Graphitaktivmaterials, bezogen auf die ungealterte Referenzzelle (d^0_{AM}):

$$d_{\text{Li}} = d_{\text{AM}} - d^0_{\text{AM}} \tag{5.11}$$

Dabei wird angenommen, dass metallisches Lithium vorwiegend in den oberflächennahen Poren des Graphitaktivmaterials und auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden wird. Da sich die Zellen nach der Stufenentladung (Abschnitt 4.3) bei einem vergleichbaren Ladezustand befinden, wird die Dicke des reinen Aktivmaterials (ohne Lithium-Plating) als konstant betrachtet. Somit ist der Wert für die Dicke der Lithiumschicht eher als Kombination aus der Dickenzunahme der oberflächennahen Graphitschichten (durch Lithium-Plating) und der eigentlichen Lithiumschicht auf der Elektrodenoberfläche zu verstehen.

Die Dickenänderung durch Lithium-Plating bei fortschreitender Alterung (bzw. Zyklenzahl) ist in Abbildung 5.50 gezeigt. Während den ersten 80 Zyklen ist eine annähernd lineare Dickenzunahme um ca. 2 µm zu beobachten. Jedoch ist auf der Elektrodenoberfläche bei diesen Zyklenzahlen (Abb. 5.48a-c) keine metallische Lithiumschicht erkennbar. Nach obiger Diskussion kann dies als Lithium-Plating in den oberflächennahen Poren der Graphitelektrode interpretiert werden. Dies bestätigt die Annahme der Porenverstopfung, welche bei den elektrochemischen Messungen als Zunahme der Alterungsrate erkennbar ist (s. Abb. 5.39).

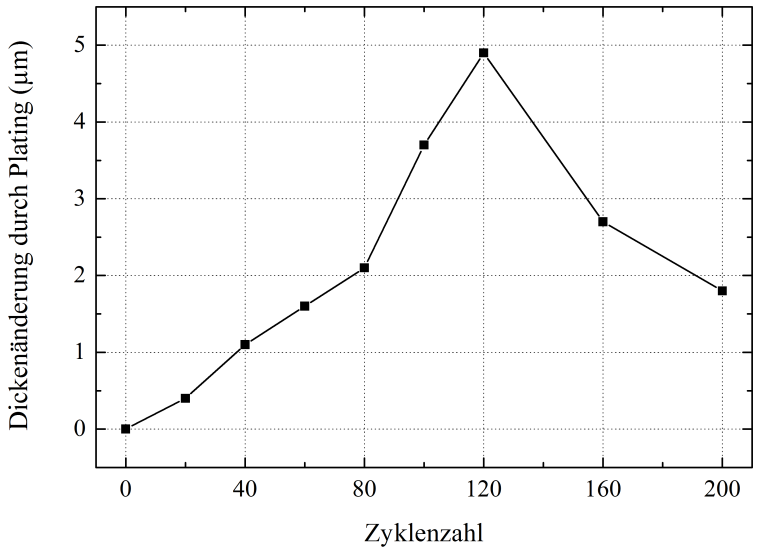

Abbildung 5.50: Dickenänderung der Graphitelektrode durch Lithium-Plating während der Alterungszyklen (1C, 0-1,0 SOC, -22°C).

Nach 80 Zyklen erfolgt eine starke Dickenzunahme bis zum Maximalwert von ca. 5 µm bei Zyklus 120. Genau in diesem Bereich ist eine komplette Lithiumschicht auf der Elektrodenoberfläche zu beobachten (Abb. 5.48d-f). Es wird daher angenommen, dass das metallische Lithium zwischen 80 und 120 Zyklen direkt auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden wird. Die reine Lithiumschicht würde demanch eine maximale Dicke von 3 µm aufweisen. Folglich gibt es zwei Wachstumsmechanismen während des Zyklens bei Plating-Bedingungen. Dabei erfolgt die Abscheidung auf der Graphitelektrode als sichtbare Lithiumschicht erst, wenn die (oberflächennahen) Poren bzw. Partikel kein metallisches Lithium mehr aufnehmen können bzw. verstopft sind. Nach 120 Zyklen nimmt die Dicke der Lithiumschicht ab und erreicht nach 200 Zyklen wieder ungefähr den Wert bei 80 Zyklen, also ohne metallische Lithiumschicht auf der Elektrodenoberfläche. Dies stimmt mit den optischen Eindrücken der Graphitelektroden bei diesen Zyklenzahlen (Abb. 5.48g-h) überein. Die Lithiumschicht erscheint nach 160 Zyklen ausgedünnt und verblasst, wobei am Rand der Elektrode auch die Graphitoberfläche wieder sichtbar wird. Nach 200 Zyklen ist die Lithiumschicht auf der Elektrodenoberfläche fast komplett verschwunden und der Zustand der Elektrode ähnelt wieder dem nach 40 bzw. 60 Zyklen.
Die Dickenmessungen (in Kombination mit den Bildern der Elektrodenoberflächen) bestätigen die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen, wonach ab einer bestimmten Zyklenzahl aufgrund der veränderten Elektrodenbalance kein Lithium-Plating mehr auftritt. Im weiteren Verlauf kann das reversibel abgeschiedene Lithium wieder in die Graphitelektrode interkalieren oder beim Entladen oxidiert werden. Dies führt zum Abflachen der Kapazitätsverluste und letzlich zu deren Reversibilität. Bei den gezeigten Dickenmessungen muss beachtet werden, dass auch die Oberflächenfilme (bzw. SEI) auf dem metallischen Lithium mitgemessen wurden. Aufgrund der geringen Filmdicke von ca. 10 nm [156, 176] kann dies aber vernachlässigt werden.
Zu diskutieren bleibt der Zustand und das Verhalten der metallischen Lithiumschicht auf der Elektrodenoberfläche. Vor der Zellöffnung werden die Zellen mittels Stufenentladung bei Raumtemperatur vollständig entladen. Demnach dürfte kein reversibel abgeschiedenes Lithium mehr vorhanden sein, da dies während der Stufenentladung entweder oxidiert oder chemisch interkaliert wird. Es kann sich folglich nur um irreversibel abgeschiedenes bzw. totes Lithium handeln, welches nicht mehr elektrochemisch aktiv ist und durch Oberflächenfilmbildung passiviert wurde. Diese isolierte Lithiumschicht scheint auch keinen Einfluss auf das Impedanzverhalten der Zelle zu haben (Abb. 5.44), was den Zustand der elektrochemischen Inaktivität bestätigt. Vermutlich täuscht der rein optische Eindruck einer sehr dichten Struktur und Diffusionsvorgänge werden durch die Lithiumschicht nicht gestört. Außerdem wäre es denkbar, dass die reine Lithiumschicht nur sehr dünn ist und der Großteil des metallischen Lithiums in den oberflächennahen Poren der Graphitelektrode abgeschieden wird. In diesem Fall würde die beobachtete Dickenzunahme hauptsächlich in den obersten Graphitschichten auftreten.

5.3.4.3 Flächenmasse des abgeschiedenen Lithiums

Die Flächenmasse des abgeschiedenen Lithiums ist die wichtigste quantitative Information über Lithium-Plating. Dazu werden kreisrunde Stücke mit einer Gesamtfläche von 20 cm^2 (beidseitig beschichtet) von den Graphitelektroden ausgestanzt. Dies erfolgt im inneren und äußeren Bereich des Elektrodenwickels, um die Lithiumverteilung in der Zelle zu untersuchen. Bei Kenntnis der Gesamtfläche der negativen Elektrode, kann die Flächenmasse des abgeschiedenen Lithiums auch auf die komplette Zelle umgerechnet werden. Für den hier gewählten Ansatz zur Bestimmung der Flächenmasse müssen jedoch einige Annahmen getroffen werden, um aussagefähige Ergebnisse zu erhalten. Es wird angenommen, dass das metallische Lithium während langfristigem Trocknen an Luft vollständig zu Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) umgesetzt wird. Dabei reagiert Lithium zuerst mit Luftstickstoff zu Lithiumnitrid (Li_3N) und daraufhin mit Wasser (Luftfeuchtigkeit) zu Lithiumhydroxid (LiOH). Dieses reagiert mit CO_2 weiter zu Lithiumcarbonat als Endprodukt [164]. Durch Trocknen im Ofen wird der restliche Elektrolyt vollständig verdampft und die Elektrodenstücke werden anschließend im getrockneten Zustand gewogen. Aufnahmen von getrockneten Elektrodenoberflächen sind in Abbildung 5.51 gezeigt.

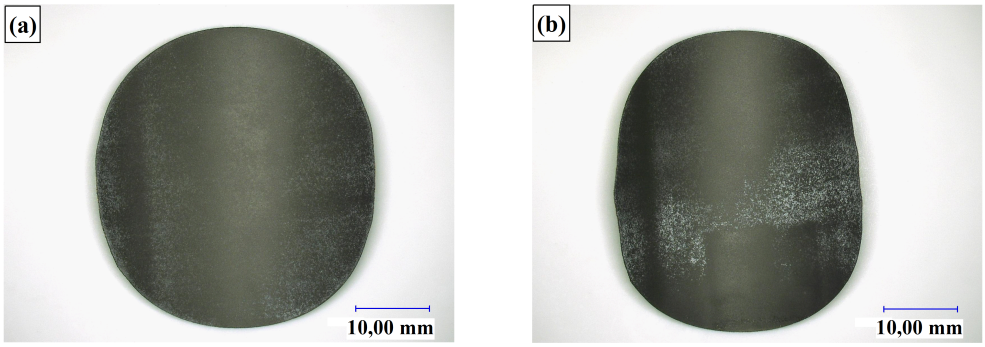

Abbildung 5.51: Bilder von getrockneten Graphitelektroden bei unterschiedlichem Alterungszustand: (a) 60 Zyklen und (b) 100 Zyklen.

Dabei ist ein weißer Niederschlag aus Lithiumcarbonat auf der Elekrodenoberfläche zu erkennen. Es scheint, als ob auf der stärker gealterten Elektrode mehr Lithiumcarbonat vorhanden ist und somit auch mehr Lithium abgeschieden wurde. Im Folgenden wird die Berechnung der Flächenmasse des metallischen Lithiums genauer erläutert.
Die Graphitelektrode der ungealterten Referenzzelle (0 Zyklen) dient wieder als Bezugspunkt für alle gealterten Elektroden. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Massenabnahme während des Trockenvorgangs bei der ungealterten Graphitelektrode ausschließlich auf den Elektrolytverlust zurückzuführen ist. Die Menge an verdampftem Elektrolyt wird als konstant angenommen. Folglich kann die Flächenmasse des abgeschiedenen Lithiums über die relative Massenzunahme der getrockneten Elektroden (Bildung von Li_2CO_3) berechnet werden. Diese Massenzunahme entspricht dabei der Masse an Carbonatanionen (CO_3^{2-}) m_{Carbonat}, da das Lithium bereits in metallischer Form auf der Elektrode vorhanden ist. Daraus lässt sich dann die entsprechende Stoffmenge n_{Carbonat} berechnen:

$$n_{\mathrm{Carbonat}} = \frac{m_{\mathrm{Carbonat}}}{M_{\mathrm{Carbonat}}} \tag{5.12}$$

Die molare Masse von Carbonat M_{Carbonat} beträgt 60,01 g/mol. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung von Lithiumcarbonat wird die Masse des abgeschiedenen Lithiums m_{Li} wie folgt berechnet:

$$m_{\text{Li}} = 2 \cdot n_{\text{Carbonate}} \cdot M_{\text{Li}} \tag{5.13}$$

Die entsprechenden Flächenmassen (mg/cm²) sind in Abbildung 5.52 für den inneren und äußeren Bereich des Elektrodenwickels in Abhängigkeit von der Zyklenzahl aufgetragen.

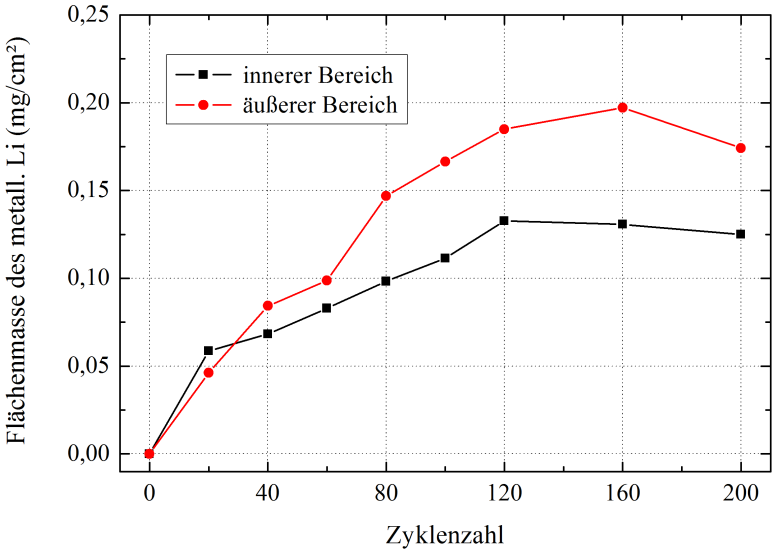

Abbildung 5.52: Flächenmasse des metallischen Lithiums während der Alterungszyklen (1C, 0-1,0 SOC, -22°C) im inneren und äußeren Bereich des Elektrodenwickels.

Für den inneren Bereich ist ein kontinuierlicher Anstieg bis zum Maximum bei Zyklus 120 erkennbar. Weiteres Zyklen führt zu einer geringen Abnahme der Flächenmasse des abgeschiedenen Lithiums. Folglich tritt bei diesen Zyklenzahlen kein Lithium-Plating mehr auf, wobei die abnehmende Flächenmasse auf chemische Interkalation von reversibel abgeschiedenem Lithium zurückzuführen ist. Das Verhalten der Flächenmasse des metallischen Lithiums unterstützt somit die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen. Beim Vergleich mit den Dickenmessungen (Abb. 5.50) fällt auf, dass die Flächenmasse bei hohen Zyklenzahlen weniger stark abnimmt als die Dicke der Lithiumschicht. Das Maximum liegt aber in beiden Fällen bei Zyklus 120 (für den inneren Bereich). Somit ist nach 120 Zyklen von einer Verdichtung der Lithiumstruktur auszugehen, welche sich als starke Abnahme der Schichtdicke äußert.
Über die Dichte von metallischem Lithium ($\rho_{\text{Li}} = 0,534$ g/cm³) lässt sich aus der Flächenmasse FM_{Li} die Dicke einer vergleichbaren reinen Lithiumschicht abschätzen. Die Struktur der metallischen Schicht wird dabei als starrer bzw. kompakter Quader angenommen:

$$d_{\text{Li}} = \frac{\text{FM}_{\text{Li}}}{\rho_{\text{Li}}} \tag{5.14}$$

Nach 80 Zyklen beträgt die Flächenmasse des metallischen Lithiums im inneren Bereich ca. 0,1 mg/cm². In diesem Beispiel ergibt sich für die Dicke der angenommenen Lithiumschicht ein Wert von ca. 1,9 µm, welcher mit der gemessenene Dicke (s. Abb. 5.50) annähernd übereinstimmt bzw. in derselben Größenordnung liegt. Dies verdeutlicht die Aussagekraft der Untersuchungen nach den Zellöffnungen, wobei zwischen Lithium-Plating in den Poren und auf der Elektrode unterschieden werden muss.
Die Flächenmasse im äußeren Bereich des Elektrodenwickels weist ein ähnliches Verhalten auf wie im inneren Bereich, wobei das Maximum erst bei Zyklus 160 auftritt. Dies ist vermutlich auf Unterschiede im internen (mechanischen) Druck der Zelle zurückzuführen. Es wird angenommen, dass der mechanische Druck zwischen den Elektrodenlagen aufgrund der engeren Wicklung (kleinerer Radius) im inneren Bereich des Elektrodenwickels größer ist. Dieser erhöhte Druck wirkt Lithium-Plating mechanisch entgegen (s. 2.6.2) und führt auch zu stärkeren Inhomogenitäten der Strom- und Spannungsverteilung in der Zelle, welche die Lithiumabscheidung im inneren Bereich abschwächen. Folglich ist die Flächenmasse des abgeschiedenen Lithiums im äußeren Bereich größer als im inneren Bereich (außer zu Beginn nach 20 Zyklen) und auch das Maximum wird erst bei einer höheren Zyklenzahl beobachtet. Es liegt also eine inhomogene Verteilung des metallischen Lithiums in der Zelle vor, wobei Lithium-Plating verstärkt im äußeren Bereich des Elektrodenwickels auftritt.
An dieser Stelle sollen die mechanischen Effekte des metallischen Lithiums in der Zelle noch genauer diskutiert werden. Dies spielt möglicherweise eine wichtige Rolle für das Plating-Verhalten, da die Lithiumschicht mit einer Dicke von 5 µm (bzw. 3 µm) einen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Verhältnisse in der Zelle hat (Dicke der Graphitelektrode: ca. 40 µm). Daher ist eine Art mechanisches Limit für Lithium-Plating denkbar, bei welchem die Zelle keine weiteres Lithium in metallischer Form mehr aufnehmen kann. Eine mögliche Folge wäre, dass das metallische Lithium in die Graphitstruktur gepresst und damit wieder teilweise interkaliert wird.

Abschließend wird die Flächenmasse des abgeschiedenen Lithiums auf die gesamte Zelle umgerechnet. Die geometrische Gesamtoberfläche der Graphitelektrode beträgt ca. 2000 cm² (173,6 cm lang und 5,75 cm breit, beidseitig beschichtet). Dies ermöglicht die Bestimmung der Masse des pro Zyklus abgeschiedenen Lithiums, welche in Abbildung 5.53 über der Zyklenzahl aufgetragen ist. Hierbei wird eine homogene Lithiumverteilung in der Zelle angenommen. Die angegebenen Werte sind über die jeweilige Zyklenanzahl zwischen zwei Messpunkten gemittelt.
Wie von den obigen Diskussionen zu erwarten, nimmt die Masse des pro Zyklus abgeschiedenen Lithiums mit der Zyklenzahl (bzw. Alterung) ab. Daher liegt das Maximum auch bei den ersten 20 Zyklen, innerhalb dieser werden durchschnittlich ca. 6 mg metallisches Lithium pro Zyklus abgeschieden. Es ist davon auszugehen, dass dieser Wert im allerersten Zyklus noch größer ist. Damit liegen die hier gemessenen Werte in der gleichen Größenordnung wie die rein elektrochemisch bestimmten Massen des metallischen Lithiums bei den kurzfristigen Plating-Effekten (s. Abb. 5.28). Dies unterstreicht nochmals die Anwendbarkeit der in 5.2.1-3 beschriebenen zerstörungsfreien Detektions- bzw. Quantifizierungsmethode.

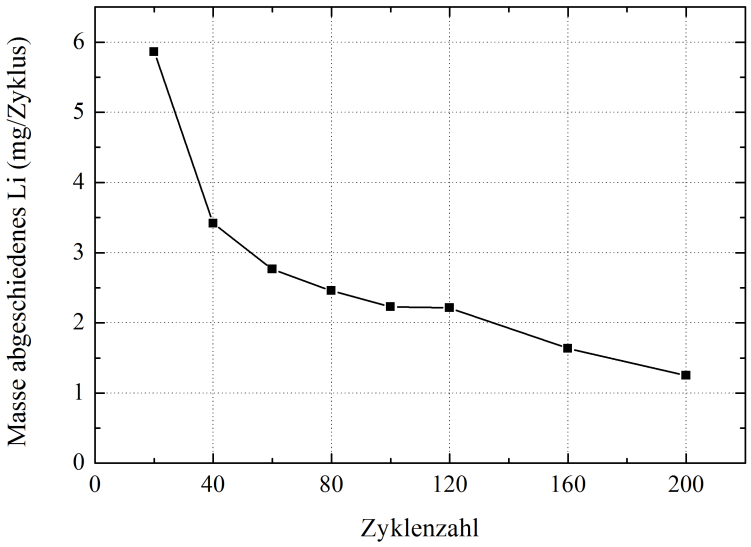

Abbildung 5.53: Masse des pro Zyklus abgeschiedenen Lithiums während der Alterung bei -22°C.

5.3.5 Neutronen- und Röntgentomographie

Als alternative Nachweismethode für Lithium-Plating wird die zerstörungsfreie Neutronentomographie angewendet (s. 2.6.4). Diese Messungen wurden an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) der Technischen Universität München (TUM) durchgeführt. Die untersuchte 26650-Zelle wurde, wie bei den oben diskutierten Alterungstests, mit 1C bei -22°C über den gesamten SOC-Bereich gezykelt (s. 5.3.1). Es wurden 120 Vollzyklen gefahren, um die größtmögliche Dicke der metallischen Lithiumschicht zu erreichen (Abb. 5.50).
Die Rekonstruktion einer Schnittebene durch die Zelle erfolgt mittels Fourier-Transformation (*FFT*). In Abbildung 5.54 sind drei Beispiele mit unterschiedlicher Filteranzahl dargestellt.

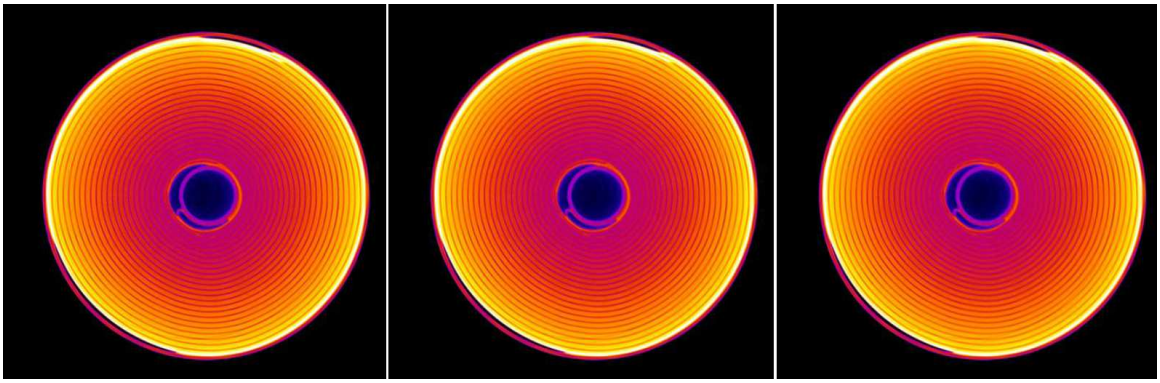

Abbildung 5.54: *FFT*-Rekonstruktion einer Neutronentomographiemessung der Zelle (Schnittebene) bei unterschiedlicher Filterung.

Dabei gibt der Farbcode die Stärke der Neutronenschwächung durch Absorption und Streuung an. In diesem Fall nimmt die Schwächung von lila über rot-orange bis gelb zu. Somit scheint die Lithiumverteilung in der Zelle relativ inhomogen zu sein, wobei die Lithiumionenkonzentration im äußeren Bereich des Elektrodenwickles größer ist als im inneren Bereich [108]. Dies würde mit den unterschiedlichen Flächenmassen des metallischen Lithiums in den beiden Bereichen übereinstimmen. Jedoch gibt es keine Anzeichen für Lithium-Plating. Theoretisch müsste eine metallische Lithiumschicht auf der Elektrodenoberfläche als extrem helle (sehr starke Neutronenschwächung) und deutlich abgrenzbare Fläche erkennbar sein. Dies kann aber nicht nachgewiesen werden, da die Schichtdicke vermutlich zu gering ist und unter der angenommenen Auflösungsgrenze von 30 µm liegt. Folglich ist die gemessene Neutronenschwächung auf eine inhomogene Verteilung der interkalierten Lithiumionen in der Zelle zurückzuführen, wodurch lokale Unterschiede im Ladezustand auftreten. Abbildung 5.55 zeigt die entsprechende 3D-Ansicht der Zelle.

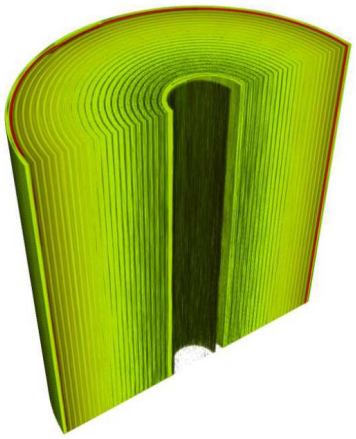

Abbildung 5.55: 3D-Ansicht der inneren Zellstruktur mit inhomogener Verteilung der interkalierten Lithiumionen.

Die innere Struktur dieser Zelle wurde zudem mittels Röntgentomographie an der TUM untersucht (s. 3.3.2). In Abbildung 5.56 ist ein vertikaler und horizontaler Schnitt durch die 3D-Rekonstruktion der Zelle gezeigt. Das wichtigste mechanische Detail ist der zentrale Isolierstift (*center pin*), welcher für eine innere Stabilität der Zelle sorgt. Nicht alle (kommerziellen) zylindrischen Zellen sind mit einem solchen Isolierstift ausgestattet. Ohne Isolierstift kann es durch Volumenänderungen der Aktivmaterialien und Bildung von Oberflächenfilmen auf den Elektroden zu starken Deformationen des Elektrodenwickels und damit zu Kontaktverlusten (im Aktivmaterial, Elektrode/Stromableiter, Elektrode/Separator) kommen [177]. In der Abbildung ist auch die Struktur des Elektrodenwickels gut zu erkennen, wobei die metallischen Stromableiter die stärkste Röntgenschwächung verursachen und daher hellweiß erscheinen. Am entsprechenden Pol sind die zusammengeführten Kontakte sichtbar. Die relativ dicken grauen Flächen zwischen den Stromableitern zeigen die Aktivmateriallagen an.
Bezüglich Lithium-Plating ist der zentrale Isolierstift von besonderer Bedeutung, da dieser einen mechanischen Gegendruck zur Ausdehnung durch die Lithiumabscheidung (in oberflächennahen Poren und auf der Graphitelektrode) erzeugt. Dies hängt folglich mit dem oben erwähnten mechanischen Limit zusammen.

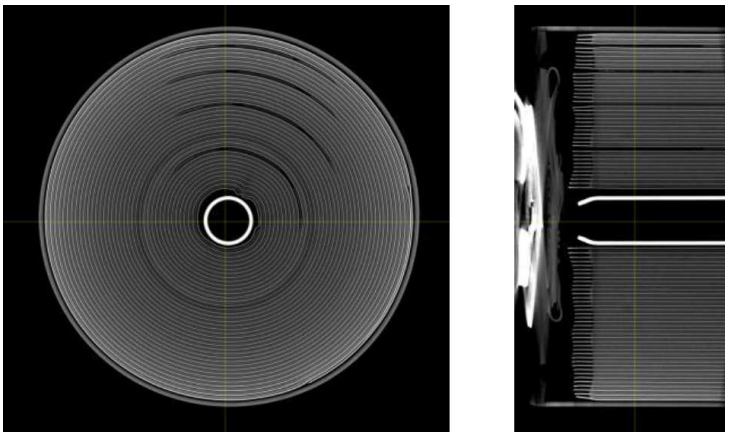

Abbildung 5.56: Vertikaler (links) und horizontaler Schnitt (rechts) durch die 3D-Rekonstruktion einer Röntgentomographiemessung der Zelle.

Der zusätzliche Druck durch das metallische Lithium kann aufgrund des zentralen Isolierstifts nicht nach innen ausweichen [177]. Es wird daher vermutet, dass in diesem mechanischen Zustand kein Lithium-Plating mehr auftritt bzw. das metallische Lithium in die Graphitpartikel gedrückt (interkaliert) wird. Daraus ergeben sich mehrere mechanische Strategien zur Vermeidung von Lithium-Plating. Eine Möglichkeit wäre die Erhöhung des inneren Zelldrucks, was aber sehr stabile Zellgehäuse erfordern würde. Für Pouch-Zellen ist außerdem eine mechanische Druckbelastung von außen denkbar.
Auch bei den Röntgenuntersuchungen können jedoch keine Anzeichen für Lithium-Plating gefunden. Eine metallische Lithiumschicht müsste als Deformation des Elektrodenwickels erkennbar sein. Wie bereits erwähnt, ist die Schichtdicke aber vermutlich zu gering.

Zusammenfassung und Ausblick

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Charaktierisierung von Lithium-Plating in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen und die Entwicklung entsprechender zerstörungsfreier Methoden, wobei die Herausforderung im elektrochemischen Nachweis von Lithium-Plating ohne Referenzelektrode bestand. Im ersten Schritt wurde dazu das elektrochemische Verhalten einer kommerziellen Graphit/LFP-Zelle genauer untersucht. Ein besonderer Fokus lag dabei auf der Optimierung von OCV-Messungen zur thermodynamischen Zellcharakterisierung. Das wichtigste Ergebnis aus experimenteller Sicht ist die Feststellung, dass typische OCV-Messungen auch über kontinuierliche Kapazitätsmessungen mit geringer C-Rate (Pseudo-OCV) angenähert werden können. Für die eigentlichen Untersuchungen der kurz- und langfristigen Effekte von Lithium-Plating auf der Graphitelektrode ist aber vor allem das Verhalten der LFP-Elektrode als Quasi-Referenzelektrode von Bedeutung. Folglich kann dass elektrochemische Phasenverhalten der Graphitelektrode aus den Spannungskurven der Vollzelle abgeleitet werden. Dies ist insbesondere bei der Kombination von differentieller Spannungs- und Kapazitätsanalyse (DVA/DCA) entscheidend, welche die wichtigsten Charakterisierungsmethoden dieser Arbeit darstellen.
Aufgrund des realen Anwendungsbezugs von Lithium-Plating ist die Untersuchung kommerzieller Zellen von besonderem Interesse. Über den Bau einer Referenzelektrodenzelle mit den Aktivmaterialien der kommerziellen Zellen konnten außerdem Informationen über das Potentialverhalten der Einzelelektroden gewonnen werden. Anschließende Impedanzmessungen an dieser Laborzelle zeigten jedoch, dass die Ergebnisse nicht direkt auf die kommerzielle Vollzelle übertragbar sind und der Informationsgehalt daher beschränkt ist.
Im Hauptteil wurden die kurz- und langfristigen Effekte von Lithium-Plating bei tiefen Temperaturen und hohen Ladeströmen untersucht. Nur bei diesen Bedingungen kommt es im Neuzustand der Zelle zu Lithium-Plating. Dies verhindert jedoch einen direkten Nachweis der Lithiumabscheidung, da der CC-Ladeschritt sehr kurz ist und die Phaseninformation der Graphitelektrode im CV-Ladeschritt verloren geht. Die vorgestellte Detektionsmethode beruht daher auf einem rein elektrochemischen Nachweis der Rückreaktion (Stripping) von Lithium-Plating. Diese Auflösung bzw. Oxidation des metallischen Lithiums erfolgt zu Beginn des nachfolgenden Entladeschritts und ist gegenüber der normalen Deinterkalation bevorzugt. Folglich konnte ein neues Spannungsplateau bei hoher Zellspannung beobachtet werden, welches den eigentlichen Nachweis für Lithium-Plating darstellt (Abb. 5.17). Es handelt sich hierbei um eine indirekte Detektionsmethode, wobei offensichtlich ist, dass das Stripping-Plateau nur auftritt, wenn im vorigen Ladeschritt Lithium-Plating stattgefunden hat. Dabei konnte gezeigt werden, dass diese Nachweismethode eine begrenzte Sensitivität besitzt und erst ab einer bestimmten Menge an metallischem Lithium funktioniert. Die Quantifizierung des Stripping-Plateaus und damit die Bestimmung der Masse an oxidiertem Lithium gelang mittels differentieller Spannungsanalyse (Abb. 5.19). Wichtig war dabei die Unterscheidung zwischen reversiblem und irreversiblem Plating, da nur das reversi-

bel abgeschiedene Lithium, aufgrund des elektrischen Kontakts zur Graphitelektrode, während der Entladung wieder oxidiert werden kann. Somit ist diese Lithiummasse nur als Mindestwert der gesamten Masse des abgeschiedenen Lithiums anzusehen (Größenordnung: ca. 3-20 mg). Der eigentliche Kapazitätsverlust ist dagegen auf das irreversible Plating bzw. tote Lithium durch Kontaktverlust und die Oberflächenfilmbildung bei Elektrolytkontakt zurückzuführen. Über die Summe der beiden Anteile konnte die Gesamtmasse an metallischem Lithium abgeschätzt werden. Deren SOC- und Stromabhängigkeit ermöglichte daraufhin die Entwicklung eines einfachen schematischen Modells für den kombinierten Plating-Stripping-Prozess, mit welchem das beobachtete Verhalten erklärbar ist. Anhand der linearen Abhängigkeit der abgeschiedenen Lithiummasse vom SOC konnten außerdem die Wachstumsraten und SOC-Startpunkte von Lithium-Plating bei den verschiedenen Temperaturen und Ladeströmen bestimmt werden. Die Reversibilität des Plating-Prozesses lag dabei im Bereich von ca. 65-95%. EIS- und DRT-Untersuchungen unmittelbar nach dem Ladeschritt bei Plating-Bedingungen zeigten, dass sich die Graphitelektrode nach Lithium-Plating wie eine Lithiummetallelektrode verhält und eine besondere Dynamik aufgrund der Oberfächenfilmbildung und chemischen Interkalation aufweist.

Der direkte zerstörungsfreie Nachweis von Lithium-Plating gelang während der Zellalterung in einem engen SOC-Bereich bei Raumtemperatur, wobei nach 3000 Zyklen ein Lithium-Plating zuzuordnendes Spannungsplateau bei hohen Zellspannungen erkennbar ist (Abb. 5.35). Diese Betriebsbedingungen sind typisch für Hybridelektrofahrzeuge, weshalb diese Detektionsmethode auch für den realen Batteriebetrieb relevant ist. Es konnte nachgewiesen werden, dass diese Art der Alterung zu einem Verlust von Graphitaktivmaterial führt und daher nach einer bestimmten Zyklenzahl Lithium-Plating auftritt.

Die Untersuchung der kurzfristigen Plating-Effekte lieferte die Betriebsbedingungen für Lithium-Plating während der anschließenden Alterungstests. Somit konnten die langfristigen Effekte von Lithium-Plating auf die Zellperformance analysiert werden. Es zeigt sich, dass die relative Kapazität über den Alterungsverlauf einen Wendepunkt aufweist (Abb. 5.38). Dies ist gleichbedeutend mit einem Rückgang der auf Lithium-Plating zurückzuführenden Kapazitätsverluste. Die rein elektrochemische Untersuchung mittels DVA/DCA ergab, dass Lithium-Plating einen Verlust von zyklisierbarem Lithium bewirkt und damit die Elektrodenbalance der Zelle verschiebt. Dieser Effekt wirkt der Lithiumabscheidung langfristig entgegen, da das Graphitpotential am Ende des Ladeschritts nicht mehr unter 0 V gg. Li/Li^+ fällt. Entsprechend dem Wendepunkt des Kapazitätsverlusts zeigt die Alterungsrate ein Maximum, wobei zu Beginn der erwartete zunehmende Kapazitätsverlust aufgrund der Porenverstopfung durch das abgeschiedene Lithium auftritt. Tieftemperatur-Plating wirkt sich auf lange Sicht daher selbst entgegen, was zu einer konstanten Zellkapazität am Ende der Alterungstests führt. In diesem Zustand kann innerhalb der normalen Spannungsgrenzen kein Lithium-Plating mehr auftreten, wobei die Zelle weniger als 80% ihrer ursprünglichen Kapazität besitzt und damit das Lebensende erreicht hat. Zusätzlich konnte mittels EIS nachgewiesen werden, dass der ohmsche Zellwiderstand während der Alterung bei Plating-Bedingungen zunimmt. Ursache hierfür ist die Abnahme der Elektrolytleitfähigkeit aufgrund der Reduktion von Lösemittelmolekülen bzw. Oberflächenfilmbildung bei Kontakt des metallischen Lithiums mit dem Elektrolyt. Im Anschluss an die Alterungstests wurde durch weiteres Zyklen bei höherer Temperatur gezeigt, dass die beobachteten Kapazitätsverluste teil-

weise reversibel sind. Dies beruht auf einer Beschleunigung der Diffusionsprozesse infolge der Temperaturzunahme, wodurch es zu einer elektrochemischen Reaktivierung von reversibel abgeschiedenem Lithium und temporär isolierten Graphitpartikeln kommt.
Die Erweiterung und Bestätigung der elektrochemischen Ergebnisse erfolgte mittels Post-mortem-Analyse der gealterten Zellen. Somit konnte zuerst ein optischer Eindruck der Graphitelektrode nach Lithium-Plating gewonnen werden. Der Fokus lag jedoch auf der Abschätzung von Dicke und Flächenmasse der metallischen Lithiumschicht. Bei allen Untersuchungen nach den Zellöffnungen zeigt sich, dass die Lithiumabscheidung in zwei Phasen abläuft. Es scheint, als ob Lithium-Plating zunächst in den oberflächennahen Poren der Graphitelektrode erfolgt, was eine Dickenzunahme von ca. 2 nm bewirkt. Die eigentliche Lithiumschicht erreicht eine Dicke von maximal 3 nm. Diese nimmt, in Übereinstimmung mit den elektrochemischen Messungen, bei weiterem Zyklen wieder ab. Entsprechendes konnte auch für die Flächenmasse des metallischen Lithiums gezeigt werden, wobei der Maximalwert ca. 0,2 mg/cm² beträgt. Ein Vergleich der elektrochemisch bestimmten und gewogenen Lithiummassen für die gesamte Zelle ergab, dass die Werte in der gleichen Größenordnung liegen und damit eine Abschätzung über die vorgestellte Methode möglich ist. Als alternative Detektionsmethode für Lithium-Plating wurde die Neutronentomographie diskutiert. Dabei zeigte sich jedoch, dass die Dicke der Lithiumschicht in der untersuchten Zelle unter der Auflösungsgrenze liegt. Dennoch eröffnet dieses Verfahren eine weitere Strategie zum zerstörungsfreien Plating-Nachweis.

Eine der wichtigsten Aussagen dieser Arbeit ist, dass elektrochemische Methoden sehr gut zur zerstörungsfreien Charakterisierung von Alterungsprozessen geeignet sind. Dabei ist vor allem die neue elektrochemische Nachweis- und Quantifizierungsmethode für Lithium-Plating in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen hervorzuheben, welche ausschließlich auf dem Verhalten der Vollzellenspannung beruht und damit im realen Zellbetrieb relativ einfach umsetzbar ist. Für die Anwendungsrelevanz dieser Methode spricht außerdem die schnelle Detektierbarkeit von Lithium-Plating während des normalen Zellbetriebs. Die Quantifizierung des abgeschiedenen Lithiums erlaubt anschließend eine Einschätzung der Auswirkungen auf die langfristige Performance und Sicherheit der Zelle. Dabei ist zu erwähnen, dass die erhaltenen Werte hauptsächlich zur Abschätzung der tatsächlichen Lithiummasse bzw. deren Größenordnung dienen sollten. Zudem besitzt diese Methode eine Auflösungsgrenze, welche den Nachweis und die Quantifizierung kleiner Mengen an metallischem Lithium auf der Graphitelektrode verhindert. Aufgrund dieser geringen Sensitivität können nur relativ große Lithiummengen detektiert werden.
Als Fazit ist insbesondere die Relevanz elektrochemischer Methoden im Bereich der Alterungscharakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen im realen Betrieb zu unterstreichen. Nur mittels elektrochemischer Methoden können Informationen über den Zustand der Zelle in realen Anwendungen gewonnen werden, weshalb die Methodenentwicklung hinsichtlich des BMS besonders wichtig ist.

Abschließend bzw. als Ausblick soll die tatsächliche Anwendbarkeit der vorgestellten elektrochemischen Methodik zur Detektion und Quantifizierung von Lithium-Plating diskutiert werden. An dieser Stelle ist nochmals zu betonen, dass in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen keine Referenzelektroden verbaut sind. Der Nachweis von Lithium-Plating kann daher nur über die Vollzellen-

spannung oder modellbasiert erfolgen. Die Anwendung der beschriebenen Detektionsmethode an Bord in einem BMS erscheint somit vielversprechend. Das Auftreten des Stripping-Plateaus ist in einem BMS relativ einfach über den entsprechenden DC- bzw. DV-Peak möglich, wobei zudem die Masse des abgeschiedenen Lithiums abgeschätzt werden kann. Auf diese Informationen reagiert das BMS durch Anpassung der Betriebsparameter. Die wirksamsten Maßnahmen gegen Lithium-Plating sind hierbei Verringerung des Ladestroms, Absenkung der Ladeschlussspannung (bzw. maximaler SOC) und gegebenenfalls Temperaturerhöhung.
Des Weiteren sind die Untersuchungen des Plating-Verhaltens anhand des Stripping-Plateaus und die entsprechenden Abhängigkeiten von den Betriebsbedingungen zur Modellbildung nützlich. Ein solches Modell für kommerzielle Vollzellen muss einen Grenzstrom bestimmen können, unter welchem kein merkliches Lithium-Plating auftritt. Bei einem konstanten Ladestrom kann dementsprechend die Ladeschlussspannung begrenzt werden. Dabei muss allerdings auch die Abhängigkeit des Plating-Verhaltens von der Zelltemperatur und dem Alterungszustand berücksichtigt werden. Ziel ist die Implementierung eines derartigen Modells in einem zukünftigen BMS.
Weiterführende analytische Untersuchungen sind vor allem hinsichtlich der gealterten Graphitelektroden interessant, um Struktur und Zustand der metallischen Lithiumschicht aufzuklären. Hier bieten sich Röntgenstrukturanalyse, Elektronenmikroskopie mit chemischer Elementanalyse und entsprechende Tiefenprofile dieser Schicht an.

Literaturverzeichnis

[1] Die Beschlüsse des Bundestages am 30. Juni und 1. Juli 2011, http://www.bundestag.de/dokumente/textarchiv/2011/34915890_kw26_angenommen_abgelehnt/205788

[2] R.J. Norby, Y. Luo, *New Phytologist* 162 (2004) 281

[3] R.A. Kerr, *Science* 331 (2011) 1510

[4] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* 414 (2001) 359

[5] Regierungsprogramm Elektromobilität, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), Berlin, 2011

[6] Fortschrittsbericht 2014 - Bilanz der Marktvorbereitung, Nationale Plattform Elektromobilität (NPE), Gemeinsame Geschäftsstelle Elektromobilität der Bundesregierung (GGE MO), Berlin, 2014

[7] A. Jossen, W. Weydanz: *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, Reichardt Verlag, Untermeitingen, 2006

[8] M. Broussely, G. Archdale, *J. Power Sources* 136 (2004) 386

[9] C. Carpetis, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., STB-Bericht Nr. 22, Stuttgart, 2000

[10] T. Christen, M.W. Carlen, *J. Power Sources* 91 (2000) 210

[11] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science* 334 (2011) 928

[12] Kathrin Dudenhöffer: *Akzeptanz von Elektroautos in Deutschland und China*, Springer Gabler, Heidelberg, 2015

[13] J. Zhang, J. Lee, *J. Power Sources* 196 (2011) 6007

[14] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, D. Riu, *J. Power Sources* 241 (2013) 680

[15] A. Farmann, W. Waag, A. Marongiu, D.U. Sauer, *J. Power Sources* 281 (2015) 114

[16] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *J. Power Sources* 147 (2005) 269

[17] Z. Li, J. Huang, B.Y. Liaw, V. Metzler, J. Zhang, *J. Power Sources* 254 (2014) 168

[18] S. Santhanagopalan., P. Ramadass, J. Zhang, *J. Power Sources* 194 (2009) 550

[19] X. Feng, J. Sun, M. Ouyang, F. Wang, X. He, L. Lu, H. Peng, *J. Power Sources* 275 (2015) 261

[20] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, *J. Power Sources* 208 (2012) 210

[21] N. Williard, W. He, C. Hendricks, M. Pecht, *Energies* 6 (2013) 4682

[22] J. Garche: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Volume 5, Elsevier B.V., Amsterdam, 2009

[23] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* 451 (2008) 652

[24] M. Safari, C. Delacourt, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A562

[25] M.D. Wilka, Dissertation, Universität Ulm, 2013, http://vts.uni-ulm.de/doc.asp?id=8846

[26] M. Winter, J.O. Besenhard, *Chem. unserer Zeit* 6 (1999) 320

[27] J.-K. Park: *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012

[28] C.H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005

[29] D.K. Karthikeyan, G. Sikha, R.E. White, *J. Power Sources* 185 (2008) 1398

[30] A. Jossen, *J. Power Sources* 154 (2006) 530

[31] X. Hua, S. Stanton, L. Cai, R.E. White, *J. Power Sources* 218 (2012) 212

[32] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, C. Wimmer, T. Soczka-Guth, D.U. Sauer, *J. Power Sources* 196 (2011) 5334

[33] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* 195 (2010) 2419

[34] K. Ozawa, *Solid State Ionics* 69 (1994) 212

[35] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* 10 (1998) 725

[36] K. Xu, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303

[37] D. Xiong, J.C. Burns, A.J. Smith, N. Sinha, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1431

[38] M. Noel, R. Santhanam, *J. Power Sources* 72 (1998) 53

[39] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 2047

[40] M. Tang, S. Lu, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1775

[41] E.Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L208

[42] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188

[43] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1609

[44] R. Malik, A. Abdellahi, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A3179

[45] P. Liu, J. Wang, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser, P. Finamore, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A499

[46] M.A. Roscher, D.U. Sauer, *J. Power Sources* 196 (2011) 331

[47] V. Srinivasan, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1517

[48] V. Srinivasan, J. Newman, *Electrochem. Solid State Lett.* 9 (2006) A110

[49] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, *Nature Mater.* 7 (2008) 665

[50] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Guhlke, R. Huth, J. Moškon, M. Gaberšček, *Nature Mater.* 9 (2010) 448

[51] P. Arora, R.E. White, M. Doyle, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3647

[52] M. Klett, R. Eriksson, J. Groot, P. Svens, K.C. Högström, R.W. Lindström, H. Berg, T. Gustafson, G. Lindbergh, K. Edström, *J. Power Sources* 257 (2014) 126

[53] L. Cai, K. Ana, Z. Feng, C. Liang, S.J. Harris, *J. Power Sources* 236 (2013) 163

[54] S. Paul, C. Diegelmann, H. Kabza, W. Tillmetz, *J. Power Sources* 239 (2013) 642

[55] S. Santhanagopalan, J. Stockel, R.E. White, In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Volume 5, Elsevier B.V., Amsterdam, 2009

[56] I. Bloom In: *US-China EV and Battery Technology Workshop*, Argonne (USA), 2010

[57] V. Agubra, J. Fergus, *Materials* 6 (2013) 1310

[58] T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J.-i. Yamaki, *J. Power Sources* 104 (2002) 260

[59] A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 194

[60] A.J. Smith, J.C. Burns, X. Zhao, D. Xiong, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A447

[61] H.J. Ploehn, P. Ramadass, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A456

[62] M.B. Pinson, M.Z. Bazant, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A243

[63] Y. Wang, X. Guo, S. Greenbaum, J. Liu, K. Amine, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (2001) A68

[64] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, *Electrochem. Solid State Lett.* 10 (2007) A40

[65] J. Christensen, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1416

[66] M. Safari, C. Delacourt, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1123

[67] M. Dubarry, C. Truchot, B.Y. Liaw, *J. Power Sources* 219 (2012) 204

[68] J.P. Schmidt, H.Y. Tran, J. Richter, E. Ivers-Tiffée, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Power Sources* 239 (2013) 696

[69] J. Christensen, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A818

[70] B.K. Purushothaman, U. Landau, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A533

[71] A. Funabiki, M. lnaba, Z. Ogumi, S.-i. Yuasa, J. Otsuji, A. Tasaka, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 172

[72] M. Tang, P. Albertus, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A390

[73] P. Arora, M. Doyle, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3543

[74] M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A379

[75] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapicque, S. Raël, *J. Power Sources* 245 (2014) 208

[76] J. Steiger, D. Kramer, R. Mönig, *Electrochim. Acta* 136 (2014) 529

[77] J.-i. Yamaki, S.-i. Tobishima, K. Hayashi, K. Saito, Y. Nemoto, M. Arakawa, *J. Power Sources* 74 (1998) 219

[78] J. Steiger, D. Kramer, R. Mönig, *J. Power Sources* 261 (2014) 112

[79] M. Zier, F. Scheiba, S. Oswald, J. Thomas, D. Goers, T. Scherer, M. Klose, H. Ehrenberg, J. Eckert, *J. Power Sources* 266 (2014) 198

[80] J. Steiger, G. Richter, M. Wenk, D. Kramer, R. Mönig, *Electrochem. Commun.* 50 (2015) 11

[81] F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudoin, J.M. Tarascon, M. Trentin , N. Langenhuizen, E. De Beer, P. Notten, *J. Power Sources* 76 (1998) 19

[82] F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudoin, J.M. Tarascon, M. Trentin , N. Langenhuizen, E. De Beer, P. Notten, *J. Power Sources* 81 (1999) 918

[83] H. Yang, E.O. Fey, B.D. Trimm, N. Dimitrov, M.S. Whittingham, *J. Power Sources* 272 (2014) 900

[84] M. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, J.-M. Tarascon, Electrochem. *Solid State Lett.* 5 (2002) A286

[85] A. Jana, D.R. Ely, R.E. García, *J. Power Sources* 275 (2015) 912

[86] F. Sagane, K.-i. Ikeda, K. Okita, H. Sano, H. Sakaebe, Y. Iriyama, *J. Power Sources* 233 (2013) 34

[87] R. Mogi, M. Inaba, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources* 97 (2001) 265

[88] H.E. Park, C.H. Hong, W.Y. Yoon, *J. Power Sources* 178 (2008) 765

[89] R. Akolkar, *J. Power Sources* 232 (2013) 23

[90] R. Akolkar, *J. Power Sources* 246 (2014) 84

[91] D.P. Wilkinson, H. Blom, K. Brandt, D. Wainwright, *J. Power Sources* 36 (1991) 517

[92] T. Hirai, I. Yoshimatsu, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 611

[93] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, B. Yrieix, J.-M. Tarascon, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1639

[94] A.N. Jansen, D.W. Dees, D.P. Abraham, K. Amine, G.L. Henriksen, *J. Power Sources* 174 (2007) 373

[95] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, *J. Power Sources* 160 (2006) 1349

[96] M. Broussely, Ph. Biensan, F. Bonhomme, Ph. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, *J. Power Sources* 146 (2005) 90

[97] M. Fleischhammer, T. Waldmann, G. Bisle, B.-I. Hogg, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Power Sources* 274 (2015) 432

[98] A.H. Zimmerman, M.V. Quinzio, In: *NASA Battery Workshop*, Huntsville (USA), 2010

[99] D.W. Dees, A.N. Jansen, D.P. Abraham, *J. Power Sources* 174 (2007) 1001

[100] M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, L. Whitcanack, K. Chin, M. Rodriguez, S. Surampudi, *IEEE AESS Syst. Mag.* (2002) 16

[101] V. Zinth, C. von Lüders, M. Hofmann, J. Hattendorff, I. Buchberger, S. Erhard, J. Rebelo-Kornmeier, A. Jossen, R. Gilles, *J. Power Sources* 271 (2014) 152

[102] L.E. Downie, L.J. Krause, J.C. Burns, L.D. Jensen, V. L. Chevrier, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A588

[103] B.V. Ratnakumar, M.C. Smart, *ECS Trans.* 25 (2010) 241

[104] B. Bitzer, A. Gruhle, *J. Power Sources* 262 (2014) 297

[105] R. Bhattacharyya, B. Key, H. Chen, A.S. Best, A.F. Hollenkamp, C.P. Grey, *Nature Mater.* 9 (2010) 504

[106] N. Schweikert, A. Hofmann, M. Schulz, M. Scheuermann, S.T. Boles, T. Hanemann, H. Hahn, S. Indris, *J. Power Sources* 228 (2013) 237

[107] A. Same, V. Battaglia, H.-Y. Tang, J.W. Park, *J. Appl. Electrochem.* 42 (2012) 1

[108] A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, K. Nikolowski, T. Pirling, H. Ehrenberg, *J. Power Sources* 203 (2012) 126

[109] A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, O. Dolotko, M. Hofmann, T. Pirling, H. Ehrenberg, *J. Power Sources* 245 (2014) 678

[110] A.V. Randall, R.D. Perkins, X. Zhang, G.L. Plett, *J. Power Sources* 209 (2012) 282

[111] R.D. Perkins, A.V. Randall, X. Zhang, G.L. Plett, *J. Power Sources* 209 (2012) 318

[112] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier, W.G. Bessler, *J. Power Sources* 252 (2014) 305

[113] J. Remmlinger, S. Tippmann, M. Buchholz, K. Dietmayer, *J. Power Sources* 254 (2014) 268

[114] G.-H. Kim, K. Smith, A. Pesaran, In: *The 5th Intl. Symposium on Large Lithium-Ion Battery Technology and Application*, Long Beach (USA), 2009

[115] J. Wen, Y. Yu, C. Chen, *Mater. Express* 2 (2012) 197

[116] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, M. Ouyang, *J. Power Sources* 226 (2013) 272

[117] S.M. Rezvanizaniani, Z. Liu, Y. Chen, J. Lee, *J. Power Sources* 256 (2014) 110

[118] W. Waag, C. Fleischer, D.U. Sauer, *J. Power Sources* 258 (2014) 321

[119] A.J. Smith, J.C. Burns, S. Trussler, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A196

[120] A.J. Smith, J.C. Burns, J.R. Dahn, *Electrochem. Solid State Lett.* 13 (2010) A177

[121] Y. Reynier, R. Yazami, B. Fultz, *J. Power Sources* 119 (2003) 850

[122] K. Maher, R. Yazami, *J. Power Sources* 247 (2014) 527

[123] K. Maher, R. Yazami, *J. Power Sources* 261 (2014) 389

[124] I. Bloom, A.N. Jansen, D.P. Abraham, J. Knuth, S.A. Jones, V.S. Battaglia, G.L. Henriksen, *J. Power Sources* 139 (2005) 295

[125] I. Bloom, J. Christophersen, K. Gering, *J. Power Sources* 139 (2005) 304

[126] A.H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 608

[127] M. Dubarry, B.Y. Liaw, *J. Power Sources* 194 (2009) 541

[128] M. Dubarry, B.Y. Liaw, M.-S. Chen, S.-S. Chyan, K.-C. Han, W.-T. Sie, S.-H. Wu, *J. Power Sources* 196 (2011) 3420

[129] M. Dubarry, C. Truchot, M. Cugnet, B.Y. Liaw, K. Gering, S. Sazhin, D. Jamison, C. Michelbacher, *J. Power Sources* 196 (2011) 10328

[130] M. Dubarry, C. Truchot, B.Y. Liaw, K. Gering, S. Sazhin, D. Jamison, C. Michelbacher, *J. Power Sources* 196 (2011) 10336

[131] C. Weng, Y. Cui, J. Sun, H. Peng, *J. Power Sources* 235 (2013) 36

[132] C. Weng, J. Sun, H. Peng, *J. Power Sources* 258 (2014) 228

[133] E. Barsoukov, J.R. Macdonald: *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (USA), 2005

[134] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth, D.U. Sauer, *J. Power Sources* 196 (2011) 5349

[135] W. Waag, S. Käbitz, D.U. Sauer, *Appl. Energy* 102 (2013) 885

[136] B.A. Boukamp, J.R. Macdonald, *Solid State Ionics* 74 (1994) 85

[137] U. Tröltzsch, O. Kanoun, H.-R. Tränkler, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1664

[138] M. Ecker, N. Nieto, S. Käbitz, J. Schmalstieg, H. Blanke, A. Warnecke, D.U. Sauer, *J. Power Sources* 248 (2014) 839

[139] C.T. Kelley: *Iterative Methods for Optimization*, SIAM Frontiers in Applied Mathematics, Philadelphia (USA), 1999

[140] H. Schichlein, A.C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 875

[141] A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B36

[142] J.P. Schmidt., T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* 196 (2011) 5342

[143] B. Stiaszny, J.C. Ziegler, E.E. Krauß, J.P. Schmidt, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* 251 (2014) 439

[144] B. Stiaszny, J.C. Ziegler, E.E. Krauß, M. Zhang, J.P. Schmidt, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* 258 (2014) 61

[145] S.J. Harris, A. Timmons, D.R. Baker, C. Monroe, *Chem. Phys. Lett.* 485 (2010) 265

[146] Data Sheet ANR26650*M1-B*, http://www.a123systems.com/lithium-ion-cells-26650-cylindrical-cell.htm

[147] C. Forgez, D.V. Do, G. Friedrich, M. Morcrette, C. Delacourt, *J. Power Sources* 195 (2010) 2961

[148] R.R. Richardson, P.T. Ireland, D.A. Howey, *J. Power Sources* 265 (2014) 254

[149] M. Petzl, M.A. Danzer, *IEEE Trans. Energy Convers.* 28 (2013) 675. Copyright: © 2013 IEEE. Reprinted, with permission, from Mathias Petzl, Michael A. Danzer, Advancements in OCV Measurement and Analysis for Lithium-Ion Batteries, IEEE Transactions on Energy Conversion, September 2013

[150] M. Petzl, M.A. Danzer, *J. Power Sources* 254 (2014) 80. Copyright: Reprinted from Journal of Power Sources, 254, Mathias Petzl, Michael A. Danzer, Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries, 80-87, Copyright 2013, with permission from Elsevier. (License number: 3697170885938)

[151] M. Petzl, M. Kasper, M.A. Danzer, *J. Power Sources* 275 (2015) 799. Copyright: Reprinted from Journal of Power Sources, 275, Mathias Petzl, Michael Kasper, Michael A. Danzer, Lithium plating in a commercial lithium-ion battery - A low-temperature aging study, 799-807, Copyright 2014, with permission from Elsevier. (License number: 3697180233480)

[152] D. Kahaner, C. Moler, S. Nash: *Numerical Methods and Software*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (USA), 1988

[153] F.N. Fritsch, R.E.Carlson, *SIAM J. Numer. Anal.*, 17 (1980) 238

[154] T.F. Coleman, Y. Li, *SIAM J. Optim.*, 6 (1996) 418

[155] T.F. Coleman, Y. Li, *Math. Program.*, 67 (1994) 189

[156] D. Aurbach, *J. Power Sources* 89 (2000) 206

[157] M. Gaberscek, J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko, J. Jamnik, *Electrochem. Solid State Lett.* 11 (2008) A170

[158] C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* 279 (2015) 428

[159] F. Sagane, R. Shimokawa, H. Sano, H. Sakaebe, Y. Iriyama, *J. Power Sources* 225 (2013) 245

[160] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Power Sources* 262 (2014) 129

[161] M. Tang, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A281

[162] M. Tang, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1922

[163] J. Fan, S. Tan, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1081

[164] M. Ouyang, Z. Chu, L. Lu, J. Li, X. Han, X. Feng, G. Liu, *J. Power Sources* 286 (2015) 309

[165] Y.S. Cohen, Y. Cohen, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 12282

[166] C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, S. Lascaud, *J. Power Sources* 81 (1999) 925

[167] J.C. Burns, D.A. Stevens, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A959

[168] A. Barai, G.H. Chouchelamane, Y. Guo, A. McGordon, P. Jennings, *J. Power Sources* 280 (2015) 74

[169] J. Groot, M. Swierczynski, A.I. Stan, S.K. Kær, *J. Power Sources* 286 (2015) 475

[170] M. Bauer, C. Guenther, M. Kasper, M. Petzl, M.A. Danzer, *J. Power Sources* 283 (2015) 494

[171] J. Groot, Licentiate Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, 2012, http://webfiles.portal.chalmers.se/et/Lic/JensGroot.pdf

[172] J. Groot, Doctoral Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, 2014, http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/205605/205605.pdf

[173] V.A. Sethuraman, L.J. Hardwick, V. Srinivasan, R. Kostecki, *J. Power Sources* 195 (2010) 3655

[174] S. Käbitz, J.B. Gerschler, M. Ecker, Y. Yurdagel, B. Emmermacher, D. Andre, T. Mitsch, D.U. Sauer, *J. Power Sources* 239 (2013) 572

[175] R. Fathi, J.C. Burns, D.A. Stevens, H. Ye, C. Hu, G. Jain, E. Scott, C. Schmidt, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1572

[176] S.-P. Kim, A.C.T. van Duin, V.B. Shenoy, *J. Power Sources* 196 (2011) 8590

[177] T. Waldmann, S. Gorse, T. Samtleben, G. Schneider, V. Knoblauch, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1742

Abkürzungsverzeichnis

BMS	Batteriemanagementsystem
CCCV	Konstantstrom-Konstantspannung (*constant current-constant voltage*)
CE	Coulomb-Effizienz
CPE	Konstant-Phasen-Element
DCA	Differentielle Kapazitätsanalyse (*differential capacity analysis*)
DMC	Dimethylcarbonat
DRT	Verteilung von Relaxationszeiten (*distribution of relaxation times*)
DVA	Differentielle Spannungsanalyse (*differential voltage analysis*)
EC	Ethylencarbonat
ECM	Ersatzschaltbildmodell (*equivalent circuit models*)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
EOCV	Ladeschlussspannung (*end of charge voltage*)
EODV	Entladeschlussspannung (*end of discharge voltage*)
EOL	Batterielebensende (*end of life*)
EV	Elektrofahrzeug (*electric vehicle*)
HEV	Hybridelektrofahrzeug (*hybrid electric vehicle*)
LCO	Lithiumcobaltoxid ($LiCoO_2$)
LFP	Lithiumeisenphosphat ($LiFePO_4$)
LMO	Lithiummanganat ($LiMn_2O_4$)
NCA	Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid ($LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$)
NiMH	Nickel-Metallhydrid
NLS	*Nonlinear Least Squares*
NMC	Lithiumnickelmangancobaltoxid ($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$)

OCV	Ruhe- bzw. Leerlaufspannung (*open circuit voltage*)
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PHEV	Plug-in-Hybridelektrofahrzeug (*plug-in hybrid electric vehicle*)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SEI	*Solid Electrolyte Interphase*
SHE	Standardwasserstoffelektrode
SOC	Ladezustand (*state-of-charge*)
SOH	Alterungszustand (*state-of-health*)
VC	Vinylencarbonat

Symbolverzeichnis

a	Thermodynamische Aktivität
α	Durchtrittsfaktor
C_{N}	Nennkapazität
d_{Li}	Lithiumschichtdicke
E	Elektrodenpotential
E_0	Standardelektrodenpotential
E_{A}	Aktivierungsenergie
ε_0	Elektrische Feldkonstante
ε_{r}	Relative Permittivität
η	Überspannung
F	Faraday-Konstante (96485 C mol^{-1})
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie
ΔH	Reaktionsenthalpie
j	Stromdichte
j_0	Austauschstromdichte
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
m_{Li}	Gesamtmasse des abgeschiedenen Lithiums
$m_{\mathrm{Rev.Li}}$	Masse des reversibel abgeschiedenen Lithiums
μ	Chemisches Potential
μ^0	Chemisches Standardpotential
$\bar{\mu}$	Elektrochemisches Potential
n	Elektrodenreaktionswertigkeit
$Q_{\mathrm{Stripping}}$	Ladungsmenge der Stripping-Reaktion
R	Allgemeine Gaskonstante (8,314 J mol^{-1} K^{-1})

R_{Pol}	Polarisationswiderstand
ρ	Dichte
ΔS	Reaktionsentropie
T	Temperatur
τ	Zeitkonstante
U_{OCV}	Ruhespannung
$U_{\mathrm{Stripping}}$	Spannungslage des Stripping-Plateaus
ν	Stöchiometrischer Koeffizient
ϕ	Phasenverschiebung
φ	Elektrisches Potential
Z	Impedanz

Veröffentlichungen

Fachartikel

Advancements in OCV Measurement and Analysis for Lithium-Ion Batteries
M. Petzl, M.A. Danzer, *IEEE Trans. Energy Convers.* 28 (2013) 675

Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries
M. Petzl, M.A. Danzer, *J. Power Sources* 254 (2014) 80

Lithium plating in a commercial lithium-ion battery - A low-temperature aging study
M. Petzl, M. Kasper, M.A. Danzer, *J. Power Sources* 275 (2015) 799

Discrimination of Degradation Processes in Lithium-Ion Cells Based on the Sensitivity of Aging Indicators towards Capacity Loss
M. Bauer, C. Guenther, M. Kasper, M. Petzl, M.A. Danzer, *J. Power Sources* 283 (2015) 494

Konferenzposter

Optimization of OCV measurements for lithium-ion batteries
M. Petzl, M.A. Danzer, *13th Ulm ElectroChemical Talks (UECT)*, Ulm, Juli 2012

Characterization of a Li-ion battery with blend cathode - Transition from LFP to NMC
M. Petzl, M.A. Danzer, *2nd International Conference on Materials for Energy (EnMat)*, Karlsruhe, Mai 2013

Indirect Detection of Lithium Plating in a commercial LFP-based Cell
M. Petzl, M.A. Danzer, *6th International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells (PBFC)*, Ulm, Juni 2013

Identification of the mass of plated lithium in a commercial lithium-ion battery
M. Petzl, M.A. Danzer, *Kraftwerk Batterie*, Münster, März 2014

Voltage and impedance analysis for the indirect detection and characterization of lithium plating in commercial LFP/graphite Li-ion cells
M.A. Danzer, M. Petzl, *17th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB)*, Como, Juni 2014

Aging of a commercial lithium-ion battery caused by lithium plating
M. Petzl, M.A. Danzer, *14th Ulm ElectroChemical Talks (UECT)*, Ulm, Juni 2014

Simulation of Lithium Plating and Stripping during low temperature operation of Li-ion Battery
S. Hein, M. Petzl, M.A. Danzer, A. Latz, *14th Ulm ElectroChemical Talks (UECT)*, Ulm, Juni 2014

Simulation of lithium plating in electrode microstructures
S. Hein, M. Petzl, M.A. Danzer, A. Latz, *65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)*, Lausanne, September 2014

Short- and long-term effects of lithium plating in commercial lithium-ion batteries
M. Petzl, M.A. Danzer, *Electrochemistry 2014 (GDCh)*, Mainz, September 2014

Konferenzvorträge

Characterization of lithium-ion battery aging - In situ, non-invasive testing, diagnosis and modeling
M.A. Danzer, M. Petzl, C. Guenther, W. Tillmetz, *Munich Battery Discussions*, München, März 2013

Elektrochemische Methoden zur zerstörungsfreien Charakterisierung von Lithium-Plating an Vollzellen
M. Petzl, M. Bauer, M.A. Danzer, *4. Symposium „Angewandte Elektrochemie in der Materialforschung“ (Fraunhofer IKTS)*, Dresden, Dezember 2014

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Helmholtz-Institut Ulm (HIU), wobei ich einen Großteil dieser Zeit am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Ulm verbracht habe.

Zuerst möchte ich mich recht herzlich bei Herrn Prof. Werner Tillmetz für die Möglichkeit einer Promotion am neu gegründeten Ulmer Helmholtz-Institut im Bereich elektrochemischer Energiespeicherung bedanken. Besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. Michael A. Danzer für die kompetente Betreuung und Unterstützung, sowie für ein sehr angenehmes Arbeitsklima während meiner gesamten Promotion.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Prof. Timo Jacob für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Bei Michael Kasper vom ZSW bedanke ich mich für die Durchführung der Zellöffnungen und die hilfreichen Diskussionen.
Allen anderen Ulmer ZSW-Kollegen, insbesondere dem ECA-Team unter der Leitung von Herrn Dr. Harry Döring, danke ich ausdrücklich für die freundliche Aufnahme und Unterstützung in allen Bereichen.

Meinem Kollegen und Nachfolger am HIU, Stefan Schindler, danke ich für die gute Zusammenarbeit und die vielen aufschlussreichen Diskussionen.
An dieser Stelle möchte ich mich auch bei allen anderen HIU-Kollegen bedanken.

Martin Mühlbauer von der Forschungs-Neutronenquelle der Technischen Universität München danke ich für die Neutronen- und Röntgentomographiemessungen.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Familie, die mich immer unterstützt haben und mir ein Studium überhaupt erst ermöglichten.
Bei meinen Freunden bedanke ich mich für die Unterstützung, vor allem aber für die nötige Ablenkung.

Mathias Petzl
Ulm, Mai 2015

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt zu haben. Ich habe keine anderen, als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und sämtliche Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen wurden als solche kenntlich gemacht. Ebenso sind die in Anspruch genommenen Hilfen aus Zusammenarbeiten als solche gekennzeichnet.

Ulm, Mai 2015 Mathias Petzl

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor- und Nachname:	Mathias Petzl
Geburtsdatum:	26.07.1985
Geburtsort:	Göppingen

Schulausbildung

1992 - 1996	Haier-Grundschule, Göppingen-Faurndau
1996 - 2005	Hohenstaufen-Gymnasium, Göppingen (Abitur: Juli 2005)

Universitätsstudium

ab Okt. 2005	Chemie-Studium (Diplom) an der Universität Ulm
ab März 2010	Diplomarbeit am Institut für Elektrochemie der Universität Ulm
	Titel der Diplomarbeit: *Elektrokatalyse an Pt_xRu_{1-x}(111)-Legierungseinkristallen* (Chemie-Diplom: Nov. 2010)

Promotion

ab April 2011	Promotion zum Dr. rer. nat. am Helmholtz-Institut Ulm (HIU)
	Titel der Dissertation: *Zerstörungsfreie Charakterisierung von Lithium-Plating in Lithium-Ionen-Batterien*