

*Johannes Philipp Fath*

**MODELLIERUNG VON  
LITHIUM-IONEN-BATTERIEN  
ZUR LEBENSDAUERPRÄDIKTION  
UNTER BESONDERER  
BERÜCKSICHTIGUNG DES  
ANODENÜBERHANGEFFEKTS**



Scientific  
Publishing



Johannes Philipp Fath

Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien  
zur Lebensdauerprädiktion unter besonderer  
Berücksichtigung des Anodenüberhangeffekts



# Modellierung von Lithium-Ionen- Batterien zur Lebensdauerprädiktion unter besonderer Berücksichtigung des Anodenüberhangeffekts

von  
Johannes Philipp Fath

Karlsruher Institut für Technologie  
Institut für Thermische Verfahrenstechnik

Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien zur Lebensdauerprädiktion  
unter besonderer Berücksichtigung des Anodenüberhangeffekts

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieur-  
wissenschaften von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und  
Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte Dissertation

von Johannes Philipp Fath

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juni 2021  
Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bessler

#### Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark  
of Karlsruhe Institute of Technology.  
Reprint using the book cover is not allowed.

[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding parts marked otherwise, the cover, pictures and graphs –  
is licensed under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License  
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons  
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2022 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-1139-7  
DOI 10.5445/KSP/1000139455







# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung (DE)</b>	<b>V</b>
<b>Abstract (EN)</b>	<b>VII</b>
<b>Vorwort &amp; Danksagung</b>	<b>IX</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XIII</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>1</b>
1.1 Elektromobilität: Der Weg zur Lithium-Ionen-Batterie . . . . .	1
1.2 Motivation . . . . .	4
1.3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit . . . . .	7
<b>2 Grundlagen der Lithium-Ionen-Zelltechnologie</b>	<b>9</b>
2.1 Allgemeine Funktionsweise . . . . .	9
2.2 Zellaufbau . . . . .	10
2.2.1 Rundzelle . . . . .	11
2.2.2 Hardcase-Zelle . . . . .	12
2.2.3 Pouchzelle . . . . .	12
2.3 Materialien in Lithium-Ionen-Zellen . . . . .	13
2.3.1 Anode . . . . .	14
2.3.2 Kathode . . . . .	17
2.3.3 Separator . . . . .	19
2.3.4 Elektrolyt . . . . .	19

2.4	Physikalisch-chemische Grundlagen . . . . .	23
2.4.1	Ruhespannungskennlinie und Elektrodenpotentiale . .	23
2.4.2	Energie und elektrische Leistung . . . . .	24
2.4.3	Überspannungen . . . . .	25
2.4.4	Definition Ladungs- und Energiedurchsatz . . . . .	27
2.4.5	Definition des Ladezustands . . . . .	27
2.4.6	Definition der Kapazität . . . . .	29
2.4.7	Definition der Widerstände . . . . .	33
2.5	Alterungsmechanismen . . . . .	35
2.5.1	Verlust an effektiv zyklierbarem Lithium . . . . .	36
2.5.2	Aktivmaterialverluste in der Anode . . . . .	43
2.5.3	Aktivmaterialverluste in der Kathode . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Modellbildung und Methodenentwicklung</b>	<b>49</b>
3.1	Modellierungsansätze aus der Literatur . . . . .	49
3.2	Software-Tools in der Methodenentwicklung . . . . .	51
3.3	Methode zur Auswertung von Alterungsmessungen mittels Differential Voltage Analysis (DVA) . . . . .	53
3.3.1	Definition der Verluste . . . . .	54
3.3.2	Inhomogene Lithiumverteilung . . . . .	56
3.3.3	Pattern-Search Algorithmus . . . . .	63
3.4	0D-Anodenüberhangmodell . . . . .	64
3.4.1	Formulierung der Gleichungen des Anodenüberhang- modells . . . . .	68
3.5	0D-Halbzellenalterungsmodell . . . . .	78
3.5.1	Verlustvektor und Betrachtung der Nichtlinearität . .	78
3.5.2	Auswirkung unterschiedlicher Verlustkombinationen auf das Elektrodenbalancing . . . . .	81
3.5.3	Zeitliche Superposition irreversibler und reversibler Verluste . . . . .	87
3.5.4	Örtliche Superposition von Alterungseffekten zur Beschreibung von Inhomogenitäten . . . . .	88
3.5.5	Modellierung der irreversiblen Verluste . . . . .	90

---

<b>4</b>	<b>Parametrierung und Validierung der Modelle</b>	<b>95</b>
4.1	Übersicht zu Messungen und den verwendeten Zelltypen . . .	95
4.2	Anodenüberhangmodell . . . . .	95
4.2.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	97
4.2.2	Versuchsdurchführung . . . . .	98
4.2.3	Messdaten . . . . .	99
4.2.4	Parametrierung . . . . .	105
4.2.5	Validierung . . . . .	108
4.3	Kalendarisches Alterungsmodell . . . . .	114
4.3.1	Messdaten . . . . .	114
4.3.2	Parametrierung . . . . .	116
4.3.3	Validierung . . . . .	122
4.4	Zyklisches Alterungsmodell . . . . .	128
4.4.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	130
4.4.2	Versuchsdurchführung . . . . .	136
4.4.3	Messdaten . . . . .	139
4.4.4	Parametrierung . . . . .	163
4.4.5	Validierung . . . . .	171
<b>5</b>	<b>Simulation zur Lebensdauerprädiktion</b>	<b>179</b>
5.1	Anwendungen und Grenzen der simulativen Lebensdauerprädiktion . . . . .	179
5.2	0D Anodenüberhang - Reversibler Lithiumverlust . . . . .	180
5.2.1	Einfluss auf messbare Zellkapazität . . . . .	180
5.2.2	Einfluss auf Form der SOC-OCV-Kurve . . . . .	184
5.2.3	Einfluss auf SOC-Bestimmung im Fahrzeug . . . . .	187
5.3	0D OCV-Alterungsmodell . . . . .	189
5.3.1	Modell-Linearisierung zur beschleunigten Berechnung der Degradation zeitaufgelöster Belastungsprofile . . .	189
5.3.2	Simulative Ermittlung der optimalen Betriebstemperatur	194
5.3.3	Hypothetische Feldverteilung . . . . .	196
5.3.4	Optimierung der Betriebsstrategie . . . . .	207

<b>6 Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>217</b>
6.1 Inhaltliche Zusammenfassung der Dissertation . . . . .	217
6.2 Ergebnisse kompakt . . . . .	221
6.3 Publikationen, Patente und sonstige Arbeiten . . . . .	224
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>227</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>239</b>
<b>Literatur</b>	<b>241</b>
<b>Anhang A</b>	<b>263</b>
<b>Anhang B</b>	<b>301</b>

# Kurzfassung (DE)

**Titel der Dissertation:** *Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien zur Lebensdauerprädiktion unter besonderer Berücksichtigung des Anodenüberhangeffekts*

**Verfasser:** *Johannes Philipp Fath*

**Erstbetreuer:** *Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel*

**ingereicht:** *am Karlsruher Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (2020)*

**Stichworte:** *Lithium-Ionen-Zellen; Degradationsmechanismen; kalendarische Alterung; zyklische Alterung; effektive Lithiumverluste; effektive Anoden- und Kathodenverluste; reversible Kapazität; Anodenüberhangmodell; Differentielle Spannungsanalyse (DVA); Alterungsmodellierung; Methodenentwicklung zur Lebensdauerprädiktion*

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Modellierung von relevanten Degradationsmechanismen in konventionellen Zellsystemen mit Graphit/NMC Elektroden und  $\text{LiPF}_6$ -haltigen Elektrolyten. Diese bilden den aktuellen Stand der Technik ab und entwickelte Methoden lassen sich auf funktional verwandte Zelltechnologie übertragen. Potentiale vor allem bezüglich der Parametrierung physikalisch-chemischer Modelle sowie digitaler Simulationsstudien zur Optimierung der Lebensdauer werden aufgezeigt und effizient genutzt. Es werden überwiegend modellbasierte und nicht-invasive Analysemethoden entwickelt und angewandt. Als Datenbasis dienen sowohl kalendarische Alterungsmessdaten als auch Daten einer zyklischen Degradationsuntersuchung.

Besonderes Augenmerk wurde auf den durch überdimensionierte Anodenlagen verursachten reversiblen Kapazitätseffekt gelegt. Das vorgestellte 0D-Überhangmodell ist in der Berechnung einfach gehalten, damit auch transiente Simulationen über Zeiträume von mehreren Jahren mit begrenzten Rechenressourcen im Zeitbereich von wenigen Minuten bis Stunden berechnet werden können. Die irreversiblen Verluste bestehen neben Lithiumverlusten auch aus Verlusten der nutzbaren Interkalationsplätze im Elektrodenmaterial. Ein Vorteil von Halbzellen-Alterungsmodellen ist es, Vorhersagen zur Entwicklung der Form einer Ruhespannungskennlinie treffen zu können. Damit lässt sich beispielsweise die Schätzung der Kapazität und des Ladezustands im Fahrzeug verbessern.

Abschließend wird in einer umfassenden Simulationsstudie mittels Monte-Carlo Simulationen und hypothetischen Feldverteilungen der hohe Nutzen der Auftrennung in einzelne physikalisch-chemische Mechanismen aufgezeigt. Mit entsprechenden Lebensdauerprognosen können somit auch gezielter Maßnahmen identifiziert werden, um die Lebensdauer von Elektrofahrzeugen im Feld zu optimieren.

# Abstract (EN)

**Title of the dissertation:** *Modelling of lithium-ion batteries for lifetime prediction with due consideration of the anode overhang effect*

**Author:** *Johannes Philipp Fath*

**First supervisor:** *Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel*

**Submitted:** *at Karlsruhe Institute of Technology, Faculty of Chemical and Process Engineering (2020)*

**Keywords:** *lithium-ion cells; degradation mechanisms; calendaric aging; cyclic aging; effective lithium loss; effective losses of anode and cathode; reversible capacity; anode overhang model; differential voltage analysis (DVA); aging model; method development for lifetime prediction*

The focus of this work is on the modelling of the degradation behaviour of conventional lithium-ion cells with graphite electrodes as anode and lithium-nickel-manganese-cobalt oxide (NMC) as cathode in conjunction with electrolytes based on lithium hexafluorophosphate ( $\text{LiPF}_6$ ) dissolved in organic solvents. This cell technology is state of the art and the innovative methods developed in this thesis can be transferred in principle on other related cell technologies. The potential for improvements of parameterization methods dealing with physical-chemical aging effects and digital simulation studies for optimization of the battery lifetime is shown. In the process of model parameterization mostly data-based as well as non-invasive analysis methods are used which helps reducing costs and the amount of time that is needed for setting up degradation models. The data base is composed of stock measurement data from

calendaric aging experiments as well as data from a cyclic aging experiment with improved test setup.

Particular attention has been directed to the reversible capacity recovery effect which is mainly caused by area-oversized anode layers and cannot be neglected for proper capacity estimations. The derived 0D overhang model is kept simple in its calculation to use it in transient simulation routines that quantify aging mechanisms for a time span of several years within computing times of minutes up to some hours. Besides the loss of lithium, the other mainly irreversible losses are caused by the loss of usable intercalation sites in the electrode material. The great advantage compared to the empirical capacity fits is the ability to predict changes in the shape of an open circuit voltage curve which is important for the estimation of the cell capacity in the application.

Finally, a comprehensive simulation study is presented that couples reversible and irreversible loss models. A hypothetical field distribution is used in combination with Monte-Carlo simulations to show the benefits and potential use cases for physical-chemical aging models which allow qualitative estimations of the effects of different operation strategies on the resulting field distributions.



# Vorwort & Danksagung

Im Zuge meiner Promotionsarbeit mit dem Titel „Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien zur Lebensdauerprädiktion unter besonderer Berücksichtigung des Anodenüberhangeffekts“ durfte ich seit Oktober 2016 als Doktorand Teil eines großartigen Forschungsteams sein, bestehend aus Mitarbeitern, Doktoranden und Studenten der Mercedes-Benz AG am Standort Nabern. Die universitäre Betreuung während der Promotion wurde äußerst verantwortungsvoll von meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel am Institut für thermische Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie übernommen.

Der Weg zur Promotion wurde früh geebnet, wenngleich es damals noch nicht offensichtlich war. Geboren 1991 in Ellwangen und aufgewachsen in der Ortschaft Pommertsweiler in der Gemeinde Abtsgmünd, bestand schon von klein auf immer ein Interesse an der Chemie, der Technik und Zahlen. Spätestens jedoch in der Oberstufe des Hariolf-Gymnasiums in Ellwangen wurden die Karrierepläne konkreter. Nach meinem Abitur im Jahr 2010 mit Hauptfach Chemie entschied ich mich für ein Studium des Chemieingenieurwesens am Karlsruher Institut für Technologie. Noch vor Beginn der Vorlesungen im Wintersemester absolvierte ich ein Praktikum bei VARTA Microbatteries und kam so das erste mal in der Praxis mit elektrochemischen Energiespeichern in Kontakt. Fasziniert von den vielseitigen Anwendungsgebieten und überzeugt davon, dass die Energiespeicherung mitunter eine Schlüsseltechnologie für die CO<sub>2</sub>-neutrale Mobilität der Zukunft sein wird, absolvierte ich, inzwischen als B.Sc., 2014 ein weiteres Praktikum. Dieses mal für ein halbes Jahr bei der Dt.

ACCUmotive GmbH am Forschungsstandort in Nabern im Bereich der thermischen Simulation von Lithium-Ionen-Batterien von elektrisch angetriebenen Fahrzeugen.

Im selben Team fertigte ich dann 2016 meine Masterarbeit zum Thema „Entwicklung eines Modellreduktions-verfahrens für ein 1D elektrochemisches Lithium-Ionen-Simulationsmodell und Kopplung an ein 3D thermisches Zellmodell“ an. Nach erfolgreich abgeschlossenem Masterstudium des Chemieingenieurwesens im Spätsommer 2016, entschied ich mich dafür, eine anschließende Promotionsstelle im Unternehmen der Dt. ACCUmotive GmbH anzunehmen. Das Thema lautet, wie schon erwähnt, „Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien zur Lebensdauerprädiktion unter besonderer Berücksichtigung des Anodenüberhangeffekts“. Zunächst war auch die Idee, nahtlos an die Masterarbeit anzuknüpfen und die vorhandenen elektrochemischen Modelle um die entsprechenden Alterungsmodelle zu ergänzen. Literaturrecherchen und eigene Erfahrungen zum Thema zeigten jedoch auf, dass vielmehr ein Bedarf an Methoden zur Parametrierung von physikalisch-chemischen Degradationsmodellen sowie modellbasierter Korrekturverfahren von reversiblen Überhangeffekten besteht, was fortan in den Hauptfokus meiner Forschung trat.

Neue Kolleg\*innen kamen dazu, andere verließen uns. Aus Teilen der ACCUmotive GmbH wurde 2018 ein Teil der Daimler AG und schließlich die Mercedes-Benz AG. Aufregende Zeiten waren das, aber noch viel spannender wird, was vor uns liegt. Doch wenn es eine Konstante gibt in diesem Lebensabschnitt, dann sind es Neugierde und der Forscherdrang, die mich jeden Tag aufs neue nach Antworten suchen lassen. Ergebnisse aus meiner Arbeit der letzten Jahre darf ich nun auf den folgenden Seiten vorstellen. Davor möchte ich noch einige Dankesworte an die Personen adressieren, welche die letzten Jahre zu einer sehr positiven Lebenserfahrung werden ließen, trotz der vielen Herausforderungen, welche auf dem Weg zu meistern waren.

Mein Dank gilt allen Kolleg\*innen, welche stets mit Rat und Tat zur Seite standen, vor allem meinem Betreuer im Fachbereich Daniel Dragicevic und unserem langjährigen Teamleiter Dr. Bernd Spier. Ich bedanke mich auch für die Unterstützung der Mitarbeiter\*innen des Instituts für thermische Verfahrenstechnik am Karlsruher Institut für Technologie, allen voran natürlich mein Doktorvater Herr Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel, welcher immer ein offenes Ohr für die Belange in direktem und indirektem Zusammenhang mit der Arbeit hatte. Dankbar bin ich selbstverständlich auch für die großzügige finanzielle Unterstützung der Batterieforschung von Seiten der ACCUmotive GmbH, Daimler AG bzw. Mercedes-Benz AG, welche dadurch einen wichtigen Beitrag zur Wissenschaft leisten und diese Promotion damit ermöglichen.

Dank auch an den Kollegen und Doktoranden Mathias Storch, dessen Expertise z.B. maßgeblich zur erfolgreichen Umsetzung von vielen Experimenten beitrug. Dank der sehr guten Zusammenarbeit im Rahmen der umfangreichen zyklischen Alterungsmessreihe wurden interessante Messdaten gewonnen, welche auch für weitere zukünftige wissenschaftliche Arbeiten eine Basis darstellen werden. Auf dem Weg zu seiner Promotion wünsche ich ihm weiterhin viel Erfolg. Ebenso ein großes Dankeschön an Jochen Stadler für seine Unterstützung und Feedback zu zahlreichen relevanten Themen. Auch die Zusammenarbeit mit Doktorand\*innen über Team- und Abteilungsgrenzen hinweg hat mir außerordentlich viel Freude bereitet und es entstanden viele wertvolle Ideen, die später Eingang in unsere Arbeiten fanden. Zu nennen sind hier unter anderem Severin Hahn und Tobias Deich, welche in etwa zeitgleich mit ihrer Promotionsarbeit begannen. Wichtige Beiträge, sowohl fachlich als auch auf sozialer Ebene, leisteten auch die von mir betreuten studentischen Beschäftigten: Laura Bittel, Keyur Patel und Lennart Alsheimer. Im Rahmen des Lektorats der Dissertationsschrift leisteten zudem meine Kollegen und Kolleginnen Bernd Spier, Jochen Siehr, Kai Axel Schofer und Magalie Huttin mit ihren Anmerkungen, Fragen und Korrekturvorschlägen einen sehr wichtigen Beitrag zur finalen Fassung der Arbeit.

Auch wenn man es auf den ersten Blick nicht erahnt, aber neben all der Arbeit der letzten Jahre war auch immer noch genug Zeit für viele tolle persönliche Erfahrungen. Danke für die tolle Zeit und ich wünsche natürlich auch allen nicht namentlich erwähnten Kolleg\*innen weiterhin eine gute Zeit. Schließlich möchte ich auch den Personen außerhalb des wissenschaftlichen Umfeldes meinen vollsten Dank für ihre Unterstützung aussprechen. Meinen Eltern Wolfgang und Agnes Fath, meinem Bruder Matthias Fath und meiner Lebensgefährtin Stefanie Amoah sowie den engsten Verwandten und Freunden.

# Abkürzungsverzeichnis

<b>BEV</b>	Battery Electric Vehicle
<b>BMS</b>	Battery Management System
<b>BOL</b>	Begin of Life
<b>BOT</b>	Begin of Test
<b>CTP</b>	Charge Throughput
<b>CV</b>	Constant Voltage
<b>DAE</b>	Differential Algebraic System of Equations
<b>DEC</b>	Diethylcarbonat
<b>DMC</b>	Dimethylcarbonat
<b>DVA</b>	Differential Voltage Analysis
<b>EC</b>	Ethylencarbonat
<b>EFC</b>	Equivalent Full Cycles
<b>EMC</b>	Ethylmethylcarbonat
<b>EOL</b>	End of Life
<b>ETP</b>	Energy Throughput

- EOT** End of Test
- FEM** Finite Elemente Methode
- GGW** (Thermodynamisches) Gleichgewicht
- HEV** Hybrid Electric Vehicle
- HZM** Halbzellen-(Alterungs)modell
- ICA** Incremental Capacity Analysis
- KDE** Kernel Density Estimation
- LCO** Lithium Cobalt Oxide
- LCP** Lithium Cobalt Phosphate
- LFP** Lithium Iron Phosphate
- LiS** Lithium Sulfur
- LMO** Lithium Manganese Oxide
- LNMO** Lithium Nickel Manganese Oxide
- LR-NMC** Lithium-Rich Nickel Manganese Cobalt Oxide
- NCA** Nickel Cobalt Aluminium Oxide
- NMC** Nickel Manganese Cobalt Oxide
- OCP** Open-Circuit Potential
- OCV** Open-Circuit Voltage
- P2D** Pseudo-2-Dimensional
- PC** Propylencarbonat

<b>PHEV</b>	Plug-In Hybrid Electric Vehicle
<b>REEV</b>	Range Extended Electric Vehicle
<b>RPT</b>	Reference Parameter Test
<b>SEI</b>	Solid Electrolyte Interface
<b>SOC</b>	State of Charge
<b>SOH</b>	State of Health
<b>VC</b>	Vinylencarbonat
<b>VEC</b>	Vinylethylencarbonat
<b>VES</b>	Vinylethylensulfit





# Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
$A_{\text{cell}}$	Aktive Gesamtelektrodenfläche einer Zelle	$\text{m}^2$
$A_{\text{act}}$	Aktivbereichfläche	$\text{m}^2$
$A_{\text{an}}$	Elektrodenfläche der Anodenlagen	$\text{m}^2$
$A_{\text{cat}}$	Elektrodenfläche der Kathodenlagen	$\text{m}^2$
$A_{\text{oh}}$	Überhangfläche	$\text{m}^2$
$\alpha$	Symmetriefaktor für Redoxreaktion	-
$AML_{\text{an}}$	relativer Aktivmassenkapazitätsverlust des Anodenmaterials	-
$AML_{\text{cat}}$	relativer Aktivmassenkapazitätsverlust des Kathodenmaterials	-
$a$	Gleichungsparameter	-
$b$	Länge der Grenze Aktivbereich-Überhangbereich	$\text{m}$
$b$	Gleichungsparameter	-
$\beta$	Gewichtungsfaktoren für Regularisierung	-
$C_{\text{I}}$	dynamische stromratenabhängige Kapazität	Ah
$C_{\text{int}}$	intrinsische Gesamtzellkapazität	Ah
$C_{\text{nom}}$	nominelle Kapazität, Nennkapazität	Ah

$C_{\text{norm}}$	normierte Kapazität (zu BOL Messwert)	-
$C_{\text{rel}}$	relative Kapazität (zu $C_{\text{nom}}$ )	-
$C_{\text{an,max}}$	Flächenspezifische Elektrodenkapazität	Ah m <sup>-2</sup>
$C_{\text{cat,max}}$	Flächenspezifische Elektrodenkapazität	Ah m <sup>-2</sup>
$C_{\text{LiC}_6}$	Massenspezifische Kapazität von Graphit	mAh g <sup>-1</sup>
$c$	Gleichungsparameter	-
$c_s$	Feststoffkonzentration	mol m <sup>-3</sup>
$CTP$	Ladungsdurchsatz	Ah
$d_{\text{el}}$	Dicke der Elektrodenbeschichtung	m
$DOD$	Zyklientiefe, SOC-Hub	-
$d$	Gleichungsparameter	-
$E$	innere Energie	J
$E_A$	Aktivierungsenergie	J mol <sup>-1</sup>
$\varepsilon_s$	Feststoffvolumenanteil der Aktivmasse	-
$\eta_{\text{Diff}}$	Diffusionsüberspannung	V
$\eta_{\text{D}}$	Durchtrittsüberspannung	V
$\eta_{\text{oh}}$	Nutzungsgrad des Überhangs	-
$\eta_{\Omega}$	ohmsche Überspannungen	V
$\eta_{\text{R}}$	Reaktionsüberspannung	V
$ETP$	Energiedurchsatz	J
$F$	Faraday-Konstante	As mol <sup>-1</sup>
$F_g, F_s$	Gewichtskraft, Federkraft	N
$h$	Höhe einer Elektrodenlage	m
$I$	Strom	A
$i_{\text{tot}}$	Stromdichte	A m <sup>-2</sup>
$i_0$	Austauschstromdichte	A m <sup>-2</sup>
$j$	Teilchenstromdichte	mol m <sup>-2</sup>
$\kappa$	Formfaktor in Weibull-Verteilung	-
$k_{\text{cal}}$	Degradationsrate der kalendarischen Alterung	d <sup>-1</sup>

$K$	Kerndichtefunktion	-
$k_{\text{oh}}$	Proportionalitätsfaktor des Anoden- überhang-Konzentrationsausgleichs	$\text{mol V}^{-1} \text{m}^{-1} \text{d}^{-1}$
$k_{\text{cyc}}$	Degradationsrate der zyklischen Alte- rung	$\text{kAh}^{-1}$
$\Lambda$	Allgemein: Verlust (Skalar)	-
$\vec{\lambda}$	Allgemein: Verlustvektor (Vektor)	-
$L_{\text{char}}$	Charakteristische Stofftransportlänge	m
$LL$	relativer Verlust an effektiv zyklierba- rem Lithium	-
$M$	Molare Masse	$\text{kg mol}^{-1}$
$N$	Stoffmenge	mol
$\nu$	Formfaktor in Weibull-Verteilung	-
$p_{2,\text{cal}}^{\Lambda}, p_{2,\text{cyc}}^{\Lambda}$	Passivierungs-Parameter der Alterungs- funktion eines Verlustes $\Lambda$	-
$P_{\text{el}}$	elektrische Leistung	W
$P_{\text{el}}$	elektrische Leistung	W
$P_{\text{irrev}}$	irreversible Wärmeleistung	W
$p_{\text{stack}}$	Druck auf Zellstack	$\text{N m}^{-2}$
$Q$	joulesche Wärme	J
$Q_{\text{rel}}$	relativer Ladezustand einer Zelle (zu BOL Messwert)	-
$Q$	Allgemein: Wärme	J
$\mathcal{R}$	universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\rho_{\text{p}}$	Gewichtungsfaktor für Stapelversatz des Überhangs	m
$R_{\text{norm}}$	normierter Widerstand (zu BOL Mess- wert)	-
$r$	Radius eines Elektrodencoins	m
$R_{\Omega}$	ohmscher Widerstand	$\Omega$
$S$	dimensionslose Schädigungskennzahl	-

$\sigma_{LL}$	Breite der Lithiumverteilungsfunktion	-
$\sigma_p$	Breite des Überhang-Stapelversatzes	-
$SOC$	Ladezustand	%
$T$	Temperatur	K;°C
$t$	Zeit	s
$U_0$	Ruhe­spannung	V
$\vec{u}$	Einflussgrößen der Alterung (Vektor)	-
$U_{cell}$	Zellspannung	V
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$w$	Breite einer Elektrodenlage	m
$W_{el}$	elektrische Arbeit	J
$x_{dist}$	Dimensionslose Koordinate zur Beschreibung von Lithium-Verteilung	-
$\xi_{el}$	Lithiierungsgrad des Elektrodenaktivmaterials	-
$z$	Ladungszahl	-

# 1 Einführung

## 1.1 Elektromobilität: Der Weg zur Lithium-Ionen-Batterie

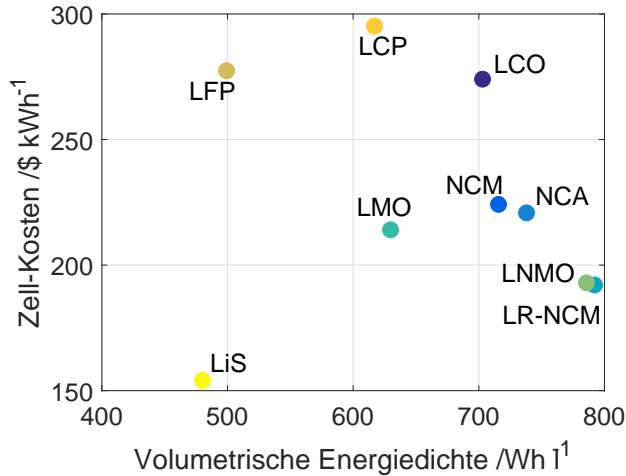
Die Idee, ein Fahrzeug elektrisch zu betreiben, ist keinesfalls neu. Sie stammt in ihren Grundzügen aus dem 19. Jahrhundert: Eines der ersten elektrisch betriebenen Fahrzeuge war ein von Gustave Trouvé im Jahr 1881 vorgestelltes, dreirädriges Gefährt [1]. Angetrieben wurde es mit Blei-Säure-Batterien, entwickelt von Gaston Planté [2]. Über die letzten 140 Jahre hat sich die Technik, welche in einem Automobil steckt, maßgeblich weiterentwickelt. Das Grundkonzept des Elektroautomobils ist aber unverändert geblieben. Elektrische Energie wird in einem Elektromotor in kinetische Energie umgewandelt. Die zum Betrieb notwendige Leistung wird einer elektrochemischen Speichervorrichtung entnommen, der Batterie. Diese ist üblicherweise wiederaufladbar und wandelt chemische Energie in elektrische Energie, und umgekehrt. Als Energiespeicher kommen in den unterschiedlichen Variationen von Hybridfahrzeugen, z.B. dem *hybrid electric vehicle* (HEV), *plug-in hybrid electric vehicle* (PHEV), *range extended electric vehicle* (REEV) sowie ausschließlich elektrisch betriebene Fahrzeuge *battery electric vehicle* (BEV) gemäß der Untergliederung des Verbands der Automobilstrategie (VDA) [3, 4] heutzutage überwiegend Batterien auf Basis der Lithium-Ionen-Zelltechnologie zum Einsatz. Nach Lowe et al. [5] beruhten im Jahr 2010 noch 96 % der Traktionsbatterien in Hybridfahrzeugen auf Basis der Nickel-Metallhydrid-Technologie. Eine Stärke der

Lithium-Ionen-Zelltechnologie im Vergleich zu anderen Batterietechnologien ist die hohe erzielbare Energiedichte [5, 6]. Doch Lithium-Ionen-Batterie ist nicht gleich Lithium-Ionen-Batterie: Leistungs- und Energiedichte hängen stark von den verwendeten Elektrodenmaterialien ab.

Berg et al. [7] mit ihrer Studie aus dem Jahr 2015 verglichen unter anderem die volumetrischen Energiedichten von Lithium-Schwefel- sowie Lithium-Ionen-Zellen und schätzten die Produktionskosten mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien ab, wie in Abb. 1.1 dargestellt ist. Da die Kosten für Rohstoffe ständigen Schwankungen unterliegen, sind die Angaben in Abb. 1.1 als qualitativer Vergleich zwischen den Zelltechnologien zu verstehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass alternative Technologien wie z.B. Lithium-Schwefel (LiS) zwar durchaus Kostenvorteile gegenüber der Lithium-Ionen-Zelltechnologie mit Interkalationskathoden aufweisen, dies jedoch unweigerlich mit einer niedrigen volumetrischen Energiedichte verbunden ist. Deshalb ist für die kommenden Jahre ein Trend hin zu Kathodenmaterialien mit verringertem Cobaltanteil und erhöhtem Lithiumgehalt zu erwarten, welche neben deutlichen Kosteneinsparungen auch höhere Energiedichten und dadurch eine bessere Bauraumausnutzung im Fahrzeug versprechen.

Diesem Bauraum und vor allem dem darin untergebrachten Gewicht einer Fahrzeugbatterie sind Grenzen gesetzt. Folglich sind auch die Reichweiten eines reinen Elektrofahrzeuges begrenzt. Um die Mobilität der Kunden zu gewährleisten, muss deshalb die Ladeinfrastruktur ausreichend dicht sein und genügend Leistung bereitstellen können, um die Ladezeiten möglichst kurz und den Aktionsradius eines Fahrzeuges groß zu halten. Neben dem Ausbau der Ladeinfrastruktur, sehen Jussani et al. [8] auch die Lebensdauer der Fahrzeugbatterien als kritischen Faktor an. Einbrüche in der Reichweite und Leistungseinbußen aufgrund der Degradation von Batterien sind vom Kunden direkt wahrnehmbar und aus der Vergangenheit von den Verbrennermotoren nicht in diesem Umfang bekannt, momentan aber unvermeidbar.

In der Regel bewegt man sich während der Entwicklung von Elektrofahrzeugen in einem komplexen Spannungsfeld aus Leistung, Lebensdauer und Sicherheit.



**Abbildung 1.1:** Produktionskosten und volumetrische Energiedichten nach Berg et al. [7] für unterschiedliche Kathodenmaterialien in Kombination mit einer Graphit-Anode. Die Abkürzungen sind dem Abkürzungsverzeichnis zu entnehmen.

Es gilt daher, ein Optimum in der Dimensionierung und Auslegung von Batterien zu finden, welches die Vorstellungen der Kunden erfüllt und auch aus ökonomischer und ökologischer Sicht für die Automobilhersteller Sinn macht. Das Hauptaugenmerk der Arbeit liegt auf der Untersuchung und Modellierung von Schädigungsmechanismen in der Batterie, um damit, abhängig von Umwelteinflüssen und Betriebsstrategien, die Lebensdauer einer Batterie abzuschätzen. Im Folgenden wird die Motivation, Zielsetzung und der prinzipielle Aufbau der Arbeit weiter präzisiert.

## 1.2 Motivation

### Wie lange hält die Batterie?

Die Antwort auf die Frage, über welche Nutzungsdauer eine Fahrzeugbatterie in der Lage ist, die zum Antrieb und Versorgung der Bordinstrumente nötige elektrische Leistung bereitzustellen, ist aus ökonomischer Sicht essentiell und man sollte dieser Frage über den gesamten Lebenszyklus – von der Vorentwicklung, über die Serienproduktion bis hin zur möglichen Verwendung in Second-Life-Applikationen – Beachtung schenken. Durch die Vielzahl an möglichen Belastungsszenarien, welche im Feld auftreten können, ist die Beantwortung der Frage aber nicht trivial.

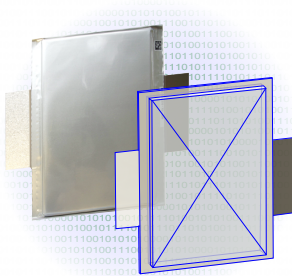
„Alles fließt, nichts bleibt. *Panta rhei, ouden menei.*“ – ein Sinnspruch des griechischen Philosophen Heraklit [9] –, kann sinnbildlich für das komplexe Zusammenwirken der unterschiedlichsten Degradationsursachen und -wirkungen gesehen werden. Es gibt deshalb viele mögliche Antworten, die ebenso vielfältig sind wie der Kreis der Kunden, welche ein elektrifiziertes Fahrzeug nutzen. Die ursprünglich sehr konkrete Frage, wie lange die Batterie funktioniert, kann jedoch zur Beantwortung in einem technischen und kundenorientierten Kontext umgestellt werden: Mit welcher Wahrscheinlichkeit erfüllt ein ausreichend großer Anteil der Fahrzeugbatterien im Feld ihre Aufgabe über eine festgelegte Nutzungsdauer innerhalb spezifizierter Belastungsgrenzen? Man möchte folglich sicherstellen, dass der Kunde auch wirklich das Produkt erhält, welches man ihm verspricht.

### Begrenzte Ressourcen

Bedingt durch den hohen Einsatz an begrenzt verfügbaren und teuren Rohstoffen wie z.B. Kupfer in elektrischen Leitern und Elektrodenfolien, Cobalt und Nickel in Kathodenmaterialien sowie Lithium und dessen Salze im Elektrolyt und den Aktivmaterialien, sind auch aus Kundensicht die Investitionskosten bei der Neuanschaffung eines Fahrzeuges sehr hoch. Je nach Kundentyp rechnet man mit einer Mindesteinsatzzeit von 10 bis 15 Jahren oder Laufleistungen



bis 300 000 km. Exakt lässt sich im voraus allerdings nie bestimmen, wie lange die Batterie im Feld wirklich durchhält. Dies liegt an einer ganzen Wirkkette an Unsicherheiten, angefangen bei Schwankungen der Reinheit von Rohstoffen und der Verarbeitungsgüte im Herstellungsprozess einer Lithium-Ionen-Zelle bis hin zu nicht vorhersehbaren Klimaeinflüssen. In einem heißen Sommer beispielsweise altert eine Batterie in der Regel stärker, da Zersetzungsreaktionen mit höherer Temperatur exponentiell schneller von statten gehen. Ein breites Kundenspektrum mit unterschiedlichsten Umwelt- und Belastungsszenarien muss daher bereits im Vorentwicklungsprozess betrachtet und deren Einflüsse berücksichtigt werden. Zielbild ist die Erstellung eines „Digitalen Zwillings“, siehe Abb. 1.2.



**Abbildung 1.2:** „Digitaler Zwilling“: virtuelle Nachbildung eines materiellen Gebildes. Die ursprüngliche Verwendung stammt aus der Optimierung von Produktionsprozessen. Das Prinzip ist in Verbindung mit künstlicher Intelligenz (KI) auch auf Lebewesen übertragbar [10].

Mit Blick auf die Methodenentwicklung, welche einen Kernpunkt der Arbeit darstellt, sind ebenfalls begrenzte Ressourcen zu berücksichtigen. Neben IT-Bedarfen und Lizenzkosten von benötigter Software spielt auch Zeit eine wichtige Rolle. Berechnungsprozesse müssen möglichst schnell und automatisiert ablaufen, unter effizienter Nutzung von Speicher- und Rechenkapazitäten. Natürlich bedeutet eine effiziente Digitalisierung mit gut abgestimmten Prozessen auch einen geringeren Bedarf an Eingriffen zwischen Mensch und Maschine, wodurch freigewordene Personalkapazitäten an anderen Stellen genutzt werden können.

## **Risikooptimierung und Kostenminimierung**

Eine hinsichtlich Kapazitätsreserven zu großzügig ausgelegte Batterie ist teuer und deshalb beim Kunden unattraktiv. Der umgekehrte Fall einer kurzlebigen Batterie ist noch kritischer, da mit hohen Ausfallraten zwangsweise ein Imageschaden für den Hersteller einhergeht. Die digitale Auslegung und Absicherung von Batteriekomponenten bietet Chancen zur Kostenminimierung und Risikooptimierung und ist daher eine treibende Kraft, wenn es um die Weiterentwicklung von Modellen zur Lebensdauervorhersage geht. Bereits bei der Erstellung von den Modellen selbst besteht noch großes Optimierungspotential. Umfangreiche und kostspielige Messungen, zunächst auf Zellebene, später auf Modul- und Batterieebene, müssen zur Parametrierung durchgeführt werden. Dabei wird versucht, ein möglichst breites Spektrum an Einflussfaktoren auf die Degradation abzutesten. Generell zeigen die unterschiedlichen Schädigungsmechanismen ein nichtlineares und aneinander gekoppeltes Verhalten, wodurch die Anzahl an benötigten Messpunkten zur vollständigen Charakterisierung steigt.

## **Verständnis für komplexe, physikalisch-chemische Zusammenhänge**

Als Beispiel sei hier die Temperaturabhängigkeit der Gasungsreaktionen, des Lithium-Platings und des Wachstums des Solid-Electrolyte-Interface (SEI) genannt. Während von Waldmann et al. [11] im moderaten Temperaturbereich von 25 °C bis ca. 60 °C SEI-Bildung als einer der dominierenden Verlustmechanismen angenommen wird, beginnt bei Temperaturen > 60 °C die verstärkte Zersetzung von Elektrolytbestandteilen unter Bildung von Gasen [12–14]. Bei tieferen Temperaturen < 25 °C gewinnt hingegen Lithium-Plating zunehmend an Bedeutung [11, 14]. Den resultierenden Kapazitätsverlust kann man also nicht mit einer einzigen temperaturabhängigen Funktion beschreiben, sondern dieser setzt sich aus der Kombination mehrerer Effekte zusammen, die ihrerseits wiederum Wechselwirkungen zur Folge haben können. Sind gewisse Zusammenhänge auf Grund der Stoffeigenschaften der verbauten Materialien vorab bekannt, ließe sich die Anzahl an benötigten Messpunkten

gegebenenfalls reduzieren und die Kombination an Messparametern dahingehend optimieren, um möglichst eindeutige und reproduzierbare Ergebnisse für die Modellparametrierung zu erhalten.

### **Fundiertere Entscheidungsgrundlage bei Zellauswahl**

Viele für die Alterung relevanten Größen sind zudem nicht direkt aus Zyklisierungsmessungen zugänglich, sondern müssen durch kosten- und zeitaufwändige physikalische und chemische Analysemethoden im Anschluss an eine Post-Mortem-Analyse bestimmt werden. Aus der Zyklisierung selbst und den regelmäßig durchgeführten Performance-Tests, den sogenannten *reference parameter tests* (RPT), erhält man Daten wie Strom, Spannungen, Zelltemperaturen und Ladungsdurchsätze (*charge throughput*, CTP) über die Zeit. Kapazitäten und Innenwiderstände lassen sich daraus unkompliziert ableiten. Sobald es aber darum geht, die Schädigungsmechanismen feiner aufzulösen, sind genaue Kenntnisse über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der betrachteten Materialien nötig, um mit deren Hilfe die Messdaten tiefergehend zu interpretieren. Bereits in der Vorentwicklungsphase sind deshalb modellbasierte, schädigungsfreie Analysemethoden höchst interessant, da diese sich automatisiert und zeitsparend umsetzen lassen. Noch bevor es also an die Erstellung detaillierter Lebensdauermodelle für einen Zelltyp geht, könnte man schon früh Zellchemien identifizieren, die sich am Besten für die jeweilige Anwendung eignen und die Anforderungen an die Zyklenstabilität erfüllen. Fundiertere Kenntnisse über die Zelle erleichtern folglich das Treffen von Entscheidungen bei der Wahl einer Zelle.

## **1.3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit**

Aus den bisher aufgezählten und weiteren, in den folgenden Kapiteln ausgearbeiteten Punkten, lässt sich die für diese Arbeit charakteristische Zielsetzung ableiten. Viele Aspekte der Lebensdauermodellierung sind gegenwärtig noch Bestandteil aktueller Forschungsarbeiten, andere sind hingegen längst Stand

der Technik. Neben den folgend aufgelisteten Punkten hat diese Arbeit also vor allem das Ziel, die Thematik der Lebensdauerprädiktion und die zugrundeliegenden Mechanismen aus einem neuen und in dieser Kombination einzigartigen Blickpunkt zu betrachten, aufbauend auf Erkenntnissen aus bestehender Literatur. Die angewandten Methoden sind im Detail auf gängige, kommerziell verfügbare Zelltechnologien zugeschnitten. Dies erfolgt am Beispiel eines später genauer beschriebenen Lithium-Ionen-Zellsystems mit Graphit-Anode und Nickel-Mangan-Cobaltoxid-Kathode. Die Intention ist jedoch, die Prinzipien auch auf andere Batterietechnologien übertragbar zu halten.

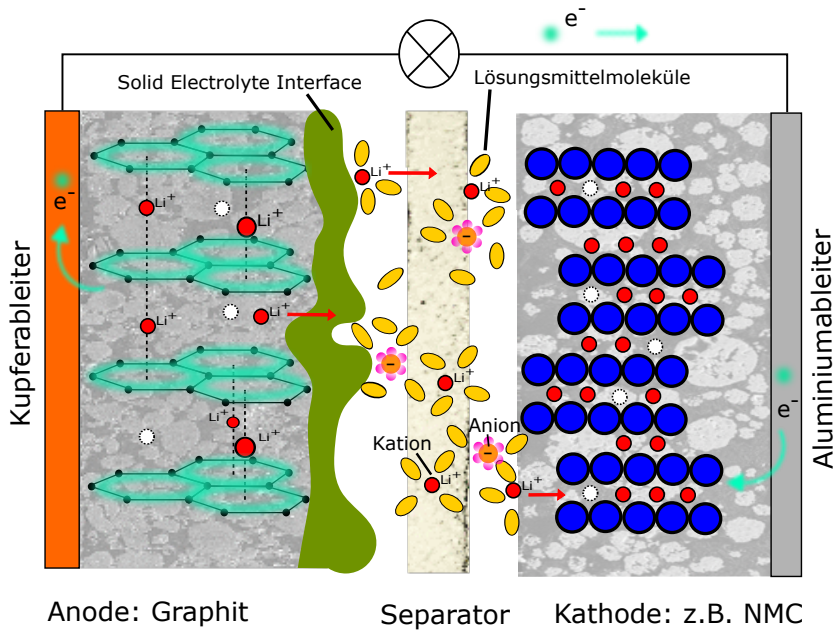
Das Zielbild dieser Dissertation umfasst die folgenden Punkte, welche am Ende der Arbeit erfüllt sein sollten:

- Die Haupteinflussfaktoren auf die Degradation der in dieser Arbeit betrachteten Lithium-Ionen-Zellen sind bekannt und können in einem Lebensdauermodell mit abgebildet werden
- Es gibt einen eindeutig definierten Workflow zur Analyse der Messdaten und anschließenden Parametererstellung für die Lebensdauermodelle
- Mit Hilfe des Modells lässt sich qualitativ der Einfluss der Umwelt- und Betriebsbedingungen auf die Lebensdauer der Zellen vorhersagen
- Das Modell beschreibt Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Zelle hinreichend genau, um z.B. Änderungen des Elektroden-Balancings und der Ruhespannungskurve über die Lebensdauer wiederzugeben.
- Es werden reversible Kapazitätsverluste bedingt durch geometrisch überdimensionierte Anodenlagen beschrieben.
- Ergebnisse können dafür verwendet werden, komplexe Simulationsstudien durchzuführen und Auswirkungen von Schritten zur Lebensdaueroptimierung auf das Verhalten im Feld zu bewerten.

## 2 Grundlagen der Lithium-Ionen-Zelltechnologie

### 2.1 Allgemeine Funktionsweise

Das Funktionsprinzip von Lithium-Ionen-Zellen beruht generell auf Inter- und Deinterkalationsprozessen von  $\text{Li}^+$ -Ionen in den jeweiligen beteiligten Aktivmaterialien. Unter Interkalation versteht man die reversible Einlagerung der Ionen in ein Wirtsgitter [15]. Entsprechend ist Deinterkalation die Auslagerung aus dem Wirtsgitter. Im Entladefall, welcher schematisch in Abb. 2.1 aufgezeigt ist, werden unter Abgabe von Elektronen  $e^-$  über den äußeren Stromkreis die positiv geladenen  $\text{Li}^+$ -Ionen aus dem Aktivmaterial der negativen Elektrode deinterkaliert [16]. Da stets Ladungsneutralität gewährleistet sein muss, läuft an der gegenüberliegenden Kathode eine stöchiometrisch entsprechend entgegengesetzte Interkalationsreaktion ab. Unter Reduktion des Wirtsgitters werden die Elektronen aufgenommen und entsprechend  $\text{Li}^+$ -Ionen im Aktivmaterial eingelagert [17]. Da der poröse Separator zwischen den Elektrodenlagen elektrisch isolierend ist und nur die solvatisierten Ionen im Elektrolyt durchlässt, wird ein interner Kurzschluss vermieden und ein im äußeren Stromkreis eingebrachter Verbraucher kann die zugeführte elektrische Energie seiner Funktion entsprechend in andere Energieformen wandeln.

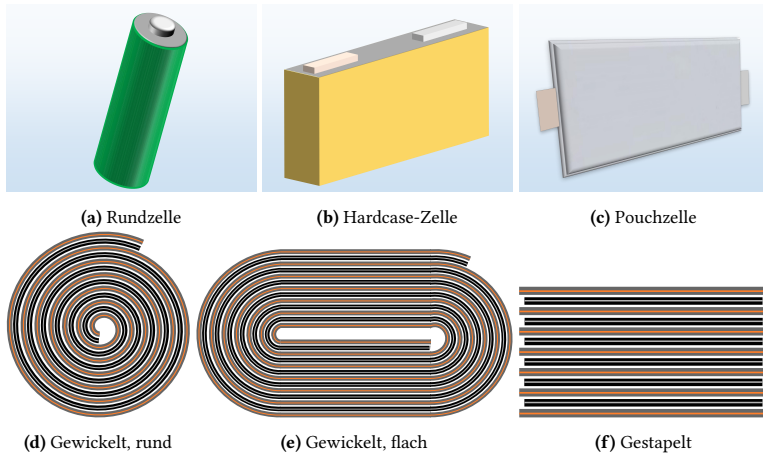


**Abbildung 2.1:** Prinzipdarstellung der Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle am Beispiel des Entladevorgangs.

## 2.2 Zellaufbau

Lithium-Ionen-Zellen werden in unterschiedlichen Bauarten gefertigt, die ihrerseits charakteristische Besonderheiten hinsichtlich des Zellfertigungsprozesses, der verwendeten Materialien und den dadurch bedingten Zelleigenschaften aufweisen. Die geläufigsten Zelltypen, auf welche im Folgenden eingegangen wird, dargestellt in Abb. 2.2, sind Rundzellen, Hardcase-Zellen und Pouchzellen. In dieser Arbeit werden ausschließlich Pouchzellen hinsichtlich ihrer Degradation untersucht. Bei der Interpretation von Ergebnissen und dem möglichen Abgleich zu Zellen anderer Bauart ist jedoch Vorsicht

geboten. Die Bauform hat enormen Einfluss auf mechanische Degradationsmechanismen [18–21] und kann mitunter Ursache dafür sein, dass trotz ähnlicher Zellchemie unterschiedliche funktionale Abhängigkeiten für die Zellerterung ermittelt werden.



**Abbildung 2.2:** Unterschiedliche Zelltypen (a-c) und mögliche Wickel- bzw. Stapelmöglichkeiten der einzelnen Elektrodenlagen (d-f).

### 2.2.1 Rundzelle

Zylindrische Rundzellen wie in Abb. 2.2a dargestellt, bestehen aus beidseitig mit Aktivmaterial beschichteten Metallfolien. Anodenseitig kommt als Metallfolie üblicherweise Kupferfolie zum Einsatz, kathodenseitig wird das Aktivmaterial auf Aluminiumfolie aufgebracht. Die Elektroden sind durch einen Separator vor gegenseitigem elektrischem Kontakt geschützt und separiert. Die Lagen werden spiralförmig aufgewickelt und in das zylindrische Gehäuse eingepasst. Die weitverbreiteten Zellen vom Typ 18650 finden unter anderem Anwendung in mobilen Geräten wie Notebooks [22], aber auch in Fahrzeugbatterien, wie zum Beispiel im Tesla Model S [23]. Pfrang et al. [19] untersuchten

zyklisch gealterte 18650-Zellen mittels Röntgen-Computertomographie und stellten fest, dass aufgrund starker mechanischer Belastung innerhalb der Zelle die poröse Struktur der Elektroden beschädigt werden kann. Die mechanischen Spannungen entstehen hauptsächlich durch Volumenänderungen des Aktivmaterials während der Zyklen, abhängig vom Ladezustand der Zelle. Daraus lässt sich schließen, dass bei der Betrachtung der Alterungsmechanismen und deren Modellierung auch die Bauform mit berücksichtigt werden muss.

### 2.2.2 Hardcase-Zelle

Hardcase-Zellen unterscheiden sich von den bereits erwähnten Rundzellen dahingehend, dass sie weitaus größere und prismatische Abmessungen aufweisen, siehe Abb. 2.2b. Das metallische Gehäuse schützt die Zelle unter anderem vor mechanischen Beschädigungen von außen und hat deshalb Vorteile hinsichtlich der Sicherheit und der Handhabung z.B. in der Batteriefertigung [24] gegenüber Pouchzellen. Hardcase-Zellen besitzen wie Rundzellen meist flach gewickelte Elektroden- und Separatorlagen. Um höhere Kapazitäten zu erreichen, lassen sich auch mehrere Wickel innerhalb eines Zellgehäuses parallel verschalten. Als nachteilig wird die geringere Energiedichte im Vergleich zu Pouchzellen angeführt, da zum einen ein Metallgehäuse zusätzliches Gewicht mit sich bringt, zum anderen gibt es vor allem bei gewickelten Elektrodenstacks mehr Totvolumen im Gehäuse [24]. Mehr Totvolumen bedeutet jedoch auch, dass durch die entstehenden Freiräume mehr Elektrolyt in die Zelle eingebracht werden kann. Dies kann positive Effekte auf die Lebensdauer haben, da einer Austrocknung der Zelle [25] und somit einer beschleunigten Alterung durch vollständig abreagierte, alterungshemmende Zusätze entgegengewirkt wird [26].

### 2.2.3 Pouchzelle

Die in dieser Arbeit betrachteten Zellen sind ausschließlich Pouchzellen. Charakteristisch für Pouchzellen ist die flexible Ummantelung aus einer Kunststoff-



Metall-Kompositfolie, Abb. 2.2c. Durch die Verwendung einer leichten, flexiblen Folie lassen sich höhere Energiedichten auf Zellebene erzielen [24]. Jedoch muss verstärkt darauf geachtet werden, dass im späteren Modul- oder Batteriefertigungsprozess keine Fremdkörper zwischen die Pouchzellen eingebracht werden, da diese im ungünstigsten Fall die Pouchfolie durchdringen und einen internen Kurzschluss hervorrufen können. In den später näher betrachteten Pouchzellen vom Typ A und B werden die rechteckigen Elektrodenlagen nicht gewickelt, sondern abwechselnd gestapelt. Der Separator jedoch ist nicht einzeln ausgestanzt und gestapelt, sondern als durchgängiges Band in der sogenannten Z-Folding-Technik zwischen Anoden- und Kathodenlagen eingebracht.

## 2.3 Materialien in Lithium-Ionen-Zellen

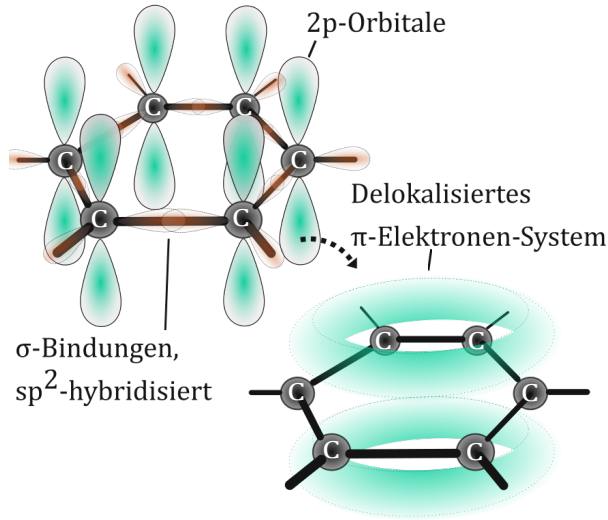
Unter dem Sammelbegriff *Lithium-Ionen-Zellen* verbergen sich eine Vielzahl von möglichen Anoden- und Kathodenmaterialien, welche sich miteinander zu einer funktionierenden Vollzelle kombinieren lassen. Je nach Potentiallage der Elektrodenmaterialien sowie ihren intrinsischen Eigenschaften, können diese auf die jeweilige Anwendung hin ausgesucht und optimiert werden. Allen gemeinsam ist jedoch, dass das enthaltene Lithium im Regelfall nicht als metallisches Lithium enthalten ist, sondern Lithium-Ionen unter Ausbildung einer Interkalationsverbindung im jeweiligen Aktivmaterial eingelagert sind oder das Lithium, wie in Silizium-basierten Anoden, in Form einer Legierung im Aktivmaterial gebunden ist [27]. Im Folgenden wird genauer auf die für diese Arbeit relevante Materialkombination Graphit-NMC eingegangen. Grundlegende Kenntnisse über die vorliegenden molekularen und kristallinen Strukturen der Elektrodenmaterialien sind erforderlich, um damit auftretende Alterungseffekte in der Zelle deuten zu können. Für Informationen zu abweichenden Materialien wird jedoch auf weiterführende Literatur verwiesen [16, 17].

### 2.3.1 Anode

#### Graphit

Graphit ist das wohl am häufigsten verwendete Anodenmaterial in kommerziell gefertigten Lithium-Ionen-Zellen. Für Graphit ist die Schichtstruktur charakteristisch. Es besteht aus übereinander geschichteten, miteinander verknüpften  $C_6$ -Kohlenstoffringen, auch Graphenlagen genannt [28]. Die Kohlenstoff-Bindungen im Graphit sind  $sp^2$ -hybridisiert [29], dargestellt in Abb. 2.3. Vereinfacht bedeutet dies, dass je drei von den vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs eine einfache  $\sigma$ -Bindung mit den Elektronen des Nachbar-Kohlenstoffatoms eingehen. Die übrigen Elektronen bilden eine  $\pi$ -Bindung. Diese  $\pi$ -Elektronenbindungen sind im Gegensatz zu den  $\sigma$ -Bindungen nicht örtlich fixiert, sondern sie bilden ein System aus delokalisierten  $\pi$ -Elektronen. Damit lässt sich die gute elektrische Leitfähigkeit von Graphit innerhalb einer Graphenlage erklären [29]. Wie bereits in Abschnitt 2.1 verallgemeinert erläutert, lassen sich im Wirtsgitter, genauer in den Zwischenräumen der Graphenlagen, positiv geladene Lithium-Ionen  $Li^+$  einlagern. Dies findet unter simultaner Aufnahme eines Elektrons  $e^-$  in das  $\pi$ -Elektronensystem statt.

Je nach Gesamt-Lithiierungsgrad der Elektrode bilden sich Phasen mit unterschiedlichen Gitterstrukturen und charakteristischem Verhältnis von Lithium zu Kohlenstoff [30]. Im Halbzellen-Potentialverlauf in Abb. 2.4 aufgetragen über dem Lithiierungsgrad  $\xi$  einer Graphit-Anode erkennt man deutlich Plateaus bei mittleren bis hohen Lithiierungsgraden. Dies deutet darauf hin, dass auf einem Plateau zwei Phasen im Gleichgewicht vorliegen. Beim Wechsel zwischen den vorliegenden Phasengleichgewichten gibt es einen Sprung im Anodenpotential. Bei höheren Potentialen  $> 0.25$  V vs.  $Li/Li^+$  existieren auch Bereiche, in denen sich das Potential mit dem Lithiierungsgrad kontinuierlich ändert. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Mischphasen ohne Phasenseparation, weshalb dieser Bereich in der Literatur auch als *solid-solution regime* bezeichnet wird [31].

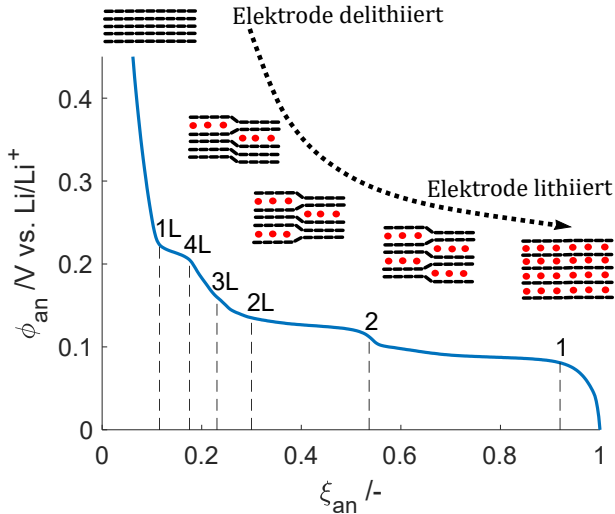


**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Orbitalstruktur im Graphit.

Die nach Gl. (2.1) herleitbare massenspezifische Kapazität  $C_{\text{LiC}_6}$  von Graphit mit der Zusammensetzung  $\text{LiC}_6$  beträgt in etwa  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ . Als Vergleich: mit Silizium als Elektrodenmaterial ist für  $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$  eine spezifische Kapazität von etwa  $3579 \text{ mAh g}^{-1}$  gegeben [33]. Eine reine Lithium-Metallelektrode hat eine spezifische Kapazität von  $3861 \text{ mAh g}^{-1}$ .

$$C_{\text{LiC}_6} = \frac{z \cdot F}{M_{\text{C}_6}} = \frac{1 \cdot 96\,485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}}{6 \cdot 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot \frac{1000 \frac{\text{mAh}}{\text{Ah}}}{3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}} \approx 372 \text{ mAh g}^{-1} \quad (2.1)$$

mit einer Ladungszahl  $z = 1$ , der Faraday-Konstante  $F = 96\,485 \text{ As mol}^{-1}$  und der molaren Masse eines Kohlenstoff-Sechsrings  $M_{\text{C}_6} = 72 \text{ g mol}^{-1}$ . Trotz des theoretischen Optimierungspotentials hinsichtlich der Energiedichte für Anodenmaterialien, hat sich in der Praxis bisweilen Graphit als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Zellen durchsetzen können. Dies liegt mitunter an



**Abbildung 2.4:** Anodenpotential einer C/24-Entladung mit den eingezeichneten Phasenübergängen nach [31] und deren Darstellung nach dem Daumas-Hérolde-Modell [32]

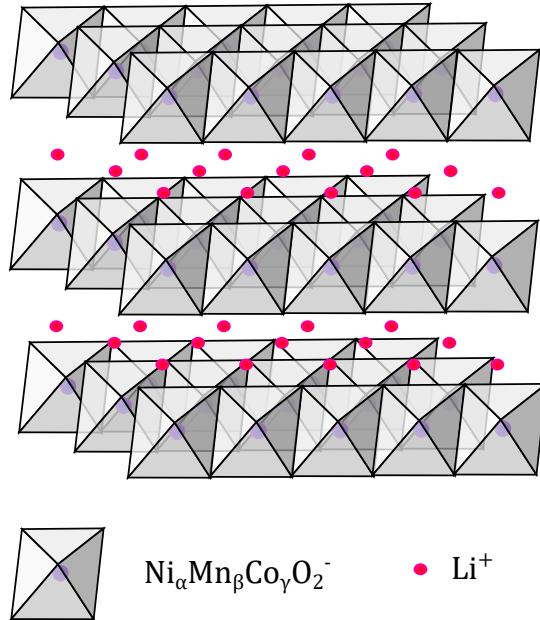
**Tabelle 2.1:** Übersicht der Vor- und Nachteile von Graphit als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Zellen

Vorteile	Nachteile
-chemische Stabilität -nicht gesundheits- oder umweltschädlich -hohe Verfügbarkeit und geringe Kosten [35] -niedrige Spannungslage gegen Lithium-Referenz	-niedrige spezifische Kapazität [35] -schlechte Hochstrom-Entladekapazität [35]

der recht hohen Volumenausdehnung von bis zu 300 % in Siliziumelektroden [33] sowie der Neigung zu Dendritenwachstum im Falle von metallischen Lithiumelektroden [34]. Eine kurze Übersicht über die Vor- und Nachteile von Graphit-Anoden bietet Tabelle 2.1.

## 2.3.2 Kathode

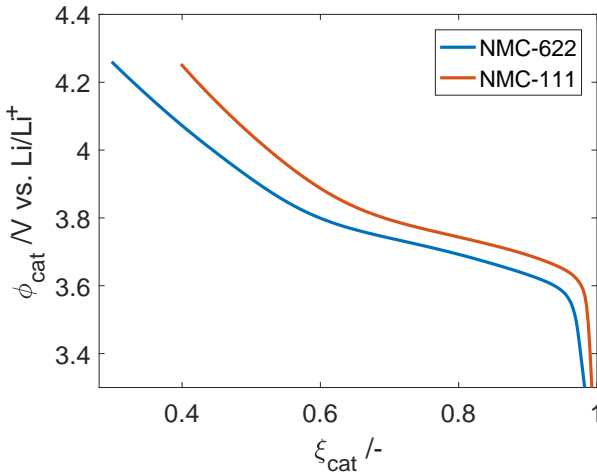
### Schichtoxide: NMC



**Abbildung 2.5:** Schichtstruktur von NMC-Materialien nach [38]

Als Kathodenmaterial kommt in den verwendeten Zellen dieser Arbeit ausschließlich eine Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid-Verbindung mit der verallgemeinerten Summenformel  $\text{LiNi}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{O}_2$  (NMC-xyz) zum Einsatz. Die Stöchiometrie ist dabei variabel und wird über das ganzzahlige Verhältnis „xyz“ im Namen mitangegeben. Die Kristallstruktur ist vereinfacht in Abb. 2.5 dargestellt. Die in späteren Kapiteln behandelten kalendarischen Alterungsmessdaten stammten z.B. von Zellen mit NMC-111 [36]. Dieser Zelltyp wird im weiteren Verlauf auch als Zelltyp A bezeichnet. Die später beschriebenen zykli-

schen Alterungsmessungen mit Zelltyp B beinhalten überwiegend NMC-622 mit Beimischungen von NMC-111 als Kathodenmaterial [37].



**Abbildung 2.6:** Halbzellenpotentiale für unterschiedliche NMC-Typen.

NMC-622 ist dementsprechend ein Übergangsmetalloxid mit der stöchiometrischen Zusammensetzung 6:2:2 von Nickel : Mangan : Cobalt und ist äquivalent zu der Formulierung  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ . Je nach Verhältnis der Übergangsmetalle lassen sich unterschiedliche Eigenschaften der Kathode steuern, z.B. die nutzbare Energiedichte. Für neuere Zellen geht der Trend in Richtung Nickel-reiche Zellen (*nickel-rich*) bis zu einem Mischungsverhältnis von 8:1:1. Dadurch reduziert sich gleichermaßen der Cobaltanteil und es ergeben sich somit Kostenvorteile durch Einsparungen beim Rohstoffeinkauf. Dies erhöht zudem die Energiedichte, kann sich aber negativ auf die Zyklenstabilität auswirken [39]. Mögliche Alterungseffekte werden detaillierter in Abschnitt 2.5 beschrieben. Nach Kasnatscheew et al. [40] steigt mit dem Nickelanteil der Kathode auch der Anteil an möglichem extrahierbarem Lithium. Der Lithiie-

rungsgrad der verwendeten NMC-111 bzw. NMC-622-Elektroden in Abb. 2.6 wurde entsprechend den Werten aus [40] festgelegt.

### 2.3.3 Separator

Der Separator ist eine poröse Membran und verhindert somit den elektrischen Kontakt zwischen Anode und Kathode, ist jedoch für Ionen des Leitsalzes im Elektrolyt durchlässig. Zum Einsatz kommen unter anderem Kompositmaterialien aus Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) [41]. Zur Erhöhung der Sicherheit und Stabilität bei hohen Temperaturen können die Separatorfolien noch zusätzlich mit keramischen Materialien wie z.B. Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichtet werden [41]. Krämer et al. [42] untersuchten die Auswirkungen des Separators auf die Zersetzung des Elektrolyts und beobachteten unterschiedliche Elektrolytzersetzungsprodukte, je nachdem ob der Elektrolyt Kontakt mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -keramisch beschichteten Separator hatte oder nicht. Als Ursache wurde die wahrscheinlich verstärkte katalytische Zersetzung von Elektrolytbestandteilen zu Flußsäure  $\text{HF}$  durch das Beschichtungsmaterial diskutiert [43].

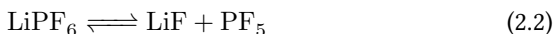
### 2.3.4 Elektrolyt

In den gängigen Lithium-Ionen-Zelltypen werden Elektrolyte auf Basis von organischen Lösungsmitteln verwendet. Für die Ionenleitfähigkeit sorgt ein gelöstes Leitsalz. Weitere Additive, welche oftmals nicht vom Hersteller preisgegeben werden, sorgen für eine hohe Zyklenstabilität. Insbesondere bei der initialen Passivierung der Anode durch Bildung der SEI spielen Lösungsmittel und Additive eine wichtige Rolle, welche maßgeblich die später zu erwartende Lebensdauer beeinflussen [44].

#### Leitsalz

Ein häufig verwendetes Leitsalz stellt Lithiumhexafluorophosphat  $\text{LiPF}_6$  dar. Das Salz muss im Lösungsmittel gut löslich sein, d.h. es liegt ein hoher Dis-

soziationsgrad vor. Doch nicht nur das verwendete Leitsalz allein bestimmt die Eigenschaften des Elektrolyts, sondern die komplexen Wechselwirkungen zwischen Ion-Ion, Ion-Lösungsmittel und Lösungsmittel-Lösungsmittel [44]. Mit organischen Lösungsmittelmolekülen bilden sich Solvathüllen um die  $\text{Li}^+$ -Kationen und die  $\text{PF}_6^-$ -Anionen. Ein Nachteil bei der Verwendung von  $\text{LiPF}_6$  ist die hohe Reaktionsfreudigkeit mit Spuren von Wasser. Bei Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$ , z.B. durch Verunreinigungen im Produktionsprozess oder undichten Zelloberflächen, reagiert dieses zu Fluorwasserstoff HF [45]:



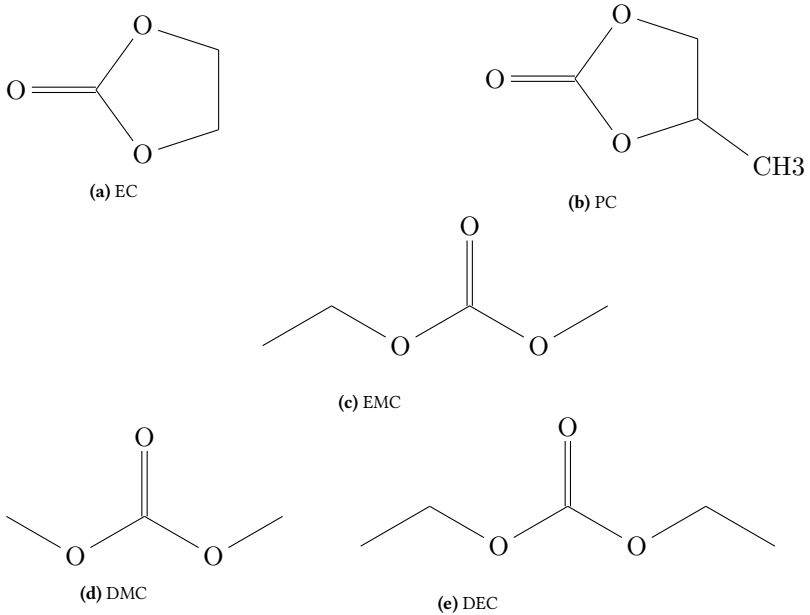
Die Bildung von Fluorwasserstoff mit Wasser stellt ein Sicherheitsrisiko dar, weshalb der direkte Haut- und Augenkontakt unbedingt vermieden werden muss. Vor allem das Öffnen von Zellen, z.B. im Rahmen einer Post-Mortem-Analyse, ist deshalb nur mit geeigneten Schutzvorkehrungen durchführbar.

## Lösungsmittel

Zu den möglichen organischen Lösungsmittelkomponenten zählen Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC) sowie Diethylcarbonat (DEC), Dimethylcarbonat (DMC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC) [46–49]. Ihre Strukturformeln sind in Abb. 2.7 dargestellt.

Ob ein Stoff bzw. ein Stoffgemisch für die Anwendung als Lösungsmittel im Elektrolyt in Frage kommt, hängt unter anderem von der elektrochemischen Stabilität der Komponenten im jeweiligen Potentialbereich der Elektroden sowie deren chemischen Eigenschaften ab [50]. Kitagawa et al. [51] zeigten, dass sich ein konventioneller Elektrolyt mit EC:DEC im Verhältnis 1:1 und  $\text{LiPF}_6$  bei Zyklierung im hohen Spannungsbereich bis 4.5 V zersetzt und die Kapazität des betrachteten Zellsystems mit  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode schneller abnimmt, als mit einem alternativen Elektrolyten auf Basis eines Fluorkohlenwasserstoff-Ethers.





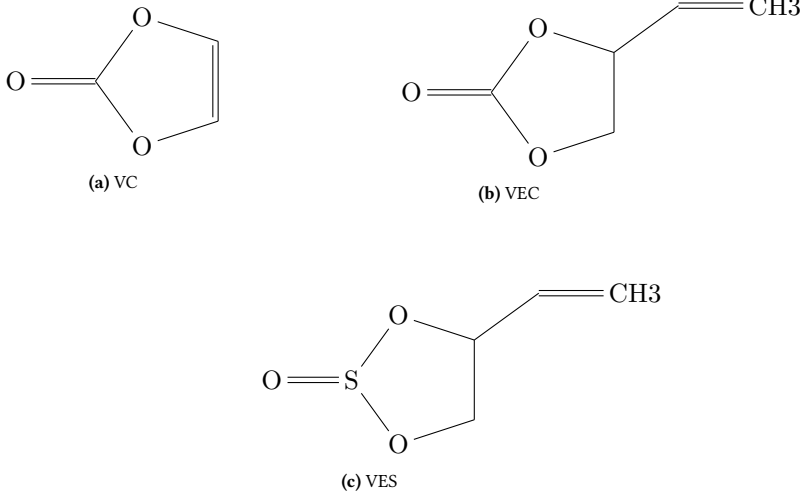
**Abbildung 2.7:** Strukturformeln von häufig verwendeten Lösungsmittelkomponenten in Elektrolyten zur Anwendung in Lithium-Ionen-Zellen: (a) EC, (b) PC, (c) EMC, (d) DMC und (e) DEC.

Der konventionelle Elektrolyt ist jedoch bei 4.2 V nach einer initialen Passivierung durch Bildung einer SEI-Schicht zyklenstabil, was auch die obere Spannungsgrenze für die Zellen in dieser Arbeit darstellt.

### Additive

Additive werden dem Elektrolyten zugesetzt, um die Zyklenstabilität zu erhöhen. Setzt man dem Elektrolyt Vinylencarbonat (VC) zu, so zeigen Bernhard et al. [52], dass die mit VC-Zusätzen formierten Elektroden bei Anwesenheit von Wasser eine geringere Neigung zu Gasungsreaktionen haben als Elektroden ohne entsprechende SEI-Formierung und Additive. Weitere strukturverwand-

te Additive sind Vinylethylencarbonat (VEC) oder Vinylethylensulfit (VES), dargestellt in Abb. 2.8. [53, 54].



**Abbildung 2.8:** Strukturformeln von möglichen Elektrolyt-Additiven:  
(a) VC, (b) VEC und (c) VES.

## 2.4 Physikalisch-chemische Grundlagen

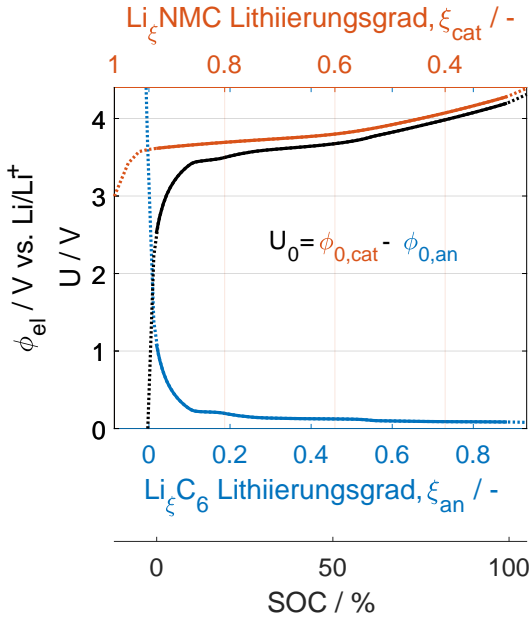
### 2.4.1 Ruhespannungskennlinie und Elektrodenpotentiale

Die Ruhespannung der Zelle  $U_0$ , oft auch abgekürzt als *OCV* für *open-circuit voltage*, ergibt sich aus der Differenz der Halbzellenpotentiale  $\phi_{0,\text{cat}}$  und  $\phi_{0,\text{an}}$  im stromlosen Zustand [55, 56]. Die Halbzellenpotentiale werden gewöhnlich in der Einheit „V vs. Li/Li<sup>+</sup>“ angegeben, da sie im Labor mit einer Gegenelektrode aus reinem Lithiummetall vermessen werden:

$$U_0 = \phi_{0,\text{cat}}(\xi_{\text{cat}}) - \phi_{0,\text{an}}(\xi_{\text{an}}) \quad (2.4)$$

mit  $\phi_{\text{el}}$  als Funktion des dimensionslosen Lithiierungsgrades  $\xi_{\text{el}}$ , definiert in Gl. (2.18).

Aufgetragen wie in Abb. 2.9 über dem dimensionslosen Ladezustand, dem *state of charge* (SOC) wie in Abschnitt 2.4.5 definiert, spricht man auch von einer Ruhespannungskennlinie, Leerlaufspannungskennlinie, oder einer SOC-OCV-Kurve. Die Form der Ruhespannungskennlinie wird bestimmt durch die verwendeten Elektrodenmaterialien, dem Verhältnis der flächenspezifischen Elektrodenkapazitäten sowie einer empirischen Definition der unteren und oberen Ruhespannung. Abb. 2.9 zeigt in schwarz eine Ruhespannungskennlinie über dem SOC in % sowie die korrespondierenden Verläufe der jeweiligen Halbzellenpotentiale von Zelltyp B gegen Lithium-Referenz als Funktion des Lithiierungsgrades. Bei den dargestellten Messkurven der Halbzellenpotentiale in Abb. 2.9 handelt es sich um Quasi-Ruhespannungskennlinien, welche mit einer kontinuierlichen Entladestromrate von C/24 aufgenommen wurden. Im weiteren Verlauf verallgemeinert als „Halbzellen-Balancing“ bezeichnet, beschreibt der Begriff die Kombination und Lage der Lade- und Entladeschlusspunkte auf den jeweiligen Elektrodenpotentialkurven mit ihrem zugehörigen Lithiierungsgrad in der betrachteten Vollzelle. Es kann auch als eine Art *mapping* zwischen Vollzellen-SOC-Definition und den Halbzellenpotentialkurven verstanden werden, wie es aus Abb. 2.9 zu entnehmen ist.



**Abbildung 2.9:** Halbzellenpotentiale  $\phi_{an}$  (blau) und  $\phi_{cat}$  (rot) von Zelltyp B aufgetragen über dem jeweiligen Lithierungsgrad  $\xi_{el}$  sowie aus deren Differenz resultierende Ruhespannungskennlinie der Vollzelle (schwarz) mit zugehöriger SOC-Achse. Eine ähnliche Darstellungsweise wird auch von Birkel et al. [57] verwendet.

### 2.4.2 Energie und elektrische Leistung

Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik entspricht die Änderung der inneren Energie  $E$  eines Systems nach Gl. (2.5) der Summe von ausgetauschter Wärme  $Q$  sowie der Arbeit  $W$  [58, 59].

$$dE = \delta Q + \delta W \tag{2.5}$$

Beim Entladen wandelt eine Zelle die gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie. Die elektrische Arbeit ist nach Gl. (2.6) gegeben aus dem Integral der Leistung  $P_{\text{el}}$  über der Zeit  $t$  zwischen zwei Zeitpunkten  $t_0$  bzw.  $t_1$ :

$$W_{\text{el}} = \int_{t_0}^{t_1} P_{\text{el}}(t) dt = \int_{t_0}^{t_1} U(t) \cdot I(t) dt \quad (2.6)$$

mit der elektrischen Leistung  $P_{\text{el}}$ , dem Strom  $I$  sowie der elektrischen Spannung  $U$ , welche am Verbraucher anliegt.

In realen Systemen wird die gespeicherte chemische Energie niemals vollständig in elektrische Energie umgewandelt, sondern es fällt auch Wärme an. In der Zelle gibt es z.B. ohmsche Verluste aufgrund einer begrenzten elektrischen Leitfähigkeit der verbauten Materialien. Spannungsabfälle  $\eta_{\Omega}$  in Ableitern, Elektrodenfolien oder dem Aktivmaterial sind die Folge. In einem elektrischen Leiter mit dem ohmschen Widerstand  $R_{\Omega}$  lässt sich die entstandene joulesche Wärme nach Gl. (2.7) berechnen [60]:

$$Q_{\Omega} = \int_{t_0}^{t_1} \eta_{\Omega}(t) \cdot I(t) dt = \int_{t_0}^{t_1} R_{\Omega}(t) \cdot I^2(t) dt \quad (2.7)$$

Diese Spannungsabfälle werden auch Überspannungen genannt [59] und im weiteren Verlauf mit dem Symbol  $\eta$  und entsprechendem Index gekennzeichnet.

### 2.4.3 Überspannungen

Neben ohmschen Überspannungen  $\eta_{\Omega}$  können folgende weitere Überspannungen an den Elektroden auftreten:

- die Diffusionsüberspannung  $\eta_{\text{Ddiff}}$  im Falle einer schnellen Reaktion an der Phasengrenzfläche mit resultierender Stofftransportlimitierung [55, 61]

- die Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$  [55] bedingt durch kinetische Hemmungen und somit begrenzte Reaktionsgeschwindigkeiten an den Elektrodenoberflächen [59] sowie
- die Reaktionsüberspannung  $\eta_R$  z.B. bedingt durch vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen [61].

Die gesamte resultierende Überspannung  $\eta_{tot}$  an einer Elektrode im Falle von Konzentrationsgradienten in der Phasengrenzschicht sowie stattfindenden chemischen Nebenreaktionen ergibt sich aus Gl. (2.8) [61]:

$$\eta_{tot} = \eta_D + \eta_{Diff} + \eta_R \quad (2.8)$$

Als Beispiel für eine Nebenreaktion kann die Bildung einer SEI-Deckschicht auf der Anode genannt werden. Diese läuft zeitgleich zu Inter- und Deinterkalationsreaktionen der Graphit-Anode ab. Durch Abreaktion von Lithium und Elektrolytbestandteilen unter Bildung einer Deckschicht werden die sich einstellenden Konzentrationen in den reaktiven Phasengrenzschichten beeinflusst.

Allerdings sind diese Einflüsse nicht zwangsweise direkt und isoliert messbar, da je nach Versuchsbedingungen die messbare Stromdichte-Überspannungs-Abhängigkeit von anderen limitierenden Faktoren bestimmt wird [61]. So laufen im Normalbetrieb einer Lithium-Ionen-Zelle Zersetzungsreaktionen des Elektrolyts oder SEI-Bildungsreaktionen so langsam ab, dass diese quasi keinen Einfluss auf den Zusammenhang von Strom und Spannung in kurzen betrachteten Zeiträumen haben.

Die aus Oxidations- und Reduktionsreaktion resultierende Stromdichte  $i$  an den Elektroden und deren Abhängigkeit von der Überspannung  $\eta$  kann mit der Butler-Volmer-Gleichung Gl. (2.9) beschrieben werden:

$$i = i_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha z F}{R T} \eta \right) - \exp \left( - \frac{(1 - \alpha) z F}{R T} \eta \right) \right] \quad (2.9)$$

mit der Austauschstromdichte  $i_0$ , welche die Austauschströme im dynamischen Gleichgewicht ohne Überspannungen beschreibt und einem Symmetriefaktor  $\alpha$  [55]. Des Weiteren steht  $z$  für die dimensionslose Ladungszahl,  $F$  ist die Faraday-Konstante,  $\mathcal{R}$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur.

#### 2.4.4 Definition Ladungs- und Energiedurchsatz

Zur Darstellung von Messwertverläufen in zyklischen Alterungsmessungen kommen mehrere Größen in Frage, die man üblicherweise als x-Achse im Diagramm wählt. Eine abgewandelte Größe der elektrischen Arbeit aus Gl. (2.6) ist der Energiedurchsatz *energy throughput* (ETP), welcher aus dem betragsmäßigen Integral der elektrischen Leistung ermittelt wird:

$$ETP = \int_{t_0}^{t_1} |U(t) \cdot I(t)| dt \quad (2.10)$$

Äquivalent verhält sich die Definition des Ladungsdurchsatzes *charge throughput* (CTP), welcher eine spannungsunabhängige Größe darstellt:

$$CTP = \int_{t_0}^{t_1} |I(t)| dt \quad (2.11)$$

#### 2.4.5 Definition des Ladezustands

##### SOC

Für den sicheren Betrieb einer Zelle werden Ruhespannungsgrenzen  $U_0^{\min}$  und  $U_0^{\max}$  definiert, welche im relaxierten Zustand nicht über- oder unterschritten werden dürfen. Warner [62] gibt für eine Graphit-NMC-Zelle beispielsweise einen Zellspannungsbereich von 2.5 V 4.2 V an, was auch in etwa den Spannungsgrenzen von Zelltyp B entspricht. Über die Spannung erfolgt auch die Definition des SOC in dieser Arbeit nach Gl. (2.12) und Gl. (2.13).

$$SOC(U_0^{\min}) = 0 \% \quad (2.12)$$

$$SOC(U_0^{\max}) = 100 \% \quad (2.13)$$

Mit der verbleibenden Restladungsmenge  $Q_{\text{Rest}}$  bis Erreichen von  $U_0^{\min}$  im Entladefall und der intrinsischen Gesamtzellkapazität  $C_{\text{int}}$  ergibt sich Gl. (2.14):

$$SOC = \frac{Q_{\text{Rest}}}{C_{\text{int}}} \cdot 100 \% \quad (2.14)$$

Der SOC wird üblicherweise in Prozent angegeben.

Wie im weiteren Verlauf noch des öfteren erwähnt, können sich bei gleichbleibender SOC-Definition innerhalb der festgelegten Spannungsgrenzen durch Degradationseffekte die Positionen der Lade- bzw. Entladeschlusspunkte auf den Halbzellpotentialkurven verschieben. Dadurch wird sich auch die Form der Vollzellen-Ruhe Spannungskennlinie mit der Zeit ändern.

### **Auf BOL normierter relativer Ladungszustand $Q_{\text{rel}}$**

Zur besseren Vergleichbarkeit von Kurven für die *differential voltage analysis* bietet es sich an, den Ladezustand auf einen Referenz-Wert zu beziehen. Üblicherweise ist dies eine BOL-Referenzkapazität  $C_{\text{nom}}$ :

$$Q_{\text{rel}} = \frac{Q_{\text{Rest}}}{C_{\text{nom}}} \quad (2.15)$$

Zur besseren Abgrenzung von der sehr ähnlichen Definition des SOC, soll  $Q_{\text{rel}}$  nicht in % angegeben werden. Im Falle einer höheren Kapazität kann  $Q_{\text{rel}}$  auch Werte  $> 1$  innerhalb der Ruhespannungsgrenzen annehmen. Allerdings beginnen Kurven über  $Q_{\text{rel}}$  aufgetragen gemäß der Definition der Restladungsmenge  $Q_{\text{Rest}}$  stets bei  $Q_{\text{rel}}(U_0^{\min}) = 0$ . Vergleichbar ist dies mit der SOC-Definition nach Torabi et al. [6].



### 2.4.6 Definition der Kapazität

Um die Speicherfähigkeit von Batteriezellen zu quantifizieren und um diese untereinander auch vergleichen zu können, wird im alltäglichen Sprachgebrauch oft nur der verallgemeinerte Begriff „Kapazität“ verwendet. Im Detail muss jedoch differenziert werden, wie diese Kapazität definiert ist und unter welchen experimentellen Bedingungen sie reproduzierbar bestimmt werden kann. Die Gesamtzellkapazität wird demnach hauptsächlich von den folgend aufgelisteten Faktoren bestimmt, welche ihrerseits auch miteinander wechselwirken:

- Temperatur
- Stromrate
- Betriebsfenster, z.B. Spannungsgrenzen
- Vorgeschichte der Zelle, z.B. SOC und Lagerungsdauer
- Elektrodenchemie
- Geometriefaktoren
- Degradationszustand

Die in dieser Arbeit verwendeten Begrifflichkeiten unterschiedlicher Kapazitäten sind wie folgt definiert:

#### **Flächenspezifische Elektrodenkapazität, $C_{el.,max}$**

Das in einer Zelle verwendete Aktivmaterial besitzt eine max. theoretische Speicherkapazität. Nach Torabi et al. [6] werden spezifische Werte für die Speicherkapazität des Aktivmaterials in der Regel auf die Masse bezogen angegeben. Da in der Arbeit bereits vorgefertigte Elektroden benutzt werden und die Elektrodenfläche eine nachträglich leichter zugängliche Bezugsgröße darstellt, werden in dieser Arbeit überwiegend flächenspezifische Werte

verwendet. Über die Schichtdicke und den Volumenanteil einer Elektrodenbeschichtung lässt sich eine flächenspezifische Kapazität für die Elektrode bezogen auf ihre Querschnittsfläche berechnen:

$$C_{\text{el.,max}} = c_{\text{s,max}} \cdot \varepsilon_{\text{s}} \cdot d_{\text{el}} \cdot F \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \quad (2.16)$$

mit der maximalen theoretischen Konzentration von interkaliertem Lithium  $c_{\text{s,max}}$  im Feststoff, dem Feststoffvolumenanteil  $\varepsilon_{\text{s}}$ , der Elektrodenschichtdicke  $d_{\text{el}}$  und der Faraday-Konstante  $F$ .

### **Intrinsische Gesamtzellkapazität, $C_{\text{int}}$**

Im Betrieb werden die Elektroden jedoch nie vollständig über den gesamten Bereich des möglichen Interkalationsgrades zyklert. Die theoretische, intrinsische Kapazität innerhalb des zulässigen Betriebsbereichs einer Zelle mit der Gesamtelektrodenfläche  $A_{\text{cell}}$  ist folglich über Grenzen des Lithiierungsgrades gegeben:

$$C_{\text{int}} = C_{\text{el.,max}} \cdot |\xi_{\text{el}}^{100\%} - \xi_{\text{el}}^{0\%}| \cdot A_{\text{cell}} \quad (2.17)$$

mit den jeweiligen Lade- und Entladeschlusspunkten  $\xi_{\text{el}}^{100\%}$  bzw.  $\xi_{\text{el}}^{0\%}$  der zugehörigen Halbzellpotentialkurve, welche sich aus der empirischen Definition des SOC's aus Gl. (2.12) - Gl. (2.13) und dem resultierenden Elektroden-Balancings in Abb. 2.9 ergeben.

Der Lithiierungsgrad ist das Verhältnis von tatsächlicher  $c_{\text{s}}$  zu theoretisch maximaler Li-Konzentration  $c_{\text{s,max}}$  in den Elektroden [63]:

$$\xi_{\text{el}} = \frac{c_{\text{s}}}{c_{\text{s,max}}} \quad (2.18)$$

### **Dynamische/stromratenabhängige Zellkapazität, $C_{\text{I}}$**

Je höher die applizierte Stromrate  $I$ , desto höher sind die Überspannungen  $\eta$  der Zelle und desto geringer ist die entnehmbare Ladung  $\Delta Q$  bis zum Erreichen einer kritischen Zellspannung  $U_{\text{min}}$ . Die Betriebsgrenze z.B. während einer

Entladung wird mit hohen C-Raten eher erreicht als mit niedrigen Strömen [64]. Die dynamische Kapazität  $C_I$  lässt sich nur experimentell oder mit einem entsprechenden elektrischen/elektrochemischen Modell bestimmen. Nach Torabi et al. [65] ergibt sich die dynamische Zellkapazität aus dem Integral des Stromes:

$$C_I = \int I dt \quad (2.19)$$

Es muss berücksichtigt werden, dass mit hohen Strömen auch immer eine Erwärmung der Zelle mit einhergeht. Die Überspannungen z.B. durch ohmsche Verluste im Elektrolyt zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit. Dadurch spielen auch die thermischen Bedingungen eine wichtige Rolle.

$$C_I = f(C_{\text{int}}, T, I) \quad (2.20)$$

Für die Quantifizierung von Alterungseffekten mittels *differential voltage analysis* (DVA) in späteren Abschnitten dieser Arbeit werden Entladekurven mit niedrigen Stromraten von ca. C/10 verwendet. Dadurch fällt die Eigenerwärmung der Zelle äußerst gering aus und die Zelle kann als näherungsweise isotherm angesehen werden. Die Stromraten werden als C-Rate angegeben und beziehen sich auf die nominale Zellkapazität  $C_{\text{nom}}$ .

### **Nominale Zellkapazität, $C_{\text{nom}}$**

Die nominale Zellkapazität  $C_{\text{nom}}$ , auch Nennkapazität, ist eine für den betreffenden Zelltyp festgelegte Bezugskapazität, welche in etwa einer nutzbaren gemittelten BOL-Kapazität entspricht. Sie wird zum Beispiel vom Zellhersteller angegeben [6]. Oft ist der genannte Wert auf eine ganzzahlige Amperestundenzahl gerundet. Für Rechenmodelle werden später individuell gemessene Werte mit genaueren Amperestundenangaben verwendet. Neben der Verwendung als kommunizierter Kapazitätswert kann  $C_{\text{nom}}$  aber auch zur Definition einer zelltypumfassenden relativen Zellkapazität  $C_{\text{rel}}$  verwendet werden.

**Relative Zellkapazität,  $C_{\text{rel}}$** 

Die relative Zellkapazität  $C_{\text{rel}}$  gibt in dieser Arbeit eine Relation zur Nennkapazität bzw. der nominalen Kapazität  $C_{\text{nom}}$  in Prozent an:

$$C_{\text{rel}} = \frac{C_{\text{I}}}{C_{\text{nom}}} \cdot 100 \% \quad (2.21)$$

Sie dient im Wesentlichen einer besseren Vergleichbarkeit unterschiedlicher Zelltypen, da es eine dimensionslose Größe ist. Vorteil der Darstellung mittels relativer Kapazität ist, dass trotz Relativierung auch initiale Offsets z.B. bedingt zur reversible Kapazitätseffekte wie dem Anodenüberhang weiterhin betrachtet werden können. So muss nicht zwangsweise die Kapazität zum BOL-Zeitpunkt den vollen 100 % entsprechen, sondern kann nach oben und unten hin abweichen. Deshalb wird diese Definition der relativen Kapazität auch zur Darstellung der Messdaten in Kapitel 4 verwendet. Sie ist nicht zu Verwechseln mit der im Folgenden erläuterten und auf BOL normierten Kapazität  $C_{\text{norm}}$ , welche eher anfällig für Fehlinterpretationen bezüglich initialer reversibler Kapazitätseffekte ist.

**Normierte Zellkapazität,  $C_{\text{norm}}$** 

Die normierte Zellkapazität  $C_{\text{norm}}$  dient ebenfalls der Vergleichbarkeit von Zellen mit unterschiedlichen Kapazitäten. Im Gegensatz zur relativen Kapazität  $C_{\text{rel}}$  werden aber initiale Kapazitätsunterschiede vernachlässigt, da der Kapazitätsverlauf immer auf die jeweils gemessene BOL Kapazität jeder einzelnen Zelle bezogen wird:

$$C_{\text{norm}} = \frac{C_{\text{I}}}{C_{\text{I}}^{\text{BOL}}} \cdot 100 \% \quad (2.22)$$

In Veröffentlichungen zur Erstellung von Alterungsmodellen wird die Darstellung der normierten Kapazität öfters verwendet, einige Beispiele sind Hoog et al. [66], Petzl et al. [67], Kindermann et al. [68], Ecker et al. [69], Hahn et al. [12]. Vor allem bei unterschiedlichen Vorlagerungszuständen vor BOL-Vermessung

kann deshalb bei Verwendung einer auf 100 % normierten Kapazität eine anfänglich bereits vorliegende anodenüberhangbedingte Kapazitätsdifferenz nicht erkannt werden. Jede Zelle startet zu BOL folglich per Definition bei  $C_{\text{norm}} = 100\%$ . Je nach abzuleitender Aussage kann dies so gewollt sein, sollte aber an entsprechender Stelle sichtbar gekennzeichnet werden.

## 2.4.7 Definition der Widerstände

### Zellinnenwiderstand, $R_{10s}$

Als Vergleichsgröße für die Änderung des Innenwiderstands einer Zelle über Alterung kann der berechnete Widerstand zu einem definierten Zeitpunkt während eines Strompulses herangezogen werden. Solche Strompulse von üblicherweise 10 s - 30 s Dauer mit Stromstärken  $>1$  C werden bei unterschiedlichen Ladezuständen standardmäßig in RPTs durchgeführt. Detailliertere Einblicke liefern Methoden wie die elektrochemische Impedanzspektroskopie, welche aber auch höhere Anforderungen an das verwendete Messequipment stellt. In dieser Arbeit wird, wie auch bei Schmalstieg et al. [70], ein 10 s-Widerstandswert nach Gl. (2.23) definiert, welcher qualitativ die Alterungseinflüsse beschreibt und aus RPT-Messdaten ableitbar ist:

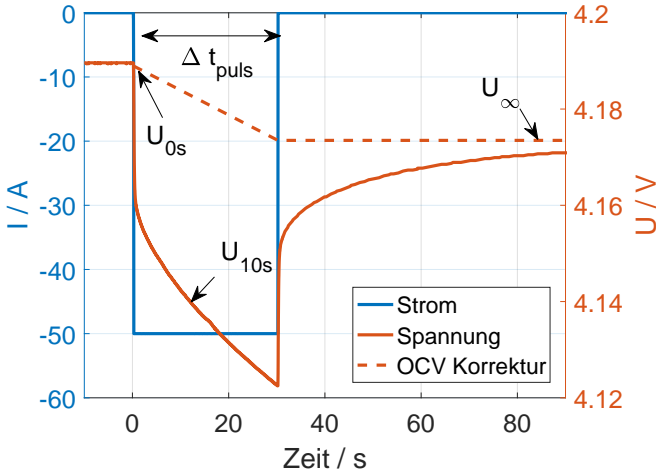
$$R_{10s} = \frac{U_{10s} - U_{\text{OCV}}}{I_{10s}} \quad (2.23)$$

Je nach Datenlage kann die OCV-Spannung  $U_{\text{OCV}}$  entweder näherungsweise mit der relaxierten Spannung  $U_{0s}$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  s vor Anlegen des Strompulses gleichgesetzt werden, oder man bedient sich zusätzlich eines einfachen linearen Korrekturverfahrens in Gl. (2.24), welches die Änderung der Ruhespannung durch die geflossene Ladung mit berücksichtigt:

$$U_{10s,\text{OCV}} \approx U_{0s,\text{OCV}} + \frac{U_{\infty,\text{OCV}} - U_{0s,\text{OCV}}}{\Delta t_{\text{Puls}}} \cdot 10 \text{ s} \quad (2.24)$$

Dabei ist  $U_{\infty,\text{OCV}}$  die vollständig relaxierte Spannung nach einem Strompuls der Dauer  $\Delta t_{\text{Puls}}$ . Beispielhaft ist der Verlauf von Strom und Zellspannung

während eines Pulses sowie die resultierende OCV-Korrektur in Abb. 2.10 dargestellt. Selbstverständlich ist diese einfache OCV-Korrektur auch nur dann sinnvoll einsetzbar, wenn die Änderungen des SOCs während des Strompulses nicht zu groß sind. Schweiger et al. [71] diskutieren Vor- und Nachteile unterschiedlicher Methoden zur Widerstandsmessung. Sie führten unter anderem an, dass Messungen im Frequenzbereich nur sinnvoll erscheinen für ein Zelldesign und nicht für direkte Vergleiche unterschiedlicher Bauarten. Deshalb wird auf die einfachen Puls-Widerstände zurückgegriffen, um eine bessere Vergleichbarkeit von Zelltyp A und Zelltyp B in dieser Arbeit zu haben, welche sich z.B. in der Ableiterposition unterscheiden.



**Abbildung 2.10:** Strompuls aus einem RPT des Zelltyps B zur Bestimmung der Widerstandsänderung über die Alterung. Die gesamte Pulsdauer betrug 30 s. Zur Auswertung in Kapitel 4 wurde der Widerstand nach 10 s herangezogen.

### Normierter Zellinnenwiderstand, $R_{\text{norm}}$

Vergleichbar zur Definition der normierten Zellkapazität und der Vorgehensweise von Schmalstieg et al. [70], bezieht sich der normierte Zellinnenwiderstand  $R_{\text{norm}}$  auf einen anfangs BOL gemessenen Widerstand  $R_{10s}^{\text{BOL}}$  und kann in Prozent angegeben werden:

$$R_{\text{norm}} = \frac{R_{10s}}{R_{10s}^{\text{BOL}}} \cdot 100 \% \quad (2.25)$$

$R_{10s}$  und  $R_{10s}^{\text{BOL}}$  müssen entsprechend bei identischen Temperaturen und Ladezuständen ermittelt werden.

## 2.5 Alterungsmechanismen

Für eine präzise Vorhersage der Lebensdauer von Lithium-Ionen-Batteriesystemen ist es unumgänglich, genaue Kenntnisse über die unterschiedlichen Alterungsmechanismen und deren Ursachen zu erlangen. Prinzipiell kann man die Verluste nach Birkel et al. [57] in drei übergeordnete Kategorien einteilen:

- Verluste von zyklierbarem Lithium (*Lithium Loss*, kurz: *LL*)
- Verluste von nutzbarem Anodenaktivmaterial (*Active Material Loss of Anode*, kurz: *AML<sub>an</sub>*)
- Verluste von nutzbarem Kathodenaktivmaterial (*Active Material Loss of Cathode*, kurz: *AML<sub>cat</sub>*)

Selbstverständlich handelt es sich nicht um Verluste im Sinne von Massenverlusten. Die Zelle wird generell als abgeschlossenes System betrachtet und die Gesamtmasse der Zelle bleibt über die gesamte Zeit konstant. Vielmehr handelt es sich um Verluste von effektiv zyklierbarem Lithium bzw. im Fall der Aktivmaterialverluste um nicht mehr zugängliche Interkalationsplätze, was einem effektiven Verlust der spezifischen Kapazität des Materials gleichkommt. Die Ursachen für solche effektiven Verluste sind vielfältig und können auch

reversibler Natur sein. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die Verluste immer relativ zu einem Referenzzustand angegeben. Im Falle reversibler Verluste sind also auch negative Vorzeichen möglich und bedeuten einen Gewinn an effektiv nutzbarem Lithium oder entsprechend eine höhere nutzbare Elektrodenkapazität im Vergleich zum jeweiligen Referenzzustand. Im Folgenden wird ein Überblick über die möglichen Ursachen der jeweiligen Verluste gegeben. Eine Übersicht der relevantesten Alterungsmechanismen ist in Abb. 2.13 gegeben. Aus der Literatur sind unter anderem die Quellen [57, 72, 73] zu nennen, welche die komplexen Zusammenhänge der Alterungsmechanismen detailliert betrachten.

### 2.5.1 Verlust an effektiv zykliebarem Lithium

#### SEI-Wachstum

Die Bildung einer *solid electrolyte interface* (SEI) ist essentiell, um Lithium-Ionen-Zellen über einen langen Zeitraum hinweg stabil betreiben zu können [74]. In den ersten Zyklen während der Zellfertigung, der Formierung, bildet sich eine Schicht aus organischen und anorganischen Elektrolyt-Zersetzungsprodukten auf der Oberfläche des Graphit. Dedryvère et al. [75] untersuchten unter anderem mittels *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) die Zusammensetzung dieser initialen SEI-Schicht im Spannungsbereich von 0.9 V bis 0.1 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  während dem ersten Ladevorgang der Zellformierung. Neben anorganischen Bestandteilen wie Lithiumcarbonat  $\text{LiCO}_3$  [75, 76] und Lithiumfluorid  $\text{LiF}$  [76, 77] besteht diese Schicht auch aus organischen lithiumhaltigen Verbindungen wie z.B. Lithium-Alkylcarbonaten  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  [78].

Diese Schicht schützt die lithiierten Graphitpartikel vor weiterem direkten Elektrolytkontakt und verhindert eine übermäßige, kontinuierliche Abreaktion von interkaliertem Lithium und Elektrolytbestandteilen. Da Lithium in der SEI irreversibel gebunden ist, gilt es das weitere Wachstum der SEI während kalendarischen oder zyklischen Alterungsbedingungen so gering wie möglich ausfallen zu lassen, um weitere Kapazitätsverluste zu verhindern. Die Zellher-



steller können diesen initialen und anschließend langsameren kontinuierlichen SEI-Bildungsprozess über die Zugabe geeigneter Additive beeinflussen. Petibon et al. [79] verwendeten Vinylencarbonat und Phenylcarbonate in ihren Experimenten. Diese Zusätze agieren als SEI-Modifizierer und verringern beispielsweise die Selbstentladung von Li-Ionen-Zellen. Zellen, welche ausschließlich mit Phenylcarbonaten formiert wurden, zeigten zudem geringere Impedanzen als Zellen mit VC-haltigem Elektrolyt [79]. Dieser starke Einfluss auf Lebensdauer und Performance der Additive, welche leider bei kommerziellen Zellen oftmals nicht öffentlich zugänglich sind und vom Zellhersteller nicht preisgegeben werden, macht die Übertragung von vorhandenen Alterungsmodellen auf Zellen von anderen Herstellern schwierig, selbst wenn identische Aktivmaterialien zum Einsatz kommen sollten.

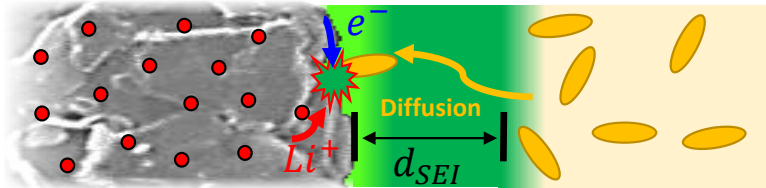
Trotz der initialen Passivierung der Graphitpartikel reagieren Lösungsmittel und Leitsalz des Elektrolyts langsam mit interkaliertem Lithium auf der Anode ab. Es existieren zahlreiche SEI-Bildungsmodelle in der Literatur, welche von den Ansätzen her physikalisch-chemisch motiviert sind und das Wachsen der Deckschicht im zeitlichen Verlauf beschreiben sollen. Ploehn et al. [80] gehen davon aus, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Nebenreaktionen die Diffusion von Elektrolytbestandteilen durch die dicker werdende SEI ist. Dieser Ansatz resultiert in einem wurzelförmigem, zeitabhängigem Verlauf der Lithiumverluste. Broussely et al. [81] hingegen gingen davon aus, dass die elektrische Leitfähigkeit der SEI die Reaktionsrate bestimmt, was aber ebenfalls auf eine Wurzel-t-Beziehung hinausläuft. Ecker et al. [69] übernahmen diese Wurzel-t-Abhängigkeit auch in ihrem semi-empirischen kalendarischen Alterungsmodell.

Ein weiterer plausibler Ansatz stammt von Li et al. [82]. Sie gingen davon aus, dass die innerste SEI absolut undurchlässig für Elektrolyt ist und elektrisch isolierend ist. Jedoch können Elektronen durch die wenige Nanometer dicke Schicht tunneln und auf der Außenseite der Deckschicht mit Lösungsmittelmolekülen und Lithium-Ionen abreagieren. Ähnlich wie das Diffusionslimitierungsmodell zeigt auch das Elektronen-Tunnel-Modell ein zunehmend

passivierendes Verhalten, da aufgrund der wachsenden SEI-Schicht auch die Energiebarriere für das tunnelnde Elektron größer wird und sich die Folgereaktionen dadurch verlangsamen. Das zeitliche Verhalten für die Lithiumverluste nimmt in diesem Falle die Form einer logarithmischen Funktion an. Die Modellierungsansätze für Diffusionslimitierung und Elektronen-Tunneln sind in Abb. 2.11 vereinfacht dargestellt. Die in Abschnitt 3.5.5 aufgestellten Funktionen zur Beschreibung der Lithiumverluste in dieser Arbeit resultieren in einer Wurzelfunktion, welche passivierendes Verhalten beschreiben.

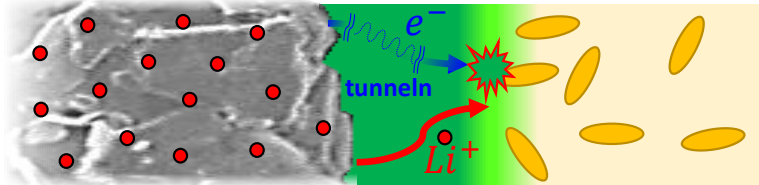
### Diffusionslimitierung Elektrolyt:

$$LL_{irrev}(t) \sim \sqrt{t}$$



### Elektronen-Tunnel-Modell:

$$LL_{irrev}(t) \sim \ln(1 + t)$$



**Abbildung 2.11:** Diffusionslimitierungs-Modell sowie das Elektronen-Tunnel-Modell nach [82] zur Beschreibung des transienten SEI-Wachstums.

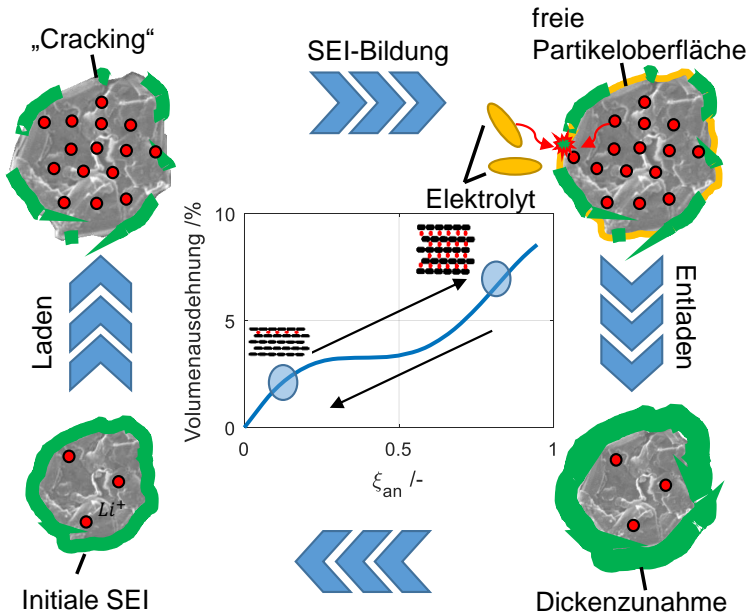
Das temperaturabhängige Verhalten der SEI-Wachstumsmodelle kann im moderaten Temperaturbereich mit einer exponentiellen Funktion beschrieben werden, z.B. von 35 °C bis 65 °C in [69]. Hahn et al. [12] gaben einen Bereich bis

einschließlich 52.5 °C für die Gültigkeit einer einfachen exponentiellen Temperaturabhängigkeit an. Bei erhöhten Temperaturen treten andere Alterungsmechanismen in den Vordergrund, wodurch sich die Kapazitätsabnahme und die Temperaturabhängigkeit nicht mehr durch SEI-Wachstum alleine erklären lässt. Vor allem Gasansammlungen und Austrocknung als Folge von Elektrolytzersetzung können im Hochtemperaturbereich die Zelle schnell degradieren lassen und überlagern damit Lithiumverluste durch SEI-Wachstumsreaktionen [12].

### **SEI-Cracking**

Wie bereits unter dem vorhergehenden Punkt erläutert, muss der direkte Kontakt von Anodenpartikeloberfläche mit Elektrolyt vermieden werden. Während der Zyklierung der Zelle treten allerdings Volumenänderungen des Aktivmaterials auf. Im Falle einer Graphit-Anode schwellen die Partikel während des Ladevorgangs an, da die Lithium-Ionen zwischen den Graphen-Lagen interkalieren und dadurch die Gitterabstände im Graphit sich vergrößern [83–85]. Die SEI-Schicht kann diese Volumenhübe jedoch nur bedingt mit ausgleichen und nach der Modellvorstellung bilden sich Lücken und Risse in der Deckschicht, welche Teile der Graphitoberfläche freilegen und direktem Elektrolytkontakt aussetzen [78, 84]. In diesen SEI-Defektbereichen bildet sich nun wiederum eine frische Deckschicht, in denen Lithium irreversibel gebunden wird und es kommt folglich zu einem Kapazitätsverlust in der Zelle. Der zyklische Alterungsprozess ist in Abb. 2.12 schematisch dargestellt.

Sowohl Bach et al. [18] als auch Pfrang et al. [19] berichten von deformierten Elektrodenlagen in gewickelten Rundzellen. Solche makroskopischen Elektrodendefekte, welche durch irreversible Volumenausdehnung der Elektrodenmaterialien hervorgerufen werden können, führen zu erhöhter SEI-Bildung an den Bruchflächen. Denselben Effekt können externe mechanische Beanspruchungen hervorrufen, wenn z.B. die Elektrodenlagen geknickt werden. Die in Abb. 2.13d dargestellte, auch Zelldickenwachstum (ZDW) genannte,



**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung des SEI-Cracking Modells nach Laresgoiti et al. [84]

irreversible Zunahme der Zelldicke, ist nach Lin et al. [86] unter anderem auf die Bildung intergranularer Risse in Graphitpartikel zurückzuführen. Die reversible Ausdehnung der Graphitpartikel zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Ladezustand und korreliert mit den Phasenübergängen und Plateaus im Potentialverlauf der Graphit-Anode [84, 85]. Dementsprechend wurde die SOC-Abhängigkeit der zyklischen Alterung, wie sie von Laresgoiti et al. [84], aber auch von Lewerenz et al. [87] beobachtet wurde, auf die erhöhte Volumenänderung im hohen und tiefen SOC-Bereich zurückgeführt. Resultierend ergibt sich eine parabolische Form der Alterungsraten mit einem Minimum bei ca. 40 % SOC. Die Abhängigkeit der Volumenausdehnung vom Interkalationsgrad ist auch in Abb. 2.12 zu sehen. Nach [87] wurde die parabo-

liche Abhängigkeit überwiegend in zylindrischen 18650 Zellen festgestellt, jedoch nicht in unverspannten Pouchzellen wie beispielsweise bei Käbitz et al. [88]. Die mechanischen Randbedingungen und ob die Zelllagen gewickelt oder gestapelt sind, kann folglich maßgeblichen Einfluss auf die beobachtete SOC-Abhängigkeit haben.

### **Reversibler Anodenüberhang-Effekt**

In Lithium-Ionen-Zellen ist in der Regel die Anode flächenmäßig immer größer ausgelegt als die gegenüberliegende Kathode. Der Überhang im Randbereich ist meist im Bereich weniger Millimeter Breite, macht flächenanteilmäßig jedoch einige Prozent der Elektrodenfläche aus [89–91]. Ist dies nicht der Fall, besteht vor allem im Randbereich der Anode die Gefahr verstärkten Lithium-Platings aufgrund einer lokalen Überlithiierung [92]. Für kurze bis moderate Zeitbereiche von Minuten bis Stunden ist der Überhangbereich der Anode auch als quasi inaktiv anzusehen. Lagert man eine Zelle mit initial leerem Überhang bei einem hohen SOC, also mit hoch lithiierter Anode, gleichen sich aufgrund der Potentialdifferenz zwischen Überhang- und Aktivbereich der Anode die Lithiierungsgrade der Bereiche aneinander an. Lithium-Ionen aus dem großen aktiven Bereich werden unter Elektronenabgabe dort deinterkaliert und migrieren in den Überhangbereich, wo sie im leereren Anodenmaterial unter Aufnahme des entsprechenden Elektrons wieder eingelagert werden. Diese reversiblen Prozesse lassen sich auch mittels Coulombmetrie detektieren und sind Ursache für coulombsche Wirkungsgrade  $> 1$  [91].

Es finden also, je nach Ladezustand von Überhang und Aktivbereich, laterale Ausgleichsprozesse statt. Wird nun die Zelle nach mehreren Tagen Lagerung und hohem Ladezustand wieder zyklert, besitzt sie im unmittelbaren Aktivbereich eine effektiv kleinere Menge an zyklierbarem Lithium als zuvor, folglich eine geringere Kapazität. In einem erneuten Kapazitätstest beobachtet man einen effektiven Verlust von zyklierbarem Lithium. Dieser effektive Lithiumverlust ist jedoch reversibel und stellt keinen Alterungsprozess dar. Eine ausreichend lange andauernde Lagerung im entladenen Zustand stellt den Ur-

sprungszustand wieder her, insofern kalendarische und zyklische Alterung für das Experiment vernachlässigbar sind. Die reversiblen Überhangeffekte überlagern leider oft die gemessenen Kapazitätsverläufe aus Alterungsexperimenten. Für die Entwicklung detaillierter Alterungsmodelle ist deshalb die Kenntnis über die reversiblen Anteile unbedingt notwendig, um auf die irreversiblen Verluste rückschließen zu können. In Kapitel 3 werden deshalb die reversiblen und irreversiblen Lithiumverluste getrennt voneinander modelliert.

### **Lithium-Plating**

Lithium-Plating ist ein sicherheitsrelevanter Schädigungsmechanismus und kann unter falschen Betriebsbedingungen binnen kürzester Zeit die Zelle unbrauchbar machen, weshalb Lithium-Plating unbedingt zu vermeiden ist. Als Lithium-Plating bezeichnet man die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche während des Ladevorgangs bei niedrigen Anodenpotentialen  $\phi_{\text{an}} < 0 \text{ V}$  vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  gegenüber einer idealen Lithium-Referenzelektrode. Das metallisch abgeschiedene Lithium, wie es auch die Grafik Abb. 2.13b exemplarisch aufgezeigt, neigt zur Bildung von Dendriten [93], welche durch den Separator hindurch wachsen können und schließlich einen internen elektrischen Kurzschluss der Zelle hervorrufen. Das metallisch abgeschiedene Lithium ist selbst aber noch nicht zwangsweise den irreversiblen Verlusten zuzuordnen. Solange noch eine elektrische Anbindung an das Anodenaktivmaterial besteht, ist Lithium-Plating nach aktuellem Stand der Forschung ein überwiegend reversibler Prozess [67, 94, 95]. Sobald das metallische Lithium jedoch direkten Kontakt zum Lösungsmittel des Elektrolyts hat, bildet sich auch auf den metallischen Abscheidungen eine SEI-Schicht, welche Lithium irreversibel bindet. Epding et al. [94] stellten jedoch auch ein Modell vor, demzufolge auf langen Zeitskalen von mehreren Tagen metallisch abgeschiedenes Lithium reversibel wieder zyklierbar werden kann, trotz Verlust des direkten elektrischen Kontakts und Bildung einer umgebenden Passivierungsschicht. Lithium kann unter Abgabe eines Elektrons an das Graphit-Wirtsgitter wieder als  $\text{Li}^+$  interkaliert werden, wenn die Passivierungsschicht für  $\text{Li}^+$  permeabel ist

und die Möglichkeit besteht, dass auch Elektronen diese durchdringen können. Nach Li et al. [82] können Elektronen durch Deckschichten tunneln. Durch diese Deckschichtbildung können im fortgeschrittenen Alterungsstadium die Poren der Anodenbeschichtung geschlossen werden [96]. Die Folge ist, dass neben einem Verlust an zugänglichem Aktivmaterial sich auch die Stromdichte in diesem Bereich verändert. Blockierte Bereiche weisen nun generell höhere Widerstände und somit verringerte Ströme auf, wohingegen die Randbereiche der Schädigungszone lokal erhöhte Ströme erfahren. Dies führt zu einer Verstärkung der Lithiumabscheidung und es können z.B. in einer Post-Mortem-Analyse ringförmig wachsende Stellen mit lokal aufgetretenem Lithium-Plating beobachtet werden. Der selbe Effekt wird z.B. auch durch eingeschlossene Gasblasen wie in Abb. 2.13c zwischen den Elektrodenlagen hervorgerufen. Matadi et al. [97] führten dazu eine umfangreiche Post-Mortem-Analyse durch. Aus eben genannten Gründen werden Pouchzellen auch in verspanntem Zustand verbaut, damit sich keine Gasblasen zwischen den Lagen ansammeln können und durch Elektrolytzersetzung entstandenes Gas sich in den dafür vorgesehenen Gastaschen am Rand der Pouchzelle sammeln kann. Lithium-Plating ist vor allem bei tiefen Temperaturen einer der dominierenden Schädigungseffekte, so auch beobachtet von Waldmann et al. [11]. Verantwortlich dafür ist überwiegend der langsame Diffusionsvorgang von interkaliertem Lithium im Graphit-Wirtsgitter der Anode [98, 99]. Neben der Temperatur gibt es auch eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Ladezustand der Zelle und den Stromraten, wie z.B. ausführlich von Sieg et al. [100] im Rahmen der Optimierung von Betriebsfenstern zum Schnellladen untersucht wurde.

## 2.5.2 Aktivmaterialverluste in der Anode

Im Folgenden werden einige der relevantesten Alterungsmechanismen genauer beleuchtet, welche in Zusammenhang mit Aktivmaterialverlusten der Anode gebracht werden. Einige der genannten Mechanismen treten in vergleichbarer Weise sowohl in der Anode als auch der Kathode auf. Zudem gibt

es Wechselwirkungen zwischen den Mechanismen und Aktivmaterialverluste gehen meist auch direkt mit Lithiumverlusten einher.

### **Verlust des elektrischen Kontaktes**

Das Aktivmaterial muss neben einer Anbindung an den Elektrolyten auch stets über eine elektrische Kontaktierung mit den Ableitern verfügen. Kontaktverluste können an allen möglichen Schnittstellenpaaren innerhalb der Elektrode auftreten: Aktivmaterial/Ableiterfolie, Leitruf/Ableiterfolie, Leitruf/Aktivmaterial, Aktivmaterial/Aktivmaterial. Zur Sicherstellung der Leitfähigkeit werden dem Slurry zur Beschichtung der Elektroden Bindemittel und Leitruf zugesetzt. Graphit als Anodenmaterial hat zudem die Eigenschaft, auch selbst gut elektrisch leitend zu sein. Kommt es nun zum Verlust des elektrischen Kontaktes zwischen Partikel und dem elektrisch angebondenen Bulkmaterial, ist das Partikel elektrochemisch nicht mehr aktiv und nimmt nicht mehr an den Ladungstransferreaktionen teil. Die nutzbare spezifische Kapazität der Elektrode nimmt ab. Ursachen für die Dekontaktierung kann z.B. mechanische Beanspruchung sein [20]. Zusätzlich kann dieser Verlust von angebondenen Aktivmaterialien auch mit einem Verlust an zyklischem Lithium einhergehen. Dies ist der Fall, wenn im deaktivierten Partikel Lithium eingelagert ist [101].

### **Blockierung von Poren**

Das über die Lebensdauer anhaltende SEI-Wachstum gemäß Abb. 2.13d sowie die verstärkte SEI-Bildung im Falle von Lithium-Plating, dargestellt in Abb. 2.13b, kann dazu führen, dass Porenräume zwischen den Partikel zugesetzt werden und Elektrolytdiffusionswege behindert und blockiert werden [96]. Eine weitere Möglichkeit ist die Akkumulation von Gasblasen in den Porenzwischenräumen in Abb. 2.13c, welche Poren verstopfen oder ganze Elektrodenbereiche austrocknen lassen [97, 102]. Die angrenzenden Aktivmaterialbereiche sind demzufolge schlechter an den Elektrolyten angebunden und können gegebenenfalls nicht mehr für die Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen mit verwendet werden. Generell gilt auch hier, dass Lithium, welches in



den inaktiven Bereichen gespeichert ist, zu den effektiven Lithiumverlusten hinzugerechnet wird [101].

### **Exfolierung**

Die Schichtstruktur von Graphitelektroden ist anfällig für Exfolierung [72]. Durch kontinuierliche Zyklisierung mit einhergehenden Volumenänderungen, aber auch durch Gasbildung bei Zersetzungsreaktionen auf der Partikeloberfläche können sich Graphitschichten voneinander abheben und abblättern [72]. Dadurch gehen nutzbare Interkalationsplätze verloren.

## **2.5.3 Aktivmaterialverluste in der Kathode**

### **Verlust des elektrischen Kontaktes**

Kontaktverlust zwischen Kathodenpartikel, Ableiterfolie und leitfähigen Zusätzen kann genauso auftreten wie bereits bei der Anode beschrieben und in Abb. 2.13h zu sehen ist. Da die in dieser Arbeit verwendeten NMC-Schichtoxide im Gegensatz zum Graphit auf der Anode selbst keine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen, ist es umso wichtiger, dass die Partikel eine gute Anbindung an den zugesetzten Leitruß besitzen. Kerlau et al. [103] untersuchten den Effekt von Partikelkontaktverlusten mit Hilfe eines elektrischen Ersatzschaltbilds und erklärten damit die erhöhten Impedanzwerte für zyklisierte Kathoden.

### **Partikel-Cracking**

In den kommerziell verfügbaren Zellen mit NMC-Kathode sind die oft vereinfachend als „Partikel“ bezeichneten Bestandteile streng genommen Sekundärpartikel, also mehrere Mikrometer große Agglomerate aus kleineren kristallinen Primärpartikel mit Größen im Sub-Mikrometerbereich. Unter mechanischer Belastung ist es möglich, dass die Sekundärpartikel an den Korngrenzen der Primärpartikel aufbrechen [104–107]. Risse im Partikel verschlechtern wiederum die elektrische Kontaktierung des Aktivmaterials bis hin zur Isolierung eines

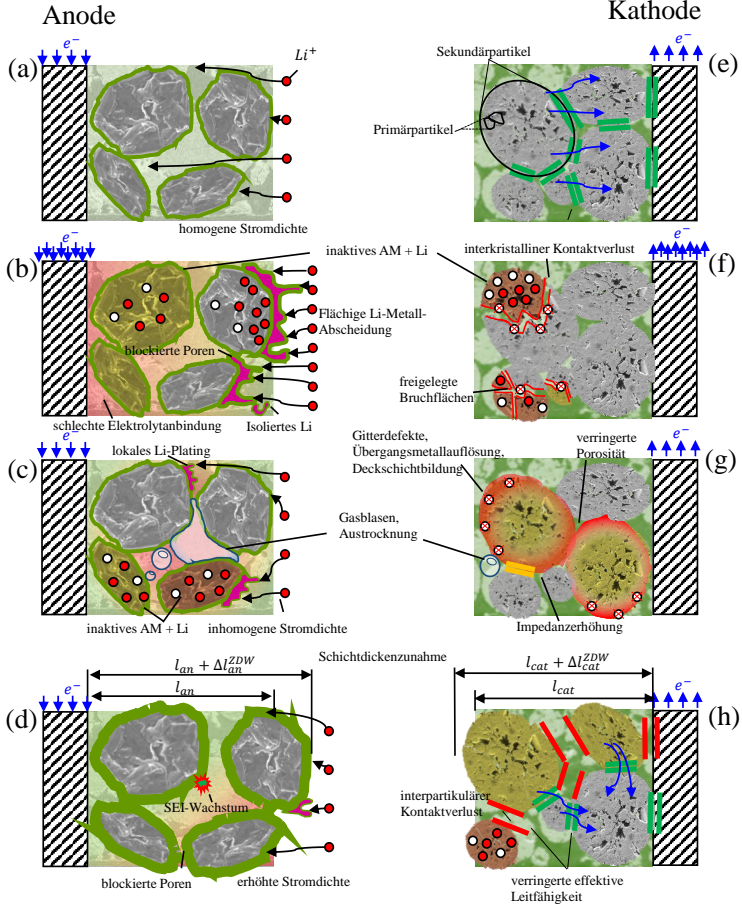
Partikels. Risse innerhalb eines kristallinen Primärpartikels können Defekte der Kristallstruktur bewirken [108]. Im Fall von rauen Bruchoberflächen kann durch Umordnung der Atome die Schichtstruktur des NMCs verloren gehen wodurch die Kapazität sinkt. Höhere spezifische Oberflächen erhöhen zudem die Wahrscheinlichkeit von Übergangsmetallauflösung [109], ebenso niedrige Lithiierungsgrade des Aktivmaterials [107].

### **Defekte der Kristallstruktur**

Die bereits als Folge von Rissen im Partikel erwähnte Änderung der Kristallstruktur kann auch ohne mechanische Einwirkung erfolgen. NMC ist vor allem bei hohen Temperaturen und bei hohen Spannungslagen anfällig für Strukturänderungen im Kristallgitter [106, 110]. Nickelreiche Kathodenmaterialien neigen zur sogenannten Mischbesetzung, Nickelionen nehmen in diesem Fall freie Lithium-Plätze im Gitter ein. Somit steht der belegte Interkalationsplatz nicht mehr für Lithium-Ionen zur Verfügung. Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM) von Ruan et al. [106] zeigen vor allem solche Kristallgitterdefekte auf der Partikeloberfläche. Neben dem direkten Kapazitätsverlust durch verlorene Interkalationsplätze verlangsamen die Defektbereiche auch die Reaktionsrate der Interkalation und erhöhen somit die Impedanz der Kathode, dargestellt in Abb. 2.13g.

### **Übergangsmetallauflösung**

Die Übergangsmetallionen im NMC neigen bei erhöhten Temperaturen und Kathodenpotentiallagen dazu, im Elektrolyt in Lösung zu gehen und zur Anode zu migrieren [111, 112]. Dort werden sie z.B. in die SEI integriert und können sogar deren Wachstum katalysieren [109]. Die Folge der Übergangsmetallauflösung ist, neben einer verringerten Speicherkapazität des Kathodenaktivmaterials durch entstehende Gitterdefekte, eine erhöhte Selbstentladungsrate [112].



**Abbildung 2.13:** Übersicht möglicher Ursachen von effektiven Aktivmaterialverlusten und Lithiumverlusten in Anode (c)-(d) und Kathode (f)-(h). (a) und (e) zeigen jeweils den ungealterten Referenzzustand zu BOL.



# 3 Modellbildung und Methodenentwicklung

## 3.1 Modellierungsansätze aus der Literatur

Das Kapitel Modellbildung und Methodenentwicklung umfasst die Beschreibung und Umsetzung der unterschiedlichen verwendeten Modelle und deren Wechselwirkungen und Kopplungsmethoden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den in dieser Arbeit entwickelten Ansätzen zur Modellierung von Alterungseffekten. Die zugrundeliegenden Alterungsmechanismen wurden in Abschnitt 2.5 beschrieben. In der Anfangsphase der Modellentwicklung standen Simulationen mit elektrochemischen Pseudo-2D-Zellmodellen im Vordergrund [56, 63, 113]. Diese eignen sich hervorragend für die Erweiterung um einzelne Alterungseffekte und deren detaillierte theoretische Betrachtung im Rahmen von Simulationsstudien. Es gibt die Möglichkeit, bei geeigneter Kombination von unterschiedlichen Mechanismen und deren Wechselwirkungen das Degradationsverhalten von Zellen nachzubilden. Nur um einige Beispiele für erweiterte P2D-Alterungsmodelle aus der Literatur zu nennen:

- SEI-Schichtwachstum [25, 68, 96, 114, 115]
- SEI-Cracking [25, 84, 116]
- Lithium-Plating [96, 117]
- Kathodendegradation [68]

- Partikel-Cracking [115]
- Elektrolyt-Zersetzung und Gasung [25]
- Porositätsabnahme [96, 114]

Nachteilig an den Pseudo-2D-Modellen mit erweiterten Degradationsmodellen ist die relativ aufwendige Parametrierung. Sämtliche Elektrodenmaterialien sowie Elektrolytparameter und deren Temperaturabhängigkeit müssen zunächst im ungealterten Zustand charakterisiert werden. Im Anschluss werden z.B. iterativ Parameter für Degradationsmodelle bestimmt, welche darauf abzielen, den Kapazitätsverlauf zeitlich oder über Zyklen zu beschreiben. Eine wirkliche quantitative Auftrennung in beispielsweise Verluste von zyklischem Lithium durch SEI-Wachstum, SEI-Cracking und Neubildung oder SEI-Bildung auf metallisch abgeschiedenem Lithium ist jedoch kaum möglich oder in Post-Mortem-Analysen zu validieren. Es können lediglich qualitative Hinweise für das Auftreten eines Degradationsmechanismus ermittelt werden. Trotz der Nachteile ergeben sich Chancen, auch nichtlineares Verhalten und plötzliche Kapazitätseinbrüche beschreiben zu können [25, 96].

Eine Schlussfolgerung, welche sich aus der Recherche sowie eigenen Simulationen mit Pseudo-2D-Alterungsmodellen ergab ist, dass bereits ausreichend viele detaillierte Modelle für die Kopplung mit Pseudo-2D-Modellen in der Literatur existieren, welche auch in der Lage sind, irreversible Kapazitätsabnahmen in Lithium-Ionen-Zellen zu beschreiben und Nichtlinearitäten zu erklären.

Besonderen Bedarf gibt es aber offenbar noch bei Parametrierungs-Methoden, welche nicht auf Post-Mortem-Analysen basieren und in der Lage sind, die Ursachen für eine Kapazitätsabnahme quantitativ weiter in effektive Lithiumverluste und Aktivmaterialverluste aufzutrennen. Dabei sollten die Methoden möglichst automatisiert ablaufen. Auch die direkte Kopplung von Alterung mit Modellen, welche reversible Lithiumverluste durch makroskopische Anodenüberhangeffekte beschreiben, bieten noch enormes Potential für Verbesserungen bei der Messdatenanalyse von Alterungstests und der Bestimmung irreversibler Degradation. Wenn es zudem möglich ist, physikalisch-chemisch

motivierte Alterungsmodelle auf ein Minimum an zu bestimmenden Parametern zu reduzieren und dadurch attraktiver für die Verwendung in standardisierten Berechnungsprozessen für Vor- und Serienentwicklung zu werden, füllt ein solches Modell die offensichtliche Lücke zwischen empirisch und semi-empirischen Modellierungsansätzen [12, 69, 70, 118] sowie physikalisch-chemischen Modellen auf mikroskopischer Ebene [25, 68, 96, 114–117].

In diesem Kapitel wird in Abschnitt 3.2 zunächst auf einige Grundlagen und Besonderheiten der verwendeten Softwaretools eingegangen. In Abschnitt 3.3 werden die Algorithmen zur Messdatenanalyse genauer beschrieben. Das 0D-Anodenüberhangmodell zur Beschreibung reversibler Effekte wird anschließend in Abschnitt 3.4 behandelt, um dann in Abschnitt 3.5 das Halbzellenalterungsmodell vorzustellen.

## 3.2 Software-Tools in der Methodenentwicklung

In dieser Arbeit diente das 2016 von Torchio et al. veröffentlichte LIONSIMBA [63] als Basis für die initialen Pseudo-2D-Simulationsstudien, auf welche aus Gründen der Übersichtlichkeit aber nicht weiter eingegangen wird. Die entsprechenden Grundlagen sind ausführlich in der genannten Literatur [63] dokumentiert. LIONSIMBA ist in MATLAB programmiert. Der Vorteil gegenüber kommerziellen Simulationstools wie beispielsweise das Battery and Fuel Cell-Modul von COMSOL ist der frei zugängliche Quellcode, welcher Erweiterungen wie die Implementierung von Alterungsmodellen vereinfacht. Da auch die Verarbeitung von Messdaten überwiegend mit MATLAB erfolgt und die Alterungsmodelle ebenfalls in MATLAB erstellt werden, entfallen auch zusätzliche Software-Schnittstellen. Die ursprüngliche funktionsbasierte LIONSIMBA-Version wurde im Rahmen der Arbeit in eine objektorientierte Programmstruktur eingefügt, um Teile des Modells modular gestalten zu können und die Dopplung von Code zu vermeiden. So verwenden z.B. das im Folgenden vorgestellte Anodenüberhangmodell und die 0D-Halbzellenalterungsroutinen dieselben Grundfunktionen zum Auslesen der Halbzellenpotentiale, wie sie auch im LIONSIMBA-Framework benötigt werden. Die Parametersätze aus

Tabelle 4.5 und Tabelle 4.7 wurden entsprechend für die verwendeten Zelltypen angepasst. In den folgenden Abschnitten werden zur besseren Nachvollziehbarkeit auch immer wieder Beispielcodes mit eingearbeitet. Diese dienen in erster Linie dazu, ein Bild für die softwareseitige Umsetzung der im folgenden beschriebenen Methoden zu vermitteln. Teile des Codes verwenden unternehmensinterne Datenstrukturen, weshalb nur Auszüge des Codes veröffentlicht werden können. Ohne entsprechende Datenbanken und installierte Toolboxes sind diese Codezeilen nicht direkt mit regulären MATLAB-Installationen ausführbar.

### **Beispiel 1: Erstellung des Simulationsobjekts ECHM**

Zur Erstellung eines elektrochemischen Modellobjekts ECHM im MATLAB Workspace und anschließender Darstellung der hinterlegten SOC-OCV-Kurve wird z.B. folgendes Skript ausgeführt:

```
1 %% Beispiel 1
2 %Simulations-Objekt erstellen
3 ECHM=APE.APE_MAIN('cellName', 'Zelltyp_B');
4
5 %SOC-OCV-Kurve erstellen
6 SOC=[0:0.05:1];
7 U_OCV=ECHM.lion.param.SOCToVoltage(SOC);
8 plot_example_1;
```

Die Plot-Funktionen mit erzeugtem Diagramm findet man in Abb. B1.

### **Beispiel 2: Aufruf der LIONSIMBA-Funktionalitäten**

Anschließend kann eine einfache Simulationsroutine mit dem hinterlegten P2D-Modell ausgeführt werden. Es wird ein 300 s langer Ladestrompuls mit einer C-Rate von  $1 \text{ h}^{-1}$  berechnet.

```
1 %% Beispiel 2
```



```

2  T=298.15; % Temperatur in K
3  I_pulse=1; % Stromrate in 1/h
4  t_pulse=300; % Pulsdauer in s
5  dt=1; % Speicher-Zeitschritt=maximaler Zeitschritt in s
6  SOC=0.5; %Start-SOC zwischen 0 und 1
7
8  %simulation
9  results=ECHM.startProcedure('PulseShort', [], SOC, T, dt,
    I_pulse, t_pulse);
10
11 %% Post-Processing
12 t=results.all.t_tot;
13 cs_surf_an=results.all.y_t(:, ECHM.lion.param.indices.
    cs_surf_n_tot);
14 cs_surf_cat=results.all.y_t(:, ECHM.lion.param.indices.
    cs_surf_p_tot);
15 xi_an=cs_surf_an/ECHM.lion.param.anode.cs_max;
16 xi_cat=cs_surf_cat/ECHM.lion.param.cathode.cs_max;
17
18 %Darstellung in Figure
19 plot_example_2

```

Die Routine *PulseShort*, welche im vorangegangenen Beispiel 2 in einem separaten Skript hinterlegt ist, dient als Wrapping-Funktion und ist in Kapitel 6.3 aufgeführt. Dynamische Zellsimulationen mit Stromlasten werden im weiteren Verlauf nicht weiter verwendet, sondern es wird überwiegend mit stationären oder quasi-stationären Zuständen gearbeitet. Ein Beispiel zur Darstellung der Ergebnisse ist in Abb. B2 gegeben.

### 3.3 Methode zur Auswertung von Alterungsmessungen mittels Differential Voltage Analysis (DVA)

Die im folgenden beschriebene Methodik wurde ausführlich in der Veröffentlichung *Quantification of aging mechanisms and inhomogeneity in cycled lithium-ion cells by differential voltage analysis* [119] beschrieben. Sie stellt eine Erweiterung bereits aus der Literatur bekannter Verfahren zur Auswertung von Zellspannungskurven und deren Ableitungen bezüglich des Ladungsdurchsatzes dar [120–122]. Neben einer Variation der Verluste für aktives

Lithium und nutzbares Aktivmaterial wird ein weiterer Parameter  $\sigma$  eingeführt, welcher ein Maß für die Inhomogenität in der Zelle ist. Ziel ist es, mittels einer Verteilungsfunktion für relative Lithiumverluste inhomogene Alterung in Lithium-Ionen-Zellen zu beschreiben.

### 3.3.1 Definition der Verluste

Die Definition eines Verlustes setzt zunächst voraus, dass ein entsprechender Zell-Referenzzustand (mit \* markiert) definiert ist. Dafür ist es nötig, aus Zellmessungen einer ungealterten Zelle das initiale Halbzellen-Balancing und die elektrodenspezifischen Referenzkapazitäten  $C_{\text{cat,max}}^*$  und  $C_{\text{an,max}}^*$  zu bestimmen. Dies kann beispielsweise iterativ mit dem Optimierungsalgorithmus aus Abschnitt 3.3.3 durchgeführt werden, mit Startwerten aus Literatur [56, 63] oder experimentell ermittelten Werten aus Drei-Elektroden-Zellen wie in Abb. 4.2. Zudem müssen die flächenspezifischen Elektrodenkapazitäten  $C_{\text{cat,max}}$  und  $C_{\text{an,max}}$  bekannt sein. Sind diese verfügbar, werden relativ zum Referenzzustand die jeweiligen Verluste von zykliebarem Lithium ( $LL$ ) sowie die Verluste der Elektrodenkapazitäten  $AML_{\text{cat}}$  und  $AML_{\text{an}}$  nach Gl. (3.2)-Gl. (3.4) definiert. Zunächst berechnet man die Stoffmenge an freiem, zykliebarem Lithium  $N_{\text{Li}}$ , welche sich aus der Summe von interkaliertem Lithium in der Anode sowie der Kathode ergibt:

$$N_{\text{Li}} = C_{\text{an,max}} \cdot \xi_{\text{an}}^{\text{SOC}} \cdot A_{\text{cell}} + C_{\text{cat,max}} \cdot \xi_{\text{cat}}^{\text{SOC}} \cdot A_{\text{cell}} \quad (3.1)$$

mit der flächenspezifischen Elektrodenkapazität  $C_{\text{el,max}}$  nach Gl. (2.16), dem Lithierungsgrad an einem bekannten Ladezustand  $\xi_{\text{el}}^{\text{SOC}}$  und der Gesamtelektrodenfläche  $A_{\text{cell}}$ . Damit ergeben sich die Verluste:

$$LL = \frac{N_{\text{Li}}^* - N_{\text{Li}}}{N_{\text{Li}}^*} \quad (3.2)$$

$$AML_{\text{cat}} = \frac{C_{\text{cat,max}}^* - C_{\text{cat,max}}}{C_{\text{cat,max}}^*} \quad (3.3)$$

$$AML_{an} = \frac{C_{an,max}^* - C_{an,max}}{C_{an,max}^*} \quad (3.4)$$

### Beispiel 3: Anpassung des Halbzellen-Balancings durch aufgetretene Degradation

Unterschiedliche Zellzustände, sowohl ungealterte als auch gealterte, lassen sich über die Funktion *getFastBalancing* erzeugen und verarbeiten. Als Bezugspunkt für die relativen Verluste wird der Referenzdatensatz gewählt, welcher in Beispiel 1 für Zelltyp B geladen wurde. Ein Diagramm zur Visualisierung des Outputs ist in Abb. B3 zu sehen.

```

1 %% Ungealterte Zelle:
2 LL=0; % relativer Verlust zyklisierbares Lithium in [0, 1]
3 AML_cat=0; % relativer Verlust nutzbare Kathodenkapa in [0,
4     1]
5 AML_an=0; % relativer Verlust nutzbare Anodenkapa in [0, 1]
6 U_min=2.5; % Untere Vollzellenspannungsgrenze in V
7 U_max=4.2; % Obere Vollzellenspannungsgrenze in V
8
9 %%Elektroden-Balancing
10 [xi_1, capa_1, SOC_1, U_OCV_1]=ECHM.lion.getFastBalancing(LL
11     , ...
12     AML_an, AML_cat, U_min, U_max);
13
14 %% Gealterte Zelle:
15 LL=0.12; % relativer Verlust zyklisierbares Lithium in [0,
16     1]
17 AML_cat=0.20; % relativer Verlust nutzbare Kathodenkapa in
18     [0, 1]
19 AML_an=0.04; % relativer Verlust nutzbare Anodenkapa in [0,
20     1]
21 U_min=2.5; % Untere Vollzellenspannungsgrenze in V
22 U_max=4.2; % Obere Vollzellenspannungsgrenze in V
23
24 %%Elektroden-Balancing
25 [xi_2, capa_2, SOC_2, U_OCV_2]=ECHM.lion.getFastBalancing(LL
26     , ...
27     AML_an, AML_cat, U_min, U_max);
28
29 plot_example_3

```

### 3.3.2 Inhomogene Lithiumverteilung

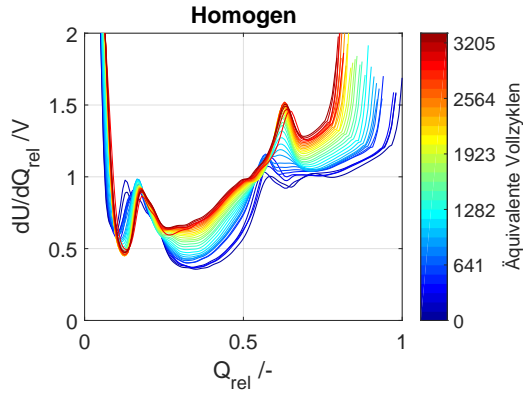
Zu erkennen ist eine inhomogene Alterung unter anderem am Abflachen der Gleichgewichtsspannungskurve und dem resultierenden Verlust von charakteristischen Minima und Maxima in der ersten Ableitung der Spannung nach dem Ladezustand. Als Funktion  $f$  über dem normierten relativen Ladezustand  $Q_{\text{rel}}$  gemäß Gl. (2.15) aufgetragen, wird diese Art der Darstellung auch als DVA-Kurve bezeichnet:

$$f_{\text{DVA}} : Q_{\text{rel}} \rightarrow \frac{dU}{dQ_{\text{rel}}} \quad (3.5)$$

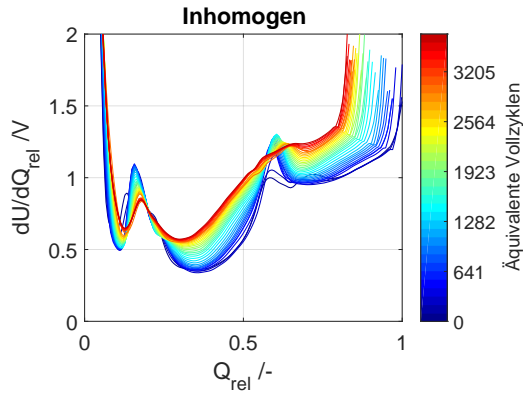
Abb. 3.1 zeigt dieses beobachtete Verhalten am Beispiel zweier unterschiedlich gealterten Zellen desselben Zelltyps [119]. In Abb. 3.1a ist die Entwicklung der DVA-Kurve für eine homogen alternde Zelle zu sehen. In diesem Fall war es tatsächlich so, dass zu Beginn der Messung (blau) die Zelle in inhomogenen Zustand bereitgestellt wurde.

In [119] wurde diskutiert, dass dieser Effekt mit dem Anodenüberhang und der Reihenfolge von Lagerungsschritten nach der Formierung und während der Anlieferung der Zelle zusammenhängt. In der Zyklierung gleicht sich diese Ungleichverteilung von Lithium in der Zelle jedoch aus und ein deutlich erkennbares, charakteristisches lokales Maximum („Peak“) bei  $Q_{\text{rel}} \approx 0.65$  wird geformt (rot).

Abb. 3.1b zeigt initial ein identisches Verhalten zu der Zelle aus Abb. 3.1a. Zunächst bildet sich auch ein Peak aus, allerdings zu niedrigeren Werten für  $Q_{\text{rel}} \approx 0.6$  verschoben (türkisgrün). Dies deutet auf eine niedrigere nutzbare Anodenkapazität hin. Mögliche Gründe könnten sein, dass Deckschichten, gebildet durch Lithium-Plating, diese Bereiche blockieren oder verstärkte Gasblasenbildung zur Austrocknung einzelner Bereiche beiträgt. Im weiteren Verlauf flacht der Peak stark ab, was für stark inhomogene Alterung innerhalb der Zelllagen spricht. Zur tiefergehenden qualitativen Auswertung von DVA-Kurven wird auf den späteren Abschnitt Abschnitt 3.5.2 oder [123] verwiesen. Um solche Kurven quantitativ auswerten zu können, muss neben einem geeig-



(a) DVA für Zelle Nr. 5 aus [119], welche mit Konstantströmen bei einem mittleren SOC von 75 % zyklert wurde.



(b) DVA für Zelle Nr. 9 aus [119], welche mit Konstantströmen bei einem mittleren SOC von 18 % zyklert wurde.

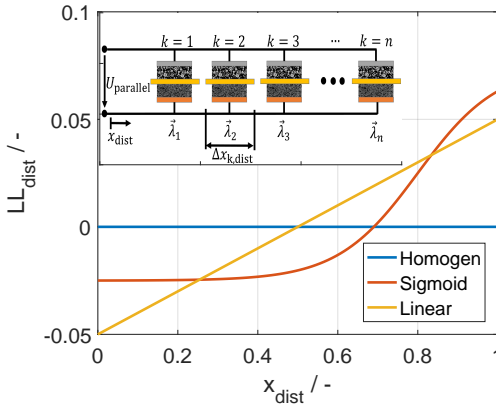
**Abbildung 3.1:** Ableitung der regelmäßig im RPT gemessenen Spannungsverläufe einer C10-Entladung.

neten Optimierungsalgorithmus aus Abschnitt 3.3.3 auch ein mathematischer Ausdruck zur Beschreibung solcher Inhomogenitäten gefunden werden.

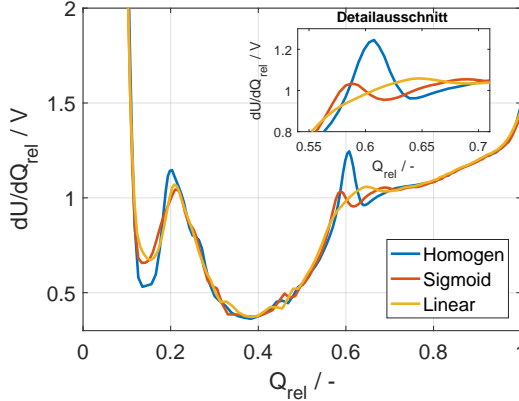
Das Abflachen der Kurven lässt sich durch Superpositionierung mehrerer SOC-OCV-Kurven mit unterschiedlichen Elektroden-Balancings und Lithiumverlusten beschreiben. Experimentell kann man dieses Verhalten durch Parallelschaltung von Experimentalzellen darstellen, wie es z.B. von Sieg et al. [124] durchgeführt wurde. Ein ähnliches Prinzip verwendeten Ando et al. [125] und Dubary et al. [126] zur Beschreibung von Mischkathoden und deren Degradation in der Vollzelle. Auch die Arbeiten von Lewerenz et al. [87, 90] befassten sich mit dem Abflachen der DVA-Extrema und wurden damit erklärt, dass durch Überlagerung unterschiedlicher Halbzellenspannungskurven die markante Stufe im Anodenpotential verschwimmt. Eine niedrige Peakhöhe ist nach [87] folglich ein Indiz für eine inhomogene Verteilung von Lithium innerhalb der Zelle. Zudem zeigten Lewerenz et al. [127], dass z.B. während einer zyklischen Alterung entstandene Inhomogenitäten in darauf folgenden kalendarischen Lagerungsphasen wieder abnehmen. Es handelt sich somit größtenteils um eine reversible Umverteilung zyklischer Lithiums. Aus diesem Grund wurde für den DVA-Algorithmus die Annahme getroffen, dass inhomogene Alterung in der Anode und Kathode vernachlässigbar ist gegenüber der inhomogenen Lithiumverteilung.

Abb. 3.2b zeigt Modellergebnisse für die unterschiedlich vorgegebenen Lithiumverteilungen in Abb. 3.2a. Diese sind über die analytischen Ausdrücke Gl. (3.6) - Gl. (3.8) definiert. Hierbei stellt die neu eingeführte Variable  $\sigma_{LL}$  ein Maß für die Inhomogenität der Lithiumverteilung in der Zelle dar. Die Größe  $x_{\text{dist}}$ ,  $x \in [0, 1]$  kann als eine Art dimensionslose Ortskoordinate betrachtet werden. Im homogenen Fall (blau) sind deutlich ausgeprägte Anodenpeaks zu erkennen. Geht man von einer linearen Verteilung mit einer Breite von  $\sigma_{LL} = 0.1$  aus, erhält man deutlich abgeflachte Peaks (gelb). Das Peak-Maximum wandert nach rechts, obwohl der Anodenanteil sich nicht verändert. Dies kann bei einer qualitativen DVA-Bewertung, bei der lediglich die Positionen der Extrema ausgewertet werden, unter Umständen zu Fehlinterpretationen bezüglich des Anodenverlustes führen. Eine modellbasierte Auswertemethode, welche dieses Phänomen beschreiben kann, ist folglich ei-

ner Extremwertanalyse vorzuziehen. Die rote Kurve zeigt einen Sonderfall mit angepasster Sigmoid-Funktion. Es gibt kleinere Bereiche mit hohen positiven Verlusten und größere Flächenanteile mit leicht negativen Lithiumverlusten. Dies ist z.B. der Fall, wenn eine Zelle bei höherem SOC gelagert wird und sich vom Rand ausgehend Lithium in den Überhang verschiebt, siehe auch Abb. 3.4 (oben). Im Modell erscheinen ein scharf ausgeprägter Peak links der BOL-Referenz und ein zweiter flacher Peak rechts davon. Dies ist exakt die gleiche Beobachtung, wie sie auch experimentell in [119] bzw. Abb. 3.1 gemacht wurde.



(a) Drei unterschiedliche Verteilungsfunktionen für relative Lithiumverluste: homogene Lithiumverteilung (blau), angepasste Sigmoidfunktion (rot) und einfache lineare Verteilung (gelb).



(b) Die resultierenden DVA-Kurven zeigen unterschiedliche Anodenpeak-Positionen aufgrund des verschobenen Halbzellen-Balancings, besitzen aber die gleiche Vollzellenkapazität sowie keinerlei Aktivmaterialverluste.

**Abbildung 3.2:** Modellergebnisse für inhomogene Lithiumverteilungen.

Im weiteren Verlauf werden aber ausschließlich lineare Verteilungen z.B. für Fitalgorithmen zur Modellparametrierung benutzt, siehe hierzu auch Ab-



schnitt 3.5.4. Dadurch wird die Anzahl an freien Fit-Parametern auf 3+1 beschränkt: Drei mittlere Verluste sowie eine Streubreite für die Lithiumverteilung. Die Verteilungen in Abb. 3.2 sind über die analytischen Ausdrücke in Gl. (3.6) - Gl. (3.8) definiert:

$$LL_{\text{Homogen}} = \text{const.} = 0 \quad (3.6)$$

$$LL_{\text{Linear}} = \sigma_{\text{LL}} \cdot (x_{\text{dist}} - 0.5) \quad (3.7)$$

mit  $\sigma_{\text{LL}} = 0.1$ .

$$LL_{\text{Sigmoid}} = \frac{\sigma_{\text{LL}}}{2} \tanh((x_{\text{dist}} - \omega) \cdot \theta) + 0.25 \sigma_{\text{LL}} \quad (3.8)$$

mit  $\sigma_{\text{text}} = 0.1$  und den Formfaktoren  $\omega = 0.8$  und  $\theta = 5$ .

Um die resultierenden SOC-OCV-Kurven bzw. deren Ableitung nach  $Q_{\text{rel}}$  der inhomogenen Verteilungen zu erhalten, werden diese zunächst in  $n$  Elemente mit Index  $k \in [1, 2, \dots, n]$  diskretisiert. Jedes Element stellt eine Elementarzelle dar mit der Elektrodenfläche  $A_k$ . Entsprechend besitzt auch jede Zelle ein eigenes Halbzellen-Balancing mit dem zum Referenzzustand relativen Verlusten  $\vec{\lambda}_k = (LL_k, AML_{\text{cat},k}, AML_{\text{an},k})^\top$ . Die Summe der Flächen aller Elementarzellen mit ihrem flächenbezogenen Anteil  $\Delta x_{k,\text{dist}}$  muss der Gesamtelektrodenfläche entsprechen:

$$\Delta x_{k,\text{dist}} = x_{k+\frac{1}{2},\text{dist}} - x_{k-\frac{1}{2},\text{dist}} \quad (3.9)$$

$$A_k = \Delta x_{k,\text{dist}} \cdot A_{\text{cell}} \quad (3.10)$$

$$A_{\text{cell}} = \sum_{k=1}^n A_k \quad (3.11)$$

Da alle Elementarzellen quasi in einer Parallelschaltung vorliegen, ist die Verschiebung der Gesamtladung  $dQ$  in der Zelle bei einer Spannungsänderung

$dU$  gleich der Summe aller  $dQ_k$  der Elementarzellen und kann als Funktion der Spannung  $f_k(U)$  formuliert werden:

$$f_k : U \rightarrow \frac{dQ_k}{dU} \quad (3.12)$$

$$f(U) = \sum_{k=1}^n f_k(U) \quad (3.13)$$

Man erhält die resultierende Spannungs-Ladungskurve  $F : U \rightarrow Q$  der  $\lambda$ -Verteilung durch anschließende Integration:

$$F(U) = \int_{U_{\min}}^U f(u) du \quad (3.14)$$

Die SOC-OCV-Kurve ist dann die entsprechende Umkehrfunktion  $F^{-1} : Q \rightarrow U$  unter der Annahme, dass  $F$  bijektiv ist. Es gibt also genau ein Wertepaar, das einem Wert  $Q$  einen Spannungswert  $U$  zuordnet und umgekehrt.

#### Beispiel 4: Erstellung inhomogener Verteilungen und deren DVA-Kurven

Zur Erstellung von quasi-stationären SOC-OCV-Kurven einer inhomogenen Zelle wird mit dem INHOM-Objekt die nötige Funktionalität bereitgestellt:

```

1 %% Beispiel 4
2 ECHM=APE.APE_MAIN('cellName', 'Zelltyp_B'); %Modellobjekt
3 INHOM=APE.INHOMOGENIC(); %Objekt fuer inhomogene Operationen
4 n=100; %Aufloesung der Verteilung
5 Umin=2.5; %Spannungsgrenze unten
6 Umax=4.2; %Spannungsgrenze oben
7 Uini=3.7; %Referenz-Spannung zur Berechnung der initalen GGW
  -Konzentrationen
8 Area_class=ones(n,1); %Flaechentanteile
9 x=linspace(0, 1, n)'; %dimensionslose Koordinate
10
11 %% homogen
12 sig=0.0;

```

```

13 LL1=linShape(x, sig);
14 AML_p=0*ones(size(x));
15 AML_n=0*ones(size(x));
16 [dUdQ1, Q1, U_OCV1, capa_BOL1, ddUddQ1, Qint1]=INHOM.
    getFastDVA2(Area_class, 0*AML_p, 0*AML_n, LL1, Umin,
    Umax, Uini, ECHM);
17 %% S-Shape
18 sig=0.1;
19 theta=5;
20 omega=0.8;
21 yoff=sig*0.25;
22 capa_norm=capa_BOL1;
23 LL2=sShape(x, sig, theta, omega, yoff);
24 [dUdQ2, Q2, U_OCV2, capa_BOL2, ddUddQ2, Qint2]=INHOM.
    getFastDVA2(Area_class, 0*AML_p, 0*AML_n, LL2, Umin,
    Umax, Uini, ECHM);
25 %% linear
26 sig=0.1;
27 LL3=linShape(x, sig);
28 [dUdQ3, Q3, U_OCV3, capa_BOL3, ddUddQ3, Qint3]=INHOM.
    getFastDVA2(Area_class, 0*AML_p, 0*AML_n, LL3, Umin,
    Umax, Uini, ECHM);
29
30 plot_example_4
31
32 %% Formfunktionen
33 function y=linShape(x, sig)
34 y=sig*(x-0.5);
35 end
36
37 function y=sShape(x, sig, theta, omega, yoff)
38 y=sig*0.5*(tanh((x-omega).*theta))+yoff;
39 end

```

Die zugehörigen Plots zum Beispiel sind dem Anhang B Abb. B4 zu entnehmen.

### 3.3.3 Pattern-Search Algorithmus

Das Anfitzen der differentiellen Spannungskurven z.B. mit dem in MATLAB verfügbaren Optimierungsalgorithmus *lsqnonlin* gestaltete sich in der frühen Phase der Methodenentwicklung als schwierig. Eines der aufgetretenen Probleme war, dass der Algorithmus in einem lokalen Minimum endete. Vor allem bei stark inhomogenen Zellen mit flachen DVA-Kurven war dies der Fall. In diesem Zuge wurde ein speziell für dieses Problem angepasster Optimierungsalgorithmus in MATLAB entwickelt, welcher nach dem Pattern-Search-Prinzip

unterschiedlichste Verlustkombinationen abtestet und so mit feiner werdendem Suchradius im Idealfall ein globales Minimum findet. Wen et al. [128] beschreiben in ihrer Arbeit die Grundlagen der Pattern-Search-Optimierung, welche ansatzweise auf das vorliegende Optimierungsproblem übertragen wurden. Für weitere Details zur Umsetzung wird auf die zugehörige Veröffentlichung [119] verwiesen. Der Pseudo-Code in Tabelle 3.1 fasst kompakt den prinzipiellen Ablauf des DVA-Fittings zusammen. Genau genommen ist es auch kein reiner DVA-Algorithmus, da für das jeweilige Residuum von Messung und Halbzellmodell neben der DVA-Abweichung auch die Abweichung der SOC-Spannungskurve und die Abweichung der ICA-Kurve (*incremental capacity analysis*) gewichtet wird [119].

### 3.4 0D-Anodenüberhangmodell

In Abschnitt 2.5.1 wurde der Anodenüberhang-Effekt und dessen Einfluss auf die Lebensdauerprognose erläutert. Im Rahmen dieser Arbeit entstand ein 0D-Überhangmodell, welches die Beschreibung der reversiblen Lithiumverluste erlaubt. Das Modell und erste Ergebnisse wurden in [129] veröffentlicht. Mögliche Anwendungen eines solchen Modells sind in den Erfindungsmeldungen [130–132] vermerkt. Die Vorgehensweise bei der Modellerstellung und Ergebnisse werden in diesem Abschnitt zum besseren Verständnis zusammengefasst, für weitergehende Informationen wird auf [129] verwiesen. Das Modell wird zur Bereinigung um reversible Lithiumverluste von kalendarischen und zyklischen Alterungsmessdaten herangezogen. Ein einfacher Ansatz zur Modellierung der reversiblen Kapazität in der Literatur ist z.B. die Vorgehensweise von Lewerenz et al. [87, 90]. Zur Abschätzung des relativen Kapazitätsunterschiedes  $\Delta C_{\text{rel}}$  zwischen zwei Lagerphasen, Phase 1 und 2, mit unterschiedlichen Ladezuständen  $SOC_{\text{Phase 1}}$  und  $SOC_{\text{Phase 2}}$  wird Gl. (3.15) angegeben [87, 90]:

$$\Delta C_{\text{rel}} = (SOC_{\text{Phase 1}} - SOC_{\text{Phase 2}}) \cdot \left( \frac{A_{\text{an}}}{A_{\text{cat}}} - 1 \right) \cdot 100 \% \quad (3.15)$$

**Tabelle 3.1:** Pseudo-Code für das Pattern-Search Optimierungsmodul [119].

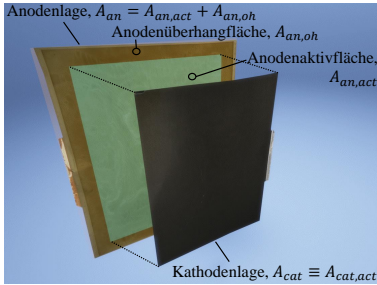
<b>Funktion: Pattern-Search Optimierung</b>	
<b>Eingang:</b>	Halbzellenmodell, Messdaten C/10-Entladung
<b>Ausgang:</b>	$LL, AML_{\text{cat}}, AML_{\text{an}}, \sigma_{LL}$
<b>Ablauf:</b>	
<i>Loop 1</i>	
for	
i=1:n <sub>iter</sub>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variation <math>AML_{\text{an}}</math></li> <li>• Wähle Fit mit geringstem Residuum</li> <li>• Halbzellen-Balancing Update</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variation <math>LL</math></li> <li>• Wähle Fit mit geringstem Residuum</li> <li>• Halbzellen-Balancing Update</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variation <math>AML_{\text{cat}}</math></li> <li>• Wähle Fit mit geringstem Residuum</li> <li>• Halbzellen-Balancing Update</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variation <math>\sigma_{LL}</math></li> <li>• Wähle Fit mit geringstem Residuum</li> <li>• Halbzellen-Balancing Update</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variation <math>LL, AML_{\text{cat}}, AML_{\text{an}}</math></li> <li>• Wähle Fit mit geringstem Residuum</li> <li>• Halbzellen-Balancing Update</li> </ul>
end	
<i>Loop 2</i>	
for	
i=1:n <sub>iter</sub>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variation <math>\sigma_{LL}</math></li> <li>• Wähle Fit mit geringstem Residuum</li> <li>• Halbzellen-Balancing Update</li> </ul>
end	

mit den jeweiligen Elektrodenflächen der Anode  $A_{\text{an}}$  und  $A_{\text{cat}}$ , wobei im Falle eines Überhangs gilt  $A_{\text{an}} > A_{\text{cat}}$ .

Damit lassen sich schnell Aussagen zu reversiblen Kapazitätseffekten treffen und es können Messergebnisse interpretiert werden. Allerdings wird die zeitliche Komponente des Effekts nicht berücksichtigt. Je nach Position und Größe der teils unsymmetrischen Überhangbereiche innerhalb einer Zelle, erstrecken sich diese Ausgleichsprozesse über einen Zeitbereich von einigen Stunden bis hin zu mehreren Wochen [91]. Nimmt man lineare irreversible Kapazitätsverläufe an, so kann man reversible Anteile nach einer weiteren Arbeit von Lewerenz et al. [90, 127] auch mit Hilfe der sogenannten *slope method* quantifizieren. Eine weitere Option, vorgestellt in [127], ist die *relaxation method* bei der z.B. im Anschluss einer zyklischen Alterung die Zelle bei definiertem SOC über einen Zeitraum von mehreren Wochen ausrelaxiert wird. Aus den gemessenen Kapazitätsdifferenzen lassen sich nach Korrektur von kalendarischen Anteilen während der Relaxation die reversiblen und irreversiblen Alterungsanteile der vorangegangenen Zyklierung aus den Messdaten ableiten.

Hüfner et al. [89] beschrieben die reversiblen Kapazitätsanteile mit Hilfe von Ersatzschaltbildmodellen und untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Lithium-Migrationsprozesse mit eigens dafür entwickelten Messprotokollen. Mit diesem Ansatz ist es nun möglich, das zeitliche Verhalten der reversiblen Überhangeffekte nachzubilden sowie Einflüsse der Zellgeometrie zu berücksichtigen. Da die Triebkraft für den Ausgleich der Lithiumkonzentrationen zwischen Überhang und Aktivbereich die Differenz der Anodenpotentiale [87, 89] bzw. des elektrochemischen Potentials ist, wird das nichtlineare Verhalten dieser Ausgleichsprozesse im Modell mit abgedeckt. So ergeben sich auch die entsprechend langen Ausgleichszeiten des Überhangs bei Lagerung auf einem Anodenpotentialplateau und die dadurch länger bestehenden Inhomogenitäten der Lithiumverteilung in der Elektrodenlage.

Das eigens für diese Arbeit entwickelte 0D-Anodenüberhangmodell stellt im Wesentlichen eine Weiterentwicklung von den zuvor genannten Literatur-



**Abbildung 3.3:** Darstellung des Überhangs. Der Anodenüberhang (gelb) ist hier aus Darstellungsgründen im Vergleich zur Aktivfläche (grün) überproportional groß abgebildet.

ansätzen dar. Es verbindet die zeitlich aufgelöste Beschreibung der lateralen Lithium-Migrationsprozesse sowie in vereinfachter Weise die Einflüsse unterschiedlicher Zellgeometrien aus [89] mit den Ansätzen von [90, 127] zur Auftrennung von reversiblen und irreversiblen Lithiumverlustanteilen in Alterungsmessungen, für welchen Zweck es letzten Endes auch gedacht ist. Unterschiedlich ist jedoch die Herangehensweise bei der Herleitung der beschreibenden mathematischen Gleichungen. Es werden über Massenbilanzen für Aktiv- und Überhangbereich, wie in Abb. 3.3 zu sehen, laufend die Lithiumgehalte für den Aktivbereich berechnet. Hierfür ergeben sich zu jedem Zeitpunkt neue Halbzellen-Balancings für den Aktivbereich, aus welchen dann wiederum die theoretisch entnehmbare, intrinsische Kapazität für den Aktivbereich nach Gl. (2.17) bestimmt werden kann. Die lateralen Lithium-Transportprozesse in der Anodenlage sind in Abb. 3.4 bildlich dargestellt. Neben den Kapazitäten ist dieses 0D-Modell somit in der Lage, überhangabhängige Änderungen in der SOC-OCV-Kurve theoretisch zu beschreiben. Anwendung kann dieses Modell z.B. in Fahrzeugen zur verbesserten Ladezustandsbestimmung finden [130]. Dem Modell liegen folgende Annahmen zugrunde:

1. Die Lithiumgehalte und Speicherkapazitäten der Aktivmassen sind für den betrachteten Zelltyp bei einem Referenzzustand, welcher sich im spannungsrelaxierten Gleichgewichtszustand befindet, bekannt. Alle Verluste oder Kapazitätsgewinne werden relativ zu diesem Referenzzustand formuliert.

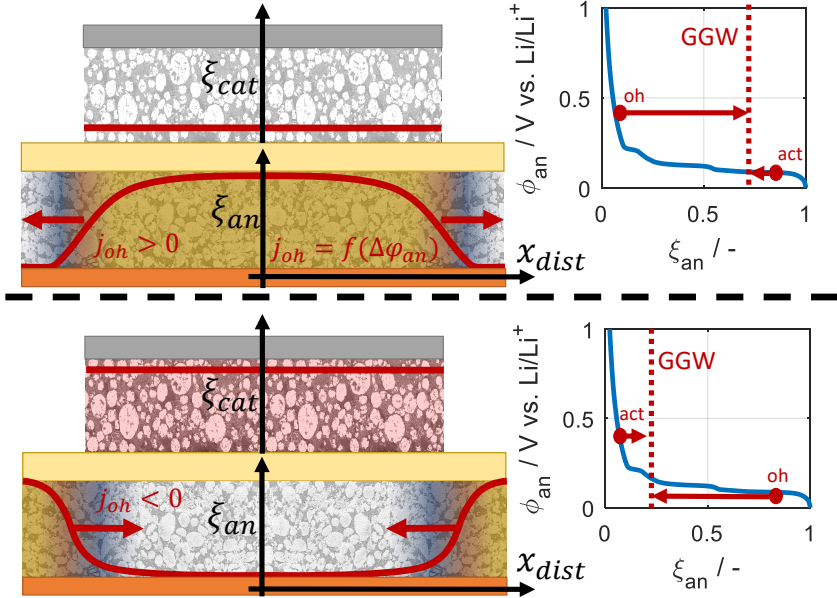
2. Aktivflächenbereiche und Überhangbereiche werden separat bilanziert und in einem 0D-Punktmodell vereinfacht abgebildet.
3. Die Geschwindigkeit der Ausgleichsprozesse zwischen Überhang- und Aktivregion der Zelle sind proportional zur Differenz der mittleren Anodenpotentiale im jeweiligen Bereich.
4. Einflüsse der Geometrie, Konzentrationsgradienten, der Zellchemie und Temperatur werden vereinfachend im Proportionalitätsfaktor zusammengefasst und berücksichtigt.

### 3.4.1 Formulierung der Gleichungen des Anodenüberhangmodells

Im 0D-Anodenüberhangmodell wird prinzipiell zwischen drei miteinander wechselwirkenden Bereichen unterschieden, für welche jeweils separat Massenbilanzen Gl. (3.19) - Gl. (3.21) für das dort interkalierte Lithium aufgestellt werden. Betrachtet wird allgemein die als vollständig aktiv betrachtete Kathode mit der Konzentration an interkaliertem Lithium im Feststoff  $c_{\text{cat,act}}$ . Hinzu kommt der als unmittelbar aktiv betrachtete Anodenbereich mit der Konzentration an Lithium  $c_{\text{an,act}}$  sowie der als Überhang bezeichnete, auf anwendungsüblichen Zeitskalen als inaktiv betrachtete Anodenbereich mit der Konzentration an Lithium  $c_{\text{an,oh}}$ . Für Fahrzeuganwendungen relevante Stromraten sind, je nach Batterietyp und Größe, Ströme zwischen 2C und 0.2C. Demnach ist in einer Annahme nach Lewerenz et al. [133] während einer 1C-Entladung der Anodenüberhang als quasi komplett inaktiv zu betrachten, wohingegen mit niedrig werdender Stromrate auch mehr Zeit für einen lateralen Konzentrationsausgleich in Richtung der Aktivfläche vorhanden ist und die entnehmbare Ladungsmenge entsprechend größer wird. Um der relativ großen Bandbreite an charakteristischen Entladeströmen und Zeiträumen Rechnung zu tragen, wird in Gl. (3.32) - Gl. (3.33) ein Überhangnutzungsgrad definiert



[129], welcher auf den betrachteten Zelltyp und Anwendungsfall angepasst werden kann.



**Abbildung 3.4:** Darstellung der lateralen Lithium-Ausgleichsprozesse in der Anode für die beiden Fälle der Befüllung (oben) und Entleerung (unten) des Anodenüberhangs. Liegt das Gleichgewicht (GGW) wie im oberen Bild auf einem Plateau, sind Ausgleichsprozesse langsamer und Inhomogenitäten wahrscheinlicher.

### Stoffmengenbilanzen für Aktiv- und Überhangbereich

Die Änderung der Stoffmenge  $N_{an,oh}$  im Überhang mit der Zeit  $t$  kann nach [129] als Produkt eines flächenspezifischen Teilchenstroms  $j_{oh}$  in  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  und der senkrecht dazu stehenden Elektrodenquerschnittsfläche  $A_b$  ausgedrückt werden:

$$\frac{dN_{an,oh}}{dt} = j_{oh} \cdot A_b \quad (3.16)$$

Wandert Lithium verstärkt in den Überhang, ist  $j_{oh} > 0$ ; wie in Abb. 3.4 (oben) dargestellt. Wird der Überhang entleert, verhält es sich entsprechend umgekehrt.

$$A_b = d_{an} \cdot b \quad (3.17)$$

mit der Elektrodendicke  $d_{an}$  der Anode und der Grenzlänge  $b$  zwischen Überhang und Aktivbereich. Die Teilchenstromdichte ist nach [87, 89] eine Funktion der Potentialdifferenz. Es wird vereinfachend in [129] angenommen, dass  $j_{oh}$  proportional zum Term  $(\phi_{an,oh} - \phi_{an,act})$  ist, mit einem temperaturabhängigen Proportionalitätsfaktor  $k_{oh}(T)$  und umgekehrt proportionalem Zusammenhang mit einer charakteristischen Weglänge  $l_{char}$ :

$$j_{oh} \approx \frac{k_{oh}(T)}{l_{char}} (\phi_{an,oh} - \phi_{an,act}) \quad (3.18)$$

Durch Erweiterung von Gl. (3.16) mit dem Kehrwert des Aktivmaterialvolumens  $(\varepsilon_{s,an} V_{oh})^{-1}$  und einsetzen von Gl. (3.17) sowie Gl. (3.18) ergeben sich die Stoffmengenbilanzen der einzelnen Bereiche [129]:

$$\frac{dc_{an,oh}}{dt} = \frac{k_{oh} \cdot b}{\varepsilon_{s,an} \cdot l_{char} \cdot A_{oh}^{eff}} \cdot (\phi_{an}(c_{an,oh}) - \phi_{an}(c_{an,act})) \quad (3.19)$$

mit dem Feststoffvolumenanteil  $\varepsilon_s$

$$\frac{dc_{an,act}}{dt} = -\frac{dc_{an,oh}}{dt} \cdot \frac{V_{oh}}{V_{act}} + \frac{j_{an}}{d_{an}} \quad (3.20)$$

$$\frac{dc_{cat,act}}{dt} = -\frac{j_{cat}}{d_{cat}} \quad (3.21)$$

mit dem Gesamtelektrodenvolumen des Überhangs  $V_{oh}$  und des Aktivbereichs  $V_{act}$ .

$$V_{oh} = d_{an} \cdot A_{oh}^{eff} \quad (3.22)$$

$$V_{act} = d_{an} \cdot A_{act}^{eff} \quad (3.23)$$

Ein unmittelbarer Austausch von Lithium zwischen den Elektroden durch ein von außen aufgeprägtes Lastprofil findet lediglich zwischen den Aktivbereichen statt. Dies wird in den Bilanzen Gl. (3.21) und Gl. (3.20) mit dem entsprechenden Quellterm  $j_{\text{el}}$  berücksichtigt:

$$j_{\text{el}} = \frac{I_{\text{cell}}}{F \cdot A_{\text{act}} \cdot \varepsilon_{\text{s,el}}} \quad (3.24)$$

Sind für die einzelnen Bereiche die dort vorherrschenden Lithiumgehalte bekannt, kann die Menge des gesamt verfügbaren Lithiums  $N_{\text{tot}}$  in der Zelle berechnet werden:

$$N_{\text{tot}} = N_{\text{an,oh}} + N_{\text{an,act}} + N_{\text{cat,act}} \quad (3.25)$$

mit

$$N_{\text{an,oh}} = c_{\text{an,oh}} \cdot \varepsilon_{\text{s,an}} \cdot A_{\text{oh}} \cdot d_{\text{an}} \quad (3.26)$$

$$N_{\text{an,act}} = c_{\text{an,act}} \cdot \varepsilon_{\text{s,an}} \cdot A_{\text{act}} \cdot d_{\text{an}} \quad (3.27)$$

$$N_{\text{cat,act}} = c_{\text{cat,act}} \cdot \varepsilon_{\text{s,cat}} \cdot A_{\text{act}} \cdot d_{\text{cat}} \quad (3.28)$$

$A_{\text{oh}}$  ist hierbei die geometrische bestimmbare Überhangfläche der Anode ohne eine gegenüberliegende Kathode, die Aktivfläche  $A_{\text{act}}$  entspricht der Kathodenfläche:

$$A_{\text{an}} = A_{\text{oh}} + A_{\text{act}} \quad (3.29)$$

$$A_{\text{cat}} = A_{\text{act}} \quad (3.30)$$

In Gl. (3.32)-Gl. (3.37) wird die Definition von effektiven Flächen unter Einbezug eines Flächennutzungsgrades erläutert, was eine empirische Korrektur zur besseren Beschreibung realer Fälle darstellt. Um die Kompatibilität mit dem in Abschnitt 3.5 vorgestellten 0D-Alterungsmodell und den dafür verwendeten

Funktionen zum Anpassen des Elektroden-Balancings zu gewährleisten, wird ein reversibler Lithiumverlust  $LL_{\text{oh,rev}}$  bezogen auf den Aktivbereich relativ zu einem fest definierten und bekannten Referenzzustand bei BOL (\*) eingeführt:

$$LL_{\text{oh,rev}} = \frac{\sum N_{\text{act}}^* - \sum N_{\text{act}}}{\sum N_{\text{act}}^*} = \frac{(N_{\text{tot}}^* - N_{\text{an,oh}}^*) - (N_{\text{tot}} - N_{\text{an,oh}})}{(N_{\text{tot}}^* - N_{\text{an,oh}}^*)} \quad (3.31)$$

Für den Referenzzustand wird angenommen, dass die Zelle vollständig relaxiert und im Gleichgewichtszustand ist. Dies kann näherungsweise sichergestellt werden, indem man die Zelle beim entsprechenden Referenz-SOC für etwa zwei Wochen lagert. Am schnellsten laufen die Ausgleichsprozesse bei hohen Potentialgradienten in der Anode ab, entsprechend dem Fall in Abb. 3.4, unten. Bei Graphit-Anoden ist deshalb ein Lager-SOC von 0% von Vorteil. Über eine anschließende Befundung mit Bau von Experimentalzellen kann dann das Balancing der Elektroden bestimmt werden. Sollte eine Zellöffnung z.B. aufgrund von bestehenden Geheimhaltungsvereinbarungen mit dem Zellhersteller nicht erlaubt sein, kann das Elektroden-Balancing für den Referenzzustand näherungsweise über eine Quasi-OCV-Messung z.B. mit C/10 oder C/24 und anschließendem Halbzellenfitting erfolgen. Allerdings ist zu beachten, dass sich während der Quasi-OCV-Vermessung der Lithiierungsgrad im Überhang bereits ändert und deshalb das Ergebnis für den angestrebten Referenz-Balancingzustand verfälscht wird. Relative Vergleiche für reversible oder irreversible Verluste sind durch die Wahl eines einheitlichen Referenz-Zellzustandes mit einheitlich definierten Messbedingungen dennoch ohne Probleme möglich, solange alle relativen Verluste auf den selben Referenzzustand bezogen sind.

### Überhang-Nutzungsgrad und Geometriekorrektur

Da eine Vermessung der Überhang-Kapazität und eine anschließende Parametrierung des Modells anhand von großformatigen Pouchzellen zwar grundsätzlich möglich ist, jedoch wertvolle Messressourcen über den Zeitraum mehrerer Wochen belegt, wurde ein Verfahren zur Parametrierung auf Experimentalzelle-

bene entwickelt und getestet [129]. Zur Übertragung der Parameter von kleinen runden Experimentalzellen mit wenigen mAh Kapazität auf rechteckige Pouchzellen mit Kapazitäten im zweistelligen Ah-Bereich müssen die experimentell ermittelten Zeitkonstanten  $k$  jedoch entsprechend auf die geänderte Geometrie für das 0D-Modell skaliert werden. Außerdem können die effektiven Überhang- bzw. Aktivflächenbereiche von den theoretischen Flächen, welche man aus den Abmessungen der Elektrodenlagen erhält, abweichen. Mögliche Gründe sind neben Ungenauigkeiten im Stapel- oder Wickelprozess der Zellen auch inhomogene Stromverteilungen in der Überhangregion. Generell kann man sagen, dass der effektive Überhang in der Praxis kleiner, höchstens gleich dem theoretischen Überhang ist. In Gleichungen verfasst, leitet sich daraus der Überhang-Nutzungsgrad  $\eta_{oh}$  ab:

$$c_{s,max,an} \cdot \varepsilon_{s,an}^{eff} \cdot A_{oh}^{eff} = c_{s,max,an} \cdot \varepsilon_{s,an} \cdot A_{oh} \cdot \eta_{oh} \quad (3.32)$$

$$c_{s,max,an} \cdot \varepsilon_{s,an}^{eff} \cdot A_{act,an}^{eff} = c_{s,max,an} \cdot \varepsilon_{s,an} \cdot (A_{act,an} + A_{oh} \cdot (1 - \eta_{oh})) \quad (3.33)$$

mit

$$0 \leq \eta_{oh} \leq 1 \quad (3.34)$$

Als zusätzliche Randbedingung wird für die Modellgleichungen noch angenommen, dass die effektive Aktivfläche rechnerisch trotzdem dieselbe für Anode und Kathode ist. Dies hat den Vorteil, dass der Code etwas übersichtlicher gehalten wird, da die effektiven Elektrodenflächen identisch sind und sich deshalb durch einen einzigen Parameter ersetzen lassen. Jedoch muss sich im Modell z.B. der effektive Volumenanteil der Anode ändern. Dies ist der Massenerhaltung geschuldet. Das Resultat ist folglich eine kapazitätsäquivalente, ideale Anode mit kleinerem Überhang der Fläche  $A_{oh}^{eff}$ , dafür höherem Aktivmassenanteil  $\varepsilon_{s,an}^{eff}$  bei gleichbleibender aktiver Zellfläche  $A_{act}$ :

$$A_{\text{act,an}}^{\text{eff}} = A_{\text{act,cat}} = A_{\text{act}} \quad (3.35)$$

Durch entsprechendes Umformen von Gl. (3.32) und Gl. (3.33) unter Verwendung von Gl. (3.35) ergeben sich folgende effektive Werte für das Modell:

$$\varepsilon_{\text{s,an}}^{\text{eff}} = \varepsilon_{\text{s,an}} (1 - \eta_{\text{oh}}) \cdot \frac{A_{\text{oh}}}{A_{\text{act}}} \quad (3.36)$$

$$A_{\text{oh}}^{\text{eff}} = A_{\text{oh}} \cdot \eta_{\text{oh}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{s,an}}}{\varepsilon_{\text{s,an}}^{\text{eff}}} \quad (3.37)$$

### Hochskalierung auf Pouchzellen

Die in Gl. (3.19) - Gl. (3.21) aufgestellten Massenbilanzen gelten zunächst einmal nur für sehr simple Geometrien, wie z.B. einlagige, radial-symmetrische Experimentalzellen [129]. In Pouchzellen mit einigen Amperestunden an Kapazität und teils über 30 gestapelten Elektrodenlagen müssen auch Skalierungseffekte berücksichtigt werden. Zu diesen gehören zum Beispiel Stapelungenauigkeiten mit einem lateralen Versatz  $\sigma_p$  der Elektroden zueinander, wie in Abb. 3.5 dargestellt. Auch Unregelmäßigkeiten der Aktivmassen-Flächenbeladung, der Kalandrierung oder den Schneidprozesse der Lagen können theoretisch zu Variationen der Überhang-Kapazitäten führen. Designbedingt können selbstverständlich auch Überhänge in unterschiedlichen Längen realisiert werden. Dadurch gibt es nicht nur eine charakteristische Zeitkonstante für Befüllung und Entleerung des Überhangs, sondern vielmehr eine Verteilung. Diese setzt sich zusammen aus der Superposition von insgesamt  $P$  Überhangflächenanteilen und einer Aktivfläche nach Gl. (3.38). Die unterschiedlichen Überhangbereiche sind im weiteren Verlauf mit dem ganzzahligen Index  $p$ ,  $p \in [1, 2, \dots, P]$  gekennzeichnet [129].

$$\frac{dN_{\text{tot,oh}}}{dt} = \sum_{p=1}^P \frac{dc_{p,\text{oh}}}{dt} \cdot \varepsilon_{\text{s,an}} V_{p,\text{oh}} \quad (3.38)$$

$$\frac{dc_{\text{an,act}}}{dt} = -\frac{dN_{\text{tot,oh}}}{dt} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\text{s,an}} V_{\text{act}}} + \frac{j_{\text{cat}}}{d_{\text{cat}}} \quad (3.39)$$

Wie aus Gl. (3.39) ersichtlich ist, wird für den Aktivbereich der Elektroden nicht in unterschiedliche Bereiche unterschieden, um die Komplexität des Modells gering zu halten. Der Parameter  $\sigma_p$ , mit welchem Verteilungen der charakteristischen Länge  $l_{\text{char}}$  des Überhangs beschrieben werden können, fließt in Gl. (3.40) mit ein:

$$l_{p\pm,\text{char}} = l_{p,\text{char}} \pm \sigma_p \quad (3.40)$$

Für einen symmetrischen Stapelversatz  $\sigma_p$  ist die rechteckige Gesamtfläche  $A_p$  des kurzen Überhangs an der Lagenseite mit dem relativen Flächenanteil  $0 \leq \rho \leq 1$ , welcher das Verhältnis von zueinander versetzten zu mittig liegenden Lagen widerspiegelt, gegeben durch Gl. (3.41):

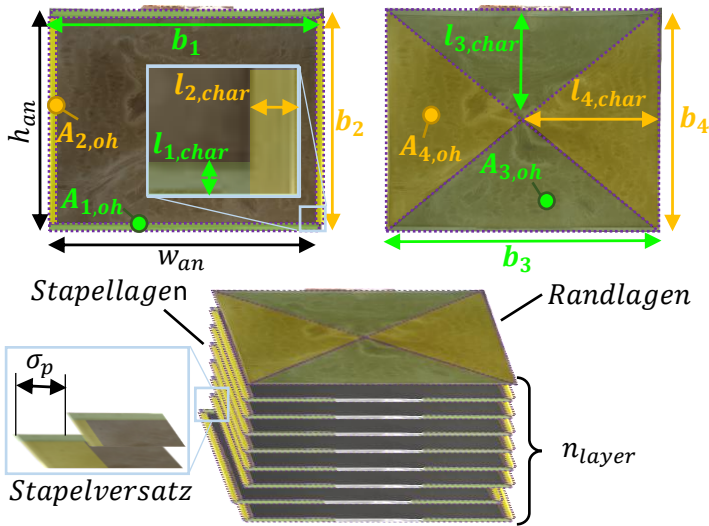
$$A_p = \rho \cdot b_p l_{p,\text{char}} + \frac{1-\rho}{2} \cdot l_{p-,\text{char}} b_p + \frac{1-\rho}{2} \cdot l_{p+,\text{char}} b_p \quad (3.41)$$

mit einem Rand der Länge  $b_p$ , zu entnehmen aus Abb. 3.5 oben links.

Für die Randlagen-Elemente, welche die komplette Fläche überspannen und auf beiden Stapelseiten vorliegen, wurden dreieckige Flächenelemente verwendet. Zusammengefasst ergibt sich für den jeweiligen farblich markierten Bereich mit identischen Zeitkonstanten entsprechend der Skizze aus Abb. 3.5 folgende Fläche:

$$\begin{aligned} A_p &= 2b_p l_{p,\text{char}} \\ &= 2 \cdot \quad \quad \quad 2 \cdot \quad \quad \quad \frac{1}{2} b_p l_{p,\text{char}} \\ &\quad \text{unten+oben} \quad \quad \text{rechts+links} \quad \quad \text{Dreiecksfläche} \end{aligned} \quad (3.42)$$

An dieser Stelle sei erwähnt, dass das Modell nicht darauf abzielt, lokal und hoch aufgelöst Anodenüberhangeffekte zu beschreiben, sondern auf makroskopischer Ebene resultierende Gesamtzellkapazitäten und Verschiebungen



**Abbildung 3.5:** Aufteilung des Überhangs in die einzelnen Flächenanteile mit Index  $p = 1, 2 \dots 4$ . Zusätzlich kann der Stapelversatz berücksichtigt werden, wodurch sich die Randüberhänge weiter aufteilen in Bereiche mit unterschiedlichen Flächen und charakteristischen Längen.

des Halbzellen-Balancings zu berechnen. Bei der Entwicklung des Modells gilt also der Grundsatz „So einfach wie möglich, nur so kompliziert wie nötig“. Deshalb wird auf eine komplexe Berechnung mit Ladungstransferreaktion und Diffusionsprozessen sowie der Vernetzung einer 2D oder 3D Geometrie ähnlich der Arbeit von [134] verzichtet. Durch relativ einfach gehaltene Modellansätze kann auch die Parametrierung stark vereinfacht und beschleunigt werden. Außerdem ermöglichen recheneffiziente Modelle im weiteren Verlauf die direkte Kopplung mit den Degradationsmodellen. Diese können dann in großem Umfang für statistische Simulationen wie in Abschnitt 5.3.3 genutzt werden. Sie eröffnen somit neue Chancen im Rahmen der digitalen Auslegung und Absicherung von Fahrzeugbatterien.



### Beispiel 5: Reversible Kapazität

Zunächst wird wieder das ECHM-Objekt im Workspace erstellt. Anschließend wird ein zeitliches SOC-Lagerungsprofil definiert, welches als Randbedingung für die transiente Überhangsimulation dient. Die reversiblen Lithium-Verluste und Gewinne relativ zum Referenzzustand werden mit der Routine *solveDiffAging* berechnet, welche eine Funktion des ECHM-Child-Objekts *fastAging* ist.

```

1 %% Beispiel 5
2 %Simulation Überhang
3 ECHM=APE.APE_MAIN('cellName', 'Zelltyp_B');
4 SOC_ref=0.7;
5 SOC_oh_ini=0.7;
6
7 bndCondMode=1; %SOC as Boundary
8 t_sim=[0, 1, 2, 3, 4, 5, 6,
9        7];
10 SOC_sim=[0.7, 0.05, 0.05, 1, 0.7, 0.7, 0.7,
11          0.7];
12 Q_As=zeros(size(t_sim));
13 dQdt=zeros(size(t_sim));
14 I=zeros(size(t_sim));
15 SOC=SOC_sim;
16 DOD=zeros(size(t_sim));
17 T_Cell=30*ones(size(t_sim));
18
19 %solver settings
20 ECHM.fastAging.smoothing=false;
21 ECHM.fastAging.maxSolution=1e3;
22 ECHM.fastAging.relTol=1e-3;
23 ECHM.fastAging.absTol=1e-8;
24
25 %simulation
26 aging1=ECHM.fastAging.solveDiffAging(t_sim, Q_As, dQdt, I,
27   SOC_ref, SOC_oh_ini, SOC, DOD, T_Cell, ...
28   ECHM, [], bndCondMode);

```

Die Ergebnisse sind im Anhang Abb. B5 zusammenfassend dargestellt.

## 3.5 0D-Halbzellenalterungsmodell

### 3.5.1 Verlustvektor und Betrachtung der Nichtlinearität

Die Grundidee eines Halbzellenalterungsmodells ist folgende: Man stellt für die einzelnen Verlustmechanismen  $LL$ ,  $AML_{an}$  und  $AML_{cat}$  (Abschnitt 2.5) jeweils eigene Modelle und Berechnungsvorschriften auf. Anhand der jeweiligen Verlustkombination wird im Anschluss mit Hilfe von Massenbilanzen für Lithium und der Aktivmaterialien eine neue SOC-OCV-Kurve gebildet. Zur Vereinfachung der Schreibweise für die Verluste wird im Folgenden eine Kombination aus  $LL$ ,  $AML_{an}$  und  $AML_{cat}$  in Vektorschreibweise mit  $\vec{\lambda}$  ausgedrückt:

$$\begin{aligned}\vec{\lambda} &= \begin{pmatrix} LL \\ AML_{cat} \\ AML_{an} \end{pmatrix} \\ &= LL \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + AML_{cat} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + AML_{an} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.43) \\ \vec{\lambda} &\in L, \quad L \subseteq \mathbb{R}^3\end{aligned}$$

Im Modell sind die Verluste als linear unabhängig voneinander zu betrachten, da sich prinzipiell jeder Alterungszustand eindeutig aus einer Linearkombination der relativen Alterungskomponenten in  $\vec{\lambda}$  darstellen lässt [135]. Die in der Realität möglichen Kombinationen an Alterungsverlusten sind beschränkt durch physikalische Grenzen und durch Definition eines möglichen Bereichs des *state of healths* (SOH), wodurch sich bei der Analyse von Messdaten der Suchraum auf eine Teilmenge  $L$  eingrenzen lässt. Für die Definition des SOHs kann Gl. (3.44) mit einer Nennkapazität  $C_{nom}$  verwendet werden:

$$SOH = \frac{C_{int}}{C_{nom}} = \frac{C_{nom} - \Delta C_{int}}{C_{nom}} \quad (3.44)$$

mit

$$\Delta C_{\text{int}} = C_{\text{nom}} - C_{\text{int}} \quad (3.45)$$

Wobei  $\Delta C_{\text{int}}$  den Kapazitätsverlust der Zelle angibt. Die Verwendung der Nennkapazität als Bezugsgröße entspricht der SOH-Definition z.B. nach Schwunk et al. [136]. Andere SOH-Definitionen wie in [137] können sich auf die initiale Kapazität  $C_{\text{int}}^{\text{BOL}}$  beziehen, welche für jede Zelle individuell bestimmt wird.

Dieser intrinsische Kapazitätsverlust  $\Delta C_{\text{int}}$  ist eine Funktion von  $\vec{\lambda}$ . Gl. (3.46) beschreibt eine Abbildung  $g$  des Verlustvektors  $\vec{\lambda}$  auf die skalare Größe  $\Delta C_{\text{int}}$ , wobei  $G$  die Menge an möglichen intrinsischen Kapazitätsverlusten repräsentiert:

$$g : \vec{\lambda} \rightarrow \Delta C_{\text{int}}, L \rightarrow G, G \in \mathbb{R} \quad (3.46)$$

### Nichtlinearität der Abbildung $g(\vec{\lambda})$

Es wird zunächst angenommen, dass die Abbildung  $g(\vec{\lambda})$  linear sei. Ein Beispiel: Eine Verdoppelung der Verluste würde demnach auch einer Verdoppelung des Kapazitätsverlustes entsprechen. Der Begriff der Linearität bezieht sich hier keinesfalls auf die Form von zeitlichen Verläufen, welche z.B. exponentielle oder wurzelförmige Verläufe annehmen können, sondern explizit auf den Zusammenhang zwischen Verlustkombination und daraus resultierender Gesamtzellkapazität. Es muss folglich gelten:

$$g(\vec{\lambda}_1 + \vec{\lambda}_2) = g(\vec{\lambda}_1) + g(\vec{\lambda}_2) \quad (3.47)$$

Um die Annahme zu überprüfen, wird für ein Beispielsystem des Zelltyps B mit frei gewählten Zahlenwerten Gl. (3.47) evaluiert:

$$\vec{\lambda}_1 = \begin{pmatrix} 0.10 \\ 0.05 \\ 0.03 \end{pmatrix}, \vec{\lambda}_2 = \begin{pmatrix} 0.02 \\ 0.15 \\ 0.01 \end{pmatrix}, \vec{\lambda}_1 + \vec{\lambda}_2 = \begin{pmatrix} 0.12 \\ 0.20 \\ 0.04 \end{pmatrix} \quad (3.48)$$

Die Evaluierung der Terme in Gl. (3.47) erfolgt über die Verschiebung der Halbzellenpotentiale mit einem Parametersatz von Zelltyp B und der Berechnung der resultierenden intrinsischen Kapazität, wie es z.B. auch für die Erstellung der noch folgenden Diagramme in Abb. 3.6 - Abb. 3.8 durchgeführt wurde. Nach einsetzen von Gl. (3.48) in Gl. (3.47) folgt

$$-3.89 \text{ Ah} = -5.84 \text{ Ah} \quad \checkmark \quad (3.49)$$

was einen Widerspruch darstellt. Daher ist  $g(\vec{\lambda})$  keine lineare Abbildung des Verlustvektors  $\vec{\lambda}$  auf den Kapazitätsverlust  $\Delta C_{\text{int}}$ .

### Ausnahmefälle für Variation LL

Im Laufe der Arbeit haben jedoch Simulationen gezeigt, dass es durchaus mögliche Kombinationen gibt, für welche  $g(\vec{\lambda})$  näherungsweise als linear betrachtet werden kann. Dies ist z.B. der Fall, wenn in gewissen Bereichen nur der Lithiumverlust variiert wird:

$$\vec{\lambda}_1 = \begin{pmatrix} 0.10 \\ 0.05 \\ 0.03 \end{pmatrix}, \quad \vec{\lambda}_2 = \begin{pmatrix} 0.18 \\ 0.0 \\ 0.00 \end{pmatrix}, \quad \vec{\lambda}_1 + \vec{\lambda}_2 = \begin{pmatrix} 0.28 \\ 0.05 \\ 0.03 \end{pmatrix} \quad (3.50)$$

Dabei ist die betragsmäßige Änderung des Verlustvektors in Gl. (3.48) gleich der Änderung in Gl. (3.50), um die Vergleichbarkeit der Fälle sicherzustellen. Die betragsmäßige Änderung der Kapazität ist für diesen Fall jedoch viel größer, da Lithiumverluste direkt proportional in einer Kapazitätsänderung resultieren. Gl. (3.50) in Gl. (3.47) liefert

$$-14.31 \text{ Ah} \approx -14.30 \text{ Ah} \quad \checkmark \quad (3.51)$$

Von praktischer Bedeutung ist dieser Fall, wenn es um die Korrektur reversibler Effekte geht, welche in dieser Arbeit ausschließlich über die Reversibilität von effektiven Lithiumverlustanteilen durch Überhangeffekte modelliert werden. So lassen sich unter der Annahme eines linearen Abbildungsverhaltens

von  $g(\vec{\lambda})$  für variable Lithiumverluste z.B. Kapazitäts-Zeitreihen um einen reversiblen Lithiumverlust korrigieren, auch ohne dass genaue Kenntnisse über die Zusammensetzung von  $\vec{\lambda}$  vorliegen. So können auch Alterungsdaten nachträglich analysiert und gegebenenfalls korrigiert werden. In welchen Wertgrenzen für  $\vec{\lambda}$  diese Vereinfachung zulässig ist, muss jedoch im Einzelfall geprüft werden. Ein kritischer Fall ist dann zu erwarten, sobald die Kathodenschädigung zum kapazitätslimitierenden Effekt wird und dadurch andere Schädigungsarten in den Hintergrund rücken.

### 3.5.2 Auswirkung unterschiedlicher Verlustkombinationen auf das Elektrodenbalancing

#### Lithiumverluste

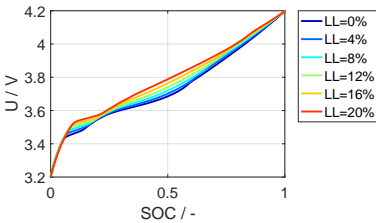
Je nach Verlustkombination, also der Zusammensetzung von  $\vec{\lambda}$ , können sich die Halbzellenpotentiale unterschiedlich zueinander verschieben. Über die betriebsfensterbedingten Spannungsgrenzen sind die Endpunkte der gealterten OCV-Kurve festgelegt und es kann die maximal verfügbare Ladungsmenge im Bereich dieser Spannungsgrenzen berechnet werden, welche man entnehmen kann.

In Abb. 3.6 ist der theoretische Einfluss des effektiven Verlustes an zyklisierbarem Lithium auf die Form der Ruhespannungskurve, die Form der DVA-Kurve und das Halbzellen-Balancing dargestellt. Die Daten zur Erstellung der Kurven in Abb. 3.6 bis Abb. 3.8 stammen aus dem Modellparametersatz von Zelltyp B mit Graphit-Anode und NMC-622-Kathode mit Beimengungen von NMC-111, siehe hierzu auch Tabelle 4.4.1. Sowohl aufgetragen in der normierten Form über  $\xi_{el}$  und beispielhaft über einer flächenspezifischen Kapazität  $Q$ . Auffallend ist die starke Änderung der SOC-OCV-Kurve. Mit höherem Lithiumverlust wandert die SOC-OCV-Kurve in Abb. 3.6, oben links, hin zu höheren Spannungen, solange die SOC-Definition sich weiterhin auf die vorgegebenen Spannungsgrenzen  $U_{min}$  und  $U_{max}$  bezieht. Dies bewirkt, dass im entladenen

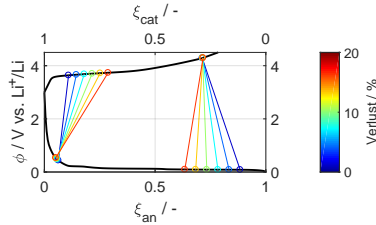
„Lithiumverlust“



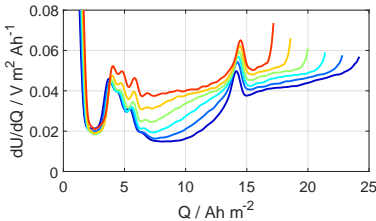
(a) Schematische Darstellung eines Verlusts von effektiv zyklierbarem Lithium in einer Zelle.



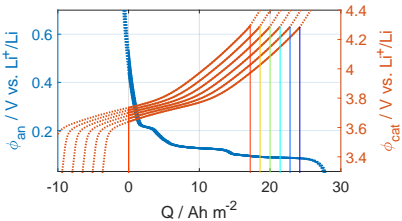
(b) Einfluss des Lithiumverlusts auf Form der SOC-OCV-Kurve.



(c) Verschiebung der Lade- und Entladeschlusspunkte auf Halbzellenpotential durch Lithiumverlust.



(d) Einfluss des Lithiumverlusts auf Form der DVA-Kurve.



(e) Einfluss des Lithiumverlusts auf Vollzell- und Elektrodenkapazitäten.

**Abbildung 3.6:** Simulative Variation des Lithiumverlusts anhand eines Modells von Zelltyp B.

Zustand geringere Lithiumkonzentrationen in der Kathode vorliegen, und umgekehrt im geladenen Zustand die Anode weniger lithiiert ist.

Vor allem im entladenen Zustand der Vollzelle bewirkt eine geringere Lithiumkonzentration in der Kathode ein Ansteigen des Kathodenpotentials. Damit auch weiterhin  $\phi_{\text{cat}} - \phi_{\text{an}} = U_{\text{min}}$  gilt, wandert man im Anodenast entspre-

chend auch zu einem höheren Potential. Die relative Konzentrationsänderung zu BOL ist aufgrund der hohen Steigung im Anodenast aber geringer. In umgekehrter Reihenfolge verhält sich die Verschiebung der Ladeschlusspunkte auf den Halbzellpotentialkurven. Trägt man die Verschiebung des Halbzellen-Balancings über der flächenspezifischen Vollzellenkapazität auf, wie Abb. 3.6e zeigt, wird ersichtlich, dass reine Lithiumverluste linear proportionale Kapazitätsverluste verursachen. In der DVA Abb. 3.6d zeigen sich Lithiumverluste in einer Verkürzung des Abstandes von Anodenpeak zu Ladeschlusspunkt.

### **Aktivmaterialverluste in Anode**

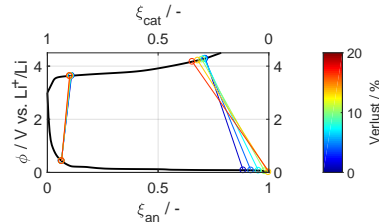
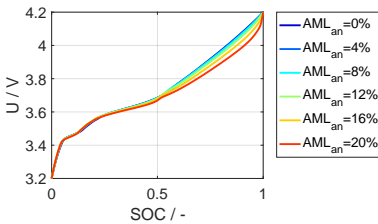
Analog zum vorhergehenden Abschnitt sind in Abb. 3.7 die Einflüsse von Anodenaktivmaterialverlust gemäß des Modells von Zelltyp B auf die Ruhespannungskennlinie aufgezeigt. Vor allem im hohen SOC-Bereich zeigen sich Änderungen der SOC-OCV-Kurve. Aufgrund der geringer werdenden Speicherkapazität des Anodenmaterials wird das verbleibende Material höher lithiiert. Dieser Fall ist hinsichtlich der Ladeströme kritisch zu betrachten, da bei niedrigerem Anodenpotential die Wahrscheinlichkeit für Lithium-Plating erhöht wird. Im Vergleich zu reinem Lithiumverlust ist der Verlauf der resultierenden Vollzellenkapazität, ersichtlich aus Abb. 3.7 unten rechts, nicht linear zum Anodenaktivmaterialverlust. In der DVA ist im Fall von Graphit-Anoden der Anodenverlust leicht zu erkennen. Durch die geringere Speicherkapazität des Materials verkürzt sich der Abstand zwischen den charakteristischen Anodenpeaks beim Plateauwechsel. Am Entladeschlusspunkt sind für diesen Fall kaum signifikante Veränderungen zu erkennen. Der dort vorliegende steile Potentialast der Anode definiert auch weiterhin den Spannungsverlauf in der Vollzellspannung. Im Falle von Graphit-Anoden ist das ausschließliche Auftreten von effektiven Anodenverlusten ohne Begleitverluste jedoch unwahrscheinlich. Es wird sich stets SEI auf der Anode bilden, wodurch Lithium irreversibel gebunden wird. Außerdem führt der Effekt der Ladepunktverschiebung hin zu niedrigeren Anodenpotentialen zu verstärkten Lithiumverlusten

durch Lithium-Plating und Elektrolytzersetzung, wodurch sich in Summe immer eine Überlagerung mit anderen Effekten ergeben wird.

### „Anodenverlust“

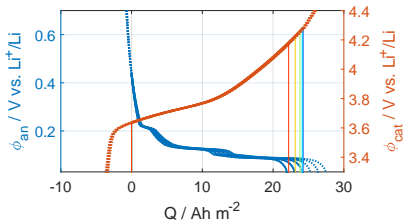
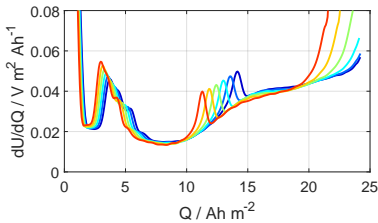


(a) Schematische Darstellung eines Verlusts von Anodenspeicherkapazität in einer Zelle.



(b) Einfluss des Anodenverlusts auf Form der SOC-OCV-Kurve.

(c) Verschiebung der Lade- und Entladeschlusspunkte auf Halbzellenpotential durch Anodenverlust.



(d) Einfluss des Anodenverlusts auf Form der DVA-Kurve.

(e) Einfluss des Anodenverlusts auf Vollzell- und Elektrodenkapazitäten.

Abbildung 3.7: Simulative Variation des Anodenverlusts anhand eines Modells von Zelltyp B.



## Aktivmaterialverluste in Kathode

In Abb. 3.8 ist der Einfluss unterschiedlicher Kathoden-Kapazitäten bzw. der relativen Aktivmaterialverluste in der Kathode dargestellt. In dem hier verwendeten Beispielsystem von Zelltyp B aus Graphit-Anode und NMC-Kathode stellt dies im Vergleich zu Lithium- und Anodenverlust den komplexesten Fall dar, was den Einfluss auf Zellkapazität und SOC-OCV-Kurve angeht. Trotzdem ist bei der Diskussion dieses Falls zu berücksichtigen, dass im Realbetrieb einer Zelle mit Kathodenverlust auch immer Lithiumverlust einhergehen wird und es sich um theoretische Extremfälle handelt.

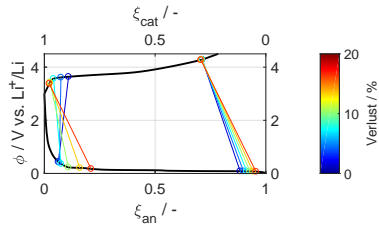
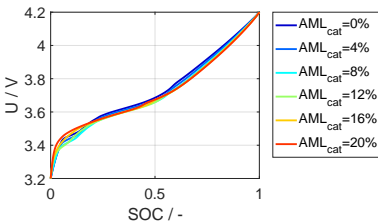
Nimmt die Kathodenspeicherkapazität stark ab, bedeutet dies insgesamt höhere Lithiierungsgrade in beiden Elektroden, Abb. 3.8c. Am Entladeschlusspunkt kann nun der Fall eintreten, dass die Kathode in den steil abfallenden Potentialast gelangt. Somit limitiert nicht mehr der steile Anodenast die Vollzellenkapazität im tiefen SOC-Bereich. Ist dies der Fall, bewirkt der Kathodenverlust einen proportionalen Kapazitätsverlust. Zuvor jedoch lässt sich ein interessanter Effekt beobachten: Reine Kathodenverluste können zu Beginn einen positiven Effekt auf die Gesamtzellkapazität haben. Am besten erkennt man dies in Abb. 3.8e. Dieser Effekt der Erhöhung des Elektroden-Nutzungsgrades wurde auch von Keil et al. beschrieben [123]. Betrachtet man die Verschiebung der Entlade- und Ladeschlusspunkte auf dem Anodenpotential für niedrige Kathodenverluste (blau, cyan), so vergrößert sich zunächst der mögliche Bereich zur Zyklierung und damit die entnehmbare Ladung zwischen den gewählten Vollzellenspannungsgrenzen. Insgesamt schiebt sich aber der Ladeschlusspunkt in den höheren Anodenpotentialbereich, wodurch beim Laden wiederum die Stromstärke reduziert werden müsste. Ähnlich dem Anodenverlust in Abb. 3.7 wird also metallische Lithiumabscheidung beim Laden wahrscheinlicher. Sobald die Kathode im steilen Ast landet, sinkt die Vollzellenkapazität jedoch rapide. Diese temporären, theoretisch beschreibbaren Kapazitätsgewinne sind deshalb nicht unbedenklich. Dennoch könnte die gezielte Steuerung von Kathodendegradation in Verbindung mit unvermeidbaren Lithiumverlusten für

ausgewählte Anwendungsfälle interessant für die Auslegung von Lithium-Ionen-Zellen sein.

### „Kathodenverlust“

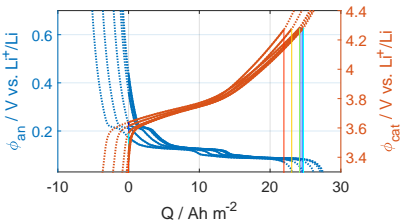
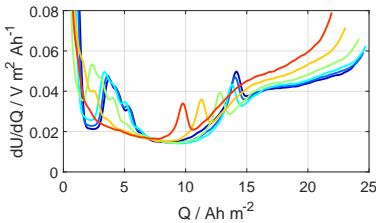


(a) Schematische Darstellung eines Verlusts von Kathodenspeicherkapazität in einer Zelle.



(b) Einfluss des Kathodenverlusts auf Form der SOC-OCV-Kurve.

(c) Verschiebung der Lade- und Entladeschlusspunkte auf Halbzellenpotential durch Kathodenverlust.



(d) Einfluss des Kathodenverlusts auf Form der DVA-Kurve.

(e) Einfluss des Kathodenverlusts auf Vollzell- und Elektrodenkapazitäten.

**Abbildung 3.8:** Simulative Variation des Kathodenverlusts anhand eines Modells von Zelltyp B.

Es ist wichtig anzumerken, dass es sich bei der betrachteten Kapazität um die theoretische, intrinsische Kapazität handelt. In der Praxis ist die tatsächlich nutzbare Kapazität niedriger als die berechnete intrinsische. Dies liegt

an überspannungsbedingten Verlusten, darunter sind neben den Ohmschen Verlusten auch Diffusionsüberspannungen welche zusätzlich die tatsächlich nutzbare Kapazität verringern und welche sich ebenfalls über die Lebensdauer ändern können. In dem 0D-Halbzellenmodell sind die dynamischen Effekte jedoch nicht berücksichtigt und es dient zunächst dazu, den stromlosen Gleichgewichtszustand nach aufgetretener Degradation zu beschreiben. Ausgehend davon kann dieser gealterte Gleichgewichtszustand in elektrochemischen Pseudo-2D-Modellen zur Initialisierung der Startwerte benutzt werden. Die Integration von Schädigungsmodellen in Pseudo-2D-Modelle ist bereits gut in der Literatur behandelt worden, siehe [25, 68, 96, 114–117] bzw. Abschnitt 3.1. Dadurch lassen sich dann auch Vorhersagen zur Performance und zu tatsächlich nutzbaren, stromratenabhängigen Kapazitätswerten von gealterten Zellen machen.

### 3.5.3 Zeitliche Superposition irreversibler und reversibler Verluste

Die Superposition von kalendarischer und zyklischer Alterung ist Stand der Technik und wird in der Literatur als Voraussetzung zur Erstellung prädiktiver Lebensdauermodelle angenommen [66, 138]. Eine Erweiterung jener Vorgehensweise in dieser Arbeit stellt die zusätzliche Überlagerung mit reversiblen Mechanismen dar, vor allem dem Anodenüberhangeffekt  $\vec{\lambda}_{\text{oh,rev}}$ . Neben der Trennung in zyklische und kalendarische Verluste  $\vec{\lambda}_{\text{cyc}}$ ,  $\vec{\lambda}_{\text{cal}}$  wird nun also zusätzlich zwischen reversiblen und irreversiblen Anteilen  $\vec{\lambda}_{\text{rev}}$ ,  $\vec{\lambda}_{\text{irrev}}$  unterschieden. Als effektiver Verlust  $\vec{\lambda}_{\text{eff}}$  wird die Summe aller überlagerten Verlustanteile bezeichnet:

$$\vec{\lambda}_{\text{eff}} = \vec{\lambda}_{\text{cyc,irrev}} + \vec{\lambda}_{\text{cal,irrev}} + \vec{\lambda}_{\text{cyc,rev}} + \vec{\lambda}_{\text{cal,rev}} + \vec{\lambda}_{\text{oh,rev}} \quad (3.52)$$

Da die genaue Quantifizierung und Zuordnung der einzelnen Verluste zu dem jeweiligen irreversiblen oder reversiblen Mechanismus als Ursache ein aktuelles Forschungsgebiet darstellt und sich äußerst komplex gestaltet, ist es

für die Anwendung auf technische Fragestellungen unabdinglich, geeignete Vereinfachungen zu treffen. Ziel ist es, mit geeigneten Randbedingungen die Anzahl an zu bestimmenden Werten für Gl. (3.52) zu reduzieren.

Eine mögliche Vereinfachung ist, dass reversible Effekte ausschließlich auf reversible Lithiumverluste durch Migration von Lithium-Ionen zwischen Überhang und Aktivregion der Anode zurückzuführen sind:

$$\vec{\lambda}_{\text{cyc,rev}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\lambda}_{\text{cal,rev}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\lambda}_{\text{oh,rev}} = \begin{pmatrix} LL_{\text{oh,rev}} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.53)$$

Gl. (3.52) vereinfacht sich dahingehend zu

$$\vec{\lambda}_{\text{eff}} = \vec{\lambda}_{\text{cyc,irrev}} + \vec{\lambda}_{\text{cal,irrev}} + \vec{\lambda}_{\text{oh,rev}} \quad (3.54)$$

Weitere vereinfachende Annahmen müssen dann je nach Zelltyp individuell getroffen und gegeneinander abgewogen werden. Als Beispiel ist der Verlust an Aktivmaterial der Anode zu nennen. Da Graphit chemisch äußerst stabil ist, kann in kalendarischen Alterungsmessungen der Verlust an Anodenkapazität  $AML_{\text{an,cal,irrev}}$  oftmals vernachlässigt werden. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn durch geeignete Maßnahmen verhindert werden kann, dass sich Gasblasen ansammeln und dadurch Zellbereiche inaktiv werden oder gar austrocknen. Pouchzellen sollten daher im Messaufbau verspannt sein.

### 3.5.4 Örtliche Superposition von Alterungseffekten zur Beschreibung von Inhomogenitäten

Bei großformatigen Zellen spielt die Geometrie der Zelle, z.B. das Aspektverhältnis und die Anordnung der Ableiter, eine wichtige Rolle bei der Interpretation von Messergebnissen. Aufgrund inhomogener Stromdichteverteilungen können beispielsweise ableiternahe Elektrodenbereiche einen anderen Lade-

zustand und Temperaturen aufweisen als ableiterferne. Bereiche mit lokal höheren Stromdichten werden daher höher beansprucht und altern entsprechend stärker. Das Resultat, eine inhomogen gealterte Lithium-Ionen-Zelle, entspricht weitestgehend einer Parallelschaltung von unterschiedlich gealterter Elementarzellen mit je einer zugehörigen Verlustkombination. Leider ist die lokale Schädigung der Elektroden mit nicht-invasiven Methoden, wie dem DVA/ICA-Fitting in Abschnitt 3.3.3 nicht ohne weiteres zugänglich. Diese Methode verwendet die gemessenen Zellspannungen an den Ableitern während einer Niedrigstromphase mit Strömen  $C/100 \leq I \leq C/10$ . Man misst eine Art gemittelte Gesamtzellspannung, welche sich aus der Parallelschaltung der unterschiedlichen Elementarzellen ergibt. Diese inhomogenen Alterungseffekte sind auch in der Literatur bekannt und untersucht worden [87, 122]. Siehe hierzu auch Abschnitt 3.3.2. Vor allem äußern sich Inhomogenitäten in der DVA. Bei Zellen mit Graphit-Anode sorgt dies dafür, dass charakteristische Graphit-Peaks bei Phasenübergängen verschwimmen [87]. Das Verschwimmen der Peaks stellt gerade bei automatisierten Auswerterroutinen ein Problem dar. Die in der Literatur verwendeten Routinen zur Auswertung von DVA-Daten gehen überwiegend von homogenen Zellen aus und arbeiten z.B. mit diskreten Peak-Positionen und deren relativen Verschiebungen [13, 120, 123]. Inhomogenitäten machen diese idealisierten Auswertemethoden allerdings instabil. Um dem entgegenzuwirken und auch Peak-Abflachungen beschreiben zu können, wurde ein weiterer Freiheitsgrad bei der Quantifizierung der Verluste eingeführt. Über den Parameter  $\vec{\sigma}_{\text{dist}} = (\sigma_{\text{LL}}, \sigma_{\text{AML,an}}, \sigma_{\text{AML,cat}})^{\top}$  wird eine Verteilung der Verluste beschrieben. In der entsprechenden Veröffentlichung [119] wurde die einfachste Form für die inhomogenen Verluste gewählt, eine lineare Verteilung wie bereits in Gl. (3.7):

$$\vec{\lambda}_{\text{dist,eff}}(x_{\text{dist}}) = \vec{\sigma}_{\text{dist}}(0.5 - x_{\text{dist}}) + \vec{\lambda}_{\text{eff}}, \quad x_{\text{dist}} \in [0, 1] \quad (3.55)$$

mit der dimensionslosen Variable  $x_{\text{dist}}$ .

Um die Anzahl der Freiheitsgrade so gering wie möglich zu halten und um der sogenannten Überanpassung entgegenzuwirken [139, p. 102], wird im weiteren

Verlauf angenommen, dass inhomogene Lithiumverteilungen innerhalb der Zelle die dominierende Ursache für das Peak-Abflachen sind [119]:

$$\vec{\sigma}_{\text{dist}} = \begin{pmatrix} \sigma_{\text{LL}} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.56)$$

### 3.5.5 Modellierung der irreversiblen Verluste

Nachdem die relativen Verluste nun definiert sind, müssen funktionale und parametrierbare Zusammenhänge gefunden werden, um den zeitlichen Verlauf der irreversiblen Verluste  $\vec{\lambda}_{\text{eff}}(t)$  zur Lebensdauerprädiktion mittels des Superpositionsprinzips aus Gl. (3.54) in Abhängigkeit definierter Eingangsgrößen  $\vec{u}$  beschreiben zu können. Die aufgetretenen irreversiblen Schäden werden über die Lebensdauer aufintegriert:

$$\vec{\lambda}_{\text{eff}}(t) = \int \vec{f}_{\text{cal}}(\vec{u}_{\text{cal}}) dt + \int \vec{f}_{\text{cyc}}(\vec{u}_{\text{cyc}}) dt + \vec{\lambda}_{\text{oh,rev}} \quad (3.57)$$

Die reversiblen Anteile  $\vec{\lambda}_{\text{oh,rev}}$  sind bereits aus Gl. (3.31) zusammen mit der Vereinfachung aus Gl. (3.53) bekannt. Trotz der Komplexität, die sich aus der Auftrennung in einzelne Effekte bereits ergibt, ist die Devise für die weitere Parametrierung: So wenige Parameter wie möglich, nur so viele Parameter wie nötig. Die im Folgenden vorgestellten funktionalen Zusammenhänge können für andere Zelltypen und Zellchemien durchaus abweichen und andere Funktionen oder Lookup-Tabellen erforderlich machen.

#### Kalendarische Alterung

Für die rein kalendarischen Anteile der Degradationsraten wurde für die Abhängigkeiten von Belastungsgrößen der Ladezustand *SOC* und die Temperatur *T* gewählt, wie es auch aus der Arbeit von Hoog et al. [66] bekannt ist:

$$\vec{u}_{\text{cal}}(t) = \begin{pmatrix} SOC(t) \\ T(t) \end{pmatrix} \quad (3.58)$$

Hahn et al. [12] befassten sich mit gängigen empirischen Alterungsmodellen und verglichen deren Prädiktionsfähigkeiten. Die Daten für Zellen mit Graphit-Anode und NMC-111 Kathode zeigten deutlich passivierendes Verhalten, gute Vorhersagen lieferten Modelle mit Zeitexponenten  $\propto t^{0.27}$ . In weiterer Literatur werden Modelle mit charakteristischen Wurzel-Zeit-Abhängigkeiten  $\propto t^{0.5}$  [69, 81, 140] für die Zellkapazität und Arrhenius-Abhängigkeit für das Alterungsverhalten [12, 81] vorgestellt. Diese gehen von einem passivierenden Verhalten für die kalendarischen Kapazitätsverluste aus. Entsprechend dem Stand der Technik wird folglich auch in dem Halbzellenalterungsmodell mögliches passivierendes Verhalten beschrieben. In differentieller Form können somit die Änderungsraten von Verlusten mit der Gleichung Gl. (3.59) beschrieben werden. Durch entsprechende Wahl des empirischen Skalierungsfaktors  $p_{1,\text{cal}}^\Lambda = 1$  und dem Passivierungsfaktor  $p_{2,\text{cal}}^\Lambda = 0$  wird aber auch der einfache Fall von linearer Alterung eines Verlustelements  $\Lambda = LL$ ,  $AML_{\text{cat}}$  oder  $AML_{\text{an}}$  abgedeckt und vereinfacht somit die Übertragung der Modelle auf andere Zellchemien ohne passivierende Alterung.

$$\frac{d\Lambda_{\text{irrev,cal}}}{dt} = \frac{k_{\text{cal}}^\Lambda(\vec{u}_{\text{cal}}(t))}{p_{1,\text{cal}}^\Lambda + p_{2,\text{cal}}^\Lambda \cdot \Lambda_{\text{irrev,cal}}} \quad (3.59)$$

Mit  $p_{1,\text{cal}}^\Lambda = 1$  und anschließender Separation der Variablen erhält man Gl. (3.60)

$$\int_{\Lambda_0}^{\Lambda_1} (1 + p_{2,\text{cal}}^\Lambda \Lambda_{\text{irrev,cal}}) d\Lambda_{\text{irrev,cal}} = \int_{t_0}^{t_1} k_{\text{cal}}^\Lambda(\vec{u}_{\text{cal}}(t)) dt \quad (3.60)$$

Im Falle einer zeitlich unveränderlichen Alterungsrate  $k_{\text{cal}}^\Lambda(\vec{u}_{\text{cal}}(t)) = k_{\text{const}} = \text{const.}$  liefert eine anschließende Integration vom Startzeitpunkt  $t_0$  bis Endpunkt  $t_1$  mit den jeweiligen Verlusten  $\Lambda_0$  und  $\Lambda_1$  die quadratische Gleichung Gl.

(3.61). Diese wiederum nach dem Verlust  $\Lambda_1$  aufgelöst ergibt eine analytische Lösung für die zeitabhängigen Verluste nach Gl. (3.62):

$$\frac{p_{2,cal}^\Lambda}{2} \Lambda_1^2 + \Lambda_1 - \frac{p_{2,cal}^\Lambda}{2} \Lambda_0^2 - \Lambda_0 = k_{const} (t_1 - t_0) \quad (3.61)$$

$$\Lambda_1 = + \sqrt{\frac{2k_{const} (t_1 - t_0)}{p_{2,cal}^\Lambda} - \Lambda_0^2 - \frac{2\Lambda_0}{p_{2,cal}^\Lambda} + \left(\frac{1}{p_{2,cal}^\Lambda}\right)^2} - \frac{1}{p_{2,cal}^\Lambda} \quad (3.62)$$

Die Möglichkeit Gl. (3.59) bei konstanten Bedingungen analytisch zu lösen, ist für spätere Parametrieringsroutinen überaus nützlich. So kann die Laufzeit für Optimierungsfunktionen reduziert werden. Für aufwendigere transiente Lastprofile wird die Differentialgleichung Gl. (3.59) numerisch gelöst, z.B. mit dem MATLAB-Solver ode15s.

### Zyklische Alterung

Bei der zyklischen Alterung gibt es eine größere Bandbreite an möglichen Parametern als Eingangsgrößen, die sich jedoch teilweise über Abhängigkeiten ineinander überführen lassen. Ein mögliches Set an Eingangsgrößen für zyklische Alterung ergibt sich aus der detaillierteren Aufteilung eines Lastprofils in unterschiedliche Lade- und Entladestrompulse  $I_{ch}$  und  $I_{dch}$  mit Dauer  $\Delta t$ . Vergleichbar zur kalendarischen Alterung kann der mittlere Ladezustand während eines Pulses  $\overline{SOC}_{cyc}$  und die zugehörige mittlere Temperatur  $\overline{T}$  betrachtet werden. Der Nachteil ist leider, dass sich daraus ein fünfdimensionaler Parameterraum ergibt. Entsprechend vervielfacht sich der nötige Parametrierungsaufwand und die Kosten für Alterungsexperimente. Deshalb wurden für die Planung der Experimente von zyklischer Alterung die Randbedingungen so gewählt, dass man die Ladeströme entsprechend niedrig ansetzt, um Lithium-Plating zu vermeiden und ladestromunabhängig die Alterung zu beschreiben. Des Weiteren wurde anstatt eines Entladestrompulses und der entsprechenden Pulsdauer die Zyklentiefe *depth of discharge* ( $DOD_{cyc}$ ) gewählt. Der DOD ist



identisch zur Arbeit von Käbitz [141] definiert als die Differenz des maximalen Ladezustands  $SOC_{cyc}^{\max}$  und des minimalen Ladezustands  $SOC_{cyc}^{\min}$ :

$$DOD = SOC_{cyc}^{\max} - SOC_{cyc}^{\min} \quad (3.63)$$

Somit entfällt die Stromabhängigkeit, was sich im weiteren Verlauf in den Experimenten nach Abb. 4.22 auch so abgezeichnet hat. In dieser Arbeit wurde folglich die zyklische Alterung in Abhängigkeit des Ladungsdurchsatzes des mittleren Zyklisierungsladezustands  $\overline{SOC}_{cyc}$ , des SOC-Hubs bzw. der Entladedtiefe  $DOD_{cyc}$  und der mittleren Zyklisierungstemperatur  $\overline{T}_{cyc}$  beschrieben, was insgesamt auf einen dreidimensionalen Parameterraum hinausläuft:

$$\vec{u}_{cyc} = \begin{pmatrix} \overline{SOC}_{cyc}(t) \\ DOD_{cyc}(t) \\ \overline{T}_{cyc}(t) \end{pmatrix} \quad (3.64)$$

Die zeitabhängige Beschreibung in Gl. (3.65) ist ähnlich der kalendarischen Alterung, beinhaltet jedoch noch zusätzlich den Term für die Verschiebung der Ladungsmenge pro Zeit  $\frac{dQ}{dt} = |I|$ , um die zyklischen Degradationsraten auf den Ladungsdurchsatz beziehen zu können:

$$\frac{d\Lambda_{irrev,cyc}}{dt} = \frac{k_{cyc}^{\Lambda}(\vec{u}_{cyc})}{p_{1,cyc}^{\Lambda} + p_{2,cyc}^{\Lambda} \cdot \Lambda_{irrev,cyc}} \frac{dQ}{dt} \quad (3.65)$$

Damit liegen die Gleichungen zur vollständigen Beschreibung von  $\vec{\lambda}$  vor und es kann zur Analyse der Datenbasis und Parametrierung in Kapitel 4 übergegangen werden.

### Beispiel 6: Superposition von zyklischen, kalendarischen und reversiblen Verlusten

Das Skript unterscheidet sich von Beispiel 5 insofern, dass zum einen auf einer um ca. Faktor 200 größeren Zeitskala gerechnet

wird, zum anderen werden nun zusätzlich zu den reversiblen Effekten auch die zyklischen und kalendarischen Alterungsanteile berechnet.

```

1 %% Beispiel 6
2 %Simulation von zyklischen, kalendarischen und reversiblen
  Effekten
3 ECHM=APE.APE_MAIN('cellName', 'Zelltyp_B');
4 SOC_ref=0.7;
5 SOC_oh_ini=0.7;
6 capa_nom=39;
7
8 bndCondMode=1; %SOC as Boundary
9 t_sim= [0, 1, 300, 301, 600, 601, 900,
  1200];
10 SOC_sim=[0.7, 0.5, 0.5, 1, 1, 0.7, 0.7
  0.7];
11 Q_As= [0, 1, 300, 300, 300, 300, 900
  1000]*capa_nom*3600*2;
12 DOD= [0, 1, 1, 0, 0, 0.5, 0.5
  0.5];
13 T_Cell= [15, 15, 20, 30, 40, 25, 25
  15];
14
15 dQdt=[0, diff(Q_As)./diff(t_sim)];
16 integrationCorrector=Q_As(end)/trapz(t_sim, dQdt);
17 dQdt=dQdt*corrector;
18 I=zeros(size(t_sim));
19 SOC=SOC_sim;
20
21 %solver settings
22 ECHM.fastAging.smoothing=false;
23 ECHM.fastAging.maxSolution=1e3;
24 ECHM.fastAging.relTol=1e-3;
25 ECHM.fastAging.absTol=1e-8;
26
27 %simulation
28 aging1=ECHM.fastAging.solveDiffAging(t_sim, Q_As, dQdt, I,
  SOC_ref, SOC_oh_ini, SOC, DOD, T_Cell, ...
  ECHM, [], bndCondMode);
29
30
31 plot_example_6

```

Die zugehörigen Plots zum Beispiel sind dem Anhang B Abb. B6 zu entnehmen.

## 4 Parametrierung und Validierung der Modelle

### 4.1 Übersicht zu Messungen und den verwendeten Zelltypen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Parametrierung von den in Kapitel 3 vorgestellten Modellen. Zur Übersicht und Zuordnung der unterschiedlichen Zelltypen zu den jeweiligen Messungen und Messdaten dient das Fließbild in Abb. 4.1. In den folgenden Unterkapiteln wird dann detailliert auf die einzelnen farblich hervorgehobenen Teilprozesse zur Parameterfindung eingegangen. Am Ende von Kapitel 4 stehen drei Einzelmodelle, welche in Summe als Grundlage für die Simulationen in Kapitel 5 dienen.

### 4.2 Anodenüberhangmodell

In der Veröffentlichung von Hüfner et al. [89] wurde eine Messmethode für Zellen vorgeschlagen, mit welcher sich die im Überhang gespeicherte Menge an Lithium bestimmen lässt. Hierfür wird die Zelle zunächst mit hohem SOC gelagert, und in regelmäßigen Abständen oder mit *constant voltage*-Phasen (CV-Phasen) nachgeladen. Dadurch füllt sich der Überhang zunehmend mit Lithium. Wird die Zelle nach einer mehrtägigen Lagerphase mit Nachladen schließlich Entladen, wird überwiegend Lithium aus dem Aktivbereich in die Kathode verschoben. Der Überhang bleibt vorerst voll lithiiert. In einer anschließenden

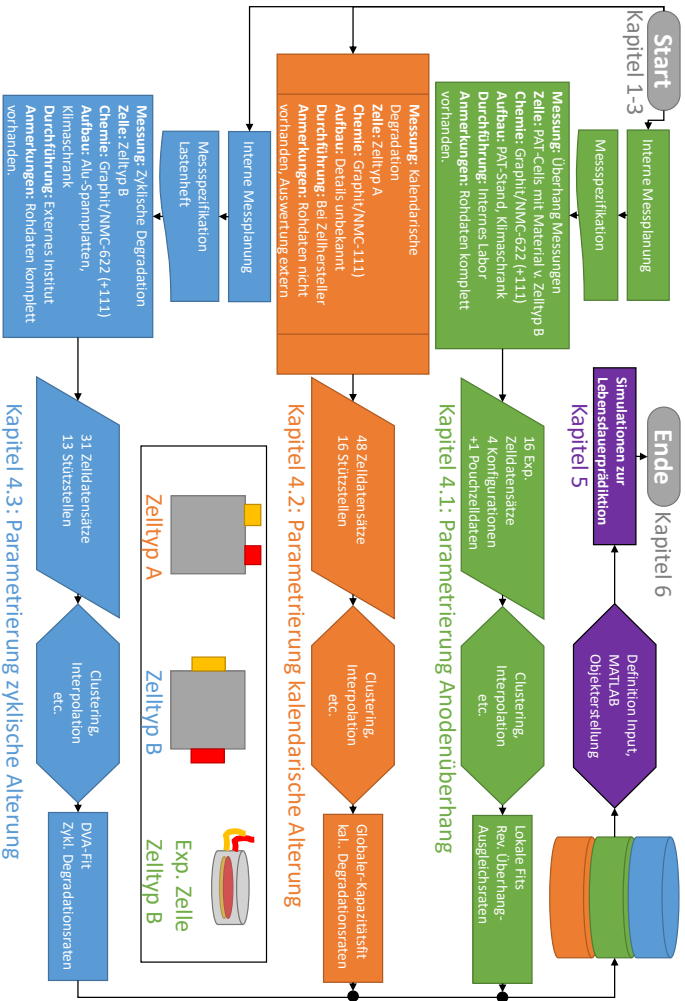


Abbildung 4. 1: Übersicht zu den durchgeführten Messungen, Messdaten aus unternehmensinternem Datenbestand und Informationen zu Zelltypen.

CV-Phase wird jedoch auch das Lithium aus dem Überhang in den Aktivbereich und anschließend in die Kathode verschoben. Die gemessenen, aufintegrierten Ströme über den äußeren Stromkreis während der CV-Phase korrelieren folglich mit der Menge an Lithium, welche zuvor im Überhang gespeichert war und zum Potentialausgleich in den Aktivbereich migrierte. Um bei höheren Entladeströmen die Relaxationseffekte durch Polarisationswiderstände während der CV-Phase zu eliminieren, wird nach Hüfner et al. vorgeschlagen, eine identische Messung an einer zuvor komplett entladenen Zelle vorzunehmen. Diese zeigt somit keine überhangbedingten Relaxationseffekte. Folglich können die Ströme durch Relaxation der Polarisationsüberspannungen in der CV-Phase subtrahiert werden [89].

Als Alternative zu Messungen an Vollzellen, wird im Folgenden eine Methode vorgestellt, mit welcher die Ausgleichsprozesse des Anodenüberhangs zunächst auf Experimentalzellebene genauer untersucht werden können. Ein Vorteil, welcher generell auf Messmethoden mit kleinen Laborzellen zutrifft, sind neben der Flexibilität hinsichtlich verwendeter Materialien auch die deutlich geringeren Kosten für den Betrieb des Messequipments. Zudem können Materialien benutzt und anschließend miteinander verglichen werden, von denen man detailliertere Kenntnisse der Materialeigenschaften besitzt, als dies oft bei kommerziellen Zellen der Fall ist. Für den Übertrag der Ergebnisse auf großformatige Pouchzellen werden dennoch einzelne Messungen für die Anpassung der Parameter benötigt, der Umfang kann aber gering gehalten werden. Der Inhalt dieses Unterkapitels ist auch Bestandteil der Veröffentlichung [129], welche für eine ausführlichere Beschreibung der Mess- und Simulationsergebnisse empfohlen wird. Im Folgenden wird eine kompakte Zusammenfassung gegeben.

### 4.2.1 Experimenteller Aufbau

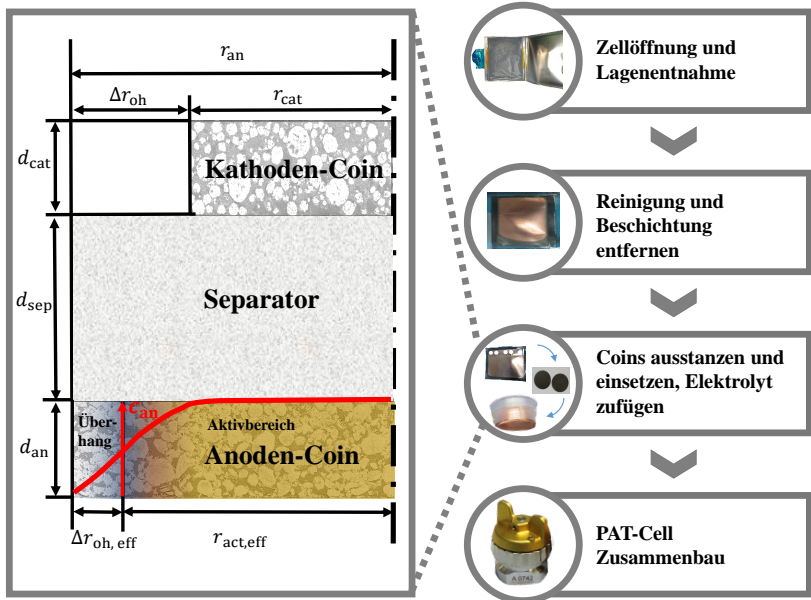
Für die Bestimmung der Parameter im Labormaßstab wurden Messungen mit Drei-Elektroden-Experimentalzellen vom Typ *PAT-Cell* des Laborgeräteherstellers EL-Cell GmbH durchgeführt. Der allgemeine Ablauf von der Planung

der Experimente hin zum Überhangmodell ist im grün hinterlegten Pfad der Übersicht in Abb. 4.1 abgebildet. Die Vorgehensweise zum Bau der Experimentalzellen ist schematisch in Abb. 4.2 dargestellt und z.B. detailliert in [12, 129] beschrieben. Abweichend von der regulären Vorgehensweise wie z.B. von Hahn et al. [12] praktiziert, wurden beim Experimentalzellaufbau die Kathodencoins mit unterschiedlichen Radien ausgestanzt. Die Anodencoins besitzen den Standardradius von 9 mm. Die Kathodencoins wurden mit Radien von 7 mm, 7.5 mm und 8 mm hergestellt. Somit ergeben sich unterschiedliche charakteristische Längen ( $l_{\text{char}}$ ) des Anodenüberhangs in den Experimentalzellen. Außerdem wurde der verwendete Separator in den Zellen variiert. Zum Einsatz kamen *Double-Layered*-Separatoren von EL-Cell [142] in den Konfigurationen 1-3 und ein kommerzieller Separator *Separion S240P30* in Konfiguration 4, welcher zum Beispiel auch von Schadeck et al. verwendet wurde [143]. Die Definitionen der Konfigurationen sind Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Die Zellen sind in einer PAT-16-Stand Teststation eingebaut und mit einem MPG2-Zyklierer von Bio-Logic Science Instruments vermessen worden. Der Messaufbau war in einer VT4011 Klimakammer von Vötsch Industrietechnik GmbH zur Regelung von Temperatur und Luftfeuchtigkeit untergebracht.

### 4.2.2 Versuchsdurchführung

Sämtliche Experimente sind bei einer Klimaschrank-Temperatur von 25 °C durchgeführt worden. Da das Material für die Elektrodencoins aus BOL-Pouchzellen vom Typ B entnommen wurde, ist das Material beim Zellhersteller bereits formiert worden. Zelltyp B entspricht einem Musterstand mit überwiegend NMC-622 als Kathodenmaterial, siehe Tabelle 4.7. Dennoch kann durch die Zellöffnung und Reinigungsschritte wie in Abb. 4.2 aufgeführt ist, das Material, vor allem die SEI-Schicht auf der Anode, geschädigt werden. Zudem muss der frisch eingefüllte, vom Zellhersteller zur Verfügung gestellte Basisselektrolyt sich homogen in der Experimentalzelle verteilen und alle Bereiche ausreichend benetzen. Deshalb wird an allen Experimentalzellen eine initiale Nachformierungszyklisierung durchgeführt, bevor im Anschluss das eigentli-



**Abbildung 4.2:** Links: Prinzipieller Aufbau mit Abmessungen der Elektrodencoins und des resultierenden Anodenüberhangs. Rechts: Ablaufschema für den Bau der Experimentalzellen von Zellöffnung, über Lagenpreparation hin zur Drei-Elektroden-Experimentalzelle vom Typ „PAT-Cell“ (EL-Cell GmbH).

che Umlagerungsexperiment zur Charakterisierung des Anodenüberhangs gestartet wird. Der zeitliche Ablauf mit einer Übersicht, welches Experiment mit welcher Überhang/Separator-Konfiguration durchgeführt wurde, ist in Tabelle 4.1 aufgelistet.

### 4.2.3 Messdaten

Die Diagramme Abb. 4.3 und Abb. 4.4 zeigen sowohl die gemessenen 1C-Kapazitäten der Experimentalzellen (Marker) als auch die Ergebnisse des OD-

Tabelle 4.1: Messmatrix

Testabschnitt	Testschritte	Konfigurationen
Nachformierung	3 × C/10	[1*, 2*, 3, 4]
	2 × C/5	
	1 × C/24	
24 h bei SOC=0% lagern		
Umlagerung 1	$n \times \text{wiederholen} :$	[1*, 2*, 3, 4]
	SOC (100 % bzw. 50 %) einstellen	
36 h lagern		
1C Kapazitätstest		
DVA	1 × C/10	[2 (nur SOC 100 %-Lagerung)]
Umlagerung 2	$n \times \text{wiederholen} :$	[2*]
	36 h lagern	
1C Kapazitätstest		

ANMERKUNG:

Konfiguration 1:  $r_{\text{cat}} = 8.0 \text{ mm}$ ;  $\Delta r_{\text{oh}} = 1.0 \text{ mm}$ ;  $d_{\text{sep}} = 218 \text{ }\mu\text{m}$ ; Separator: *Double Layered (EL-Cell)*  
 Konfiguration 2:  $r_{\text{cat}} = 7.5 \text{ mm}$ ;  $\Delta r_{\text{oh}} = 1.5 \text{ mm}$ ;  $d_{\text{sep}} = 218 \text{ }\mu\text{m}$ ; Separator: *Double Layered (EL-Cell)*  
 Konfiguration 3:  $r_{\text{cat}} = 7.0 \text{ mm}$ ;  $\Delta r_{\text{oh}} = 2.0 \text{ mm}$ ;  $d_{\text{sep}} = 218 \text{ }\mu\text{m}$ ; Separator: *Double Layered (EL-Cell)*  
 Konfiguration 4:  $r_{\text{cat}} = 7.5 \text{ mm}$ ;  $\Delta r_{\text{oh}} = 1.5 \text{ mm}$ ;  $d_{\text{sep}} = 28 \text{ }\mu\text{m}$ ; Separator: *CCPS (Separation)*  
 (\*): 3 Zellen für Konfiguration 1 sowie Konfiguration 2 bei 50 % SOC.



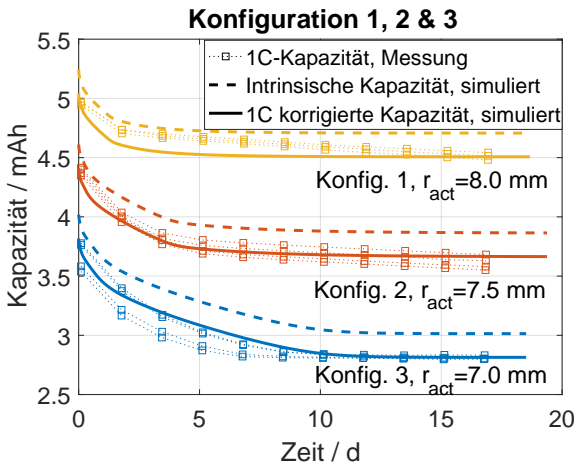
Überhangmodells (durchgezogene und gestrichelte Linien). Dabei stehen die durchgezogenen Linien für eine empirisch korrigierte Kapazität  $C_{\text{corr}}$  und die gestrichelten Linien stehen für die theoretischen intrinsischen Kapazitäten  $C_{\text{int}}$ . Durch Darstellung der Simulationsergebnisse zusammen mit den Messdaten wird bereits auf die Schritte der Parametrierung vorgegriffen, um sich an der Veröffentlichung [129] zu orientieren und die Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Wie aus Abschnitt 3.4 bekannt, berechnet das Modell intrinsische Kapazitäten zu konkreten Zeitpunkten und berücksichtigt keine Überspannungen und somit keine dynamischen Kapazitäten. Die korrigierten Kapazitäten ergeben sich unter Berücksichtigung der Differenz von gemessenen Werten der ersten 1C-Kapazität  $C_{1C,0}$  vor Umlagerung und einer C/24-Kapazität  $C_{C/24}$  am Ende des Formierungszyklus [129]:

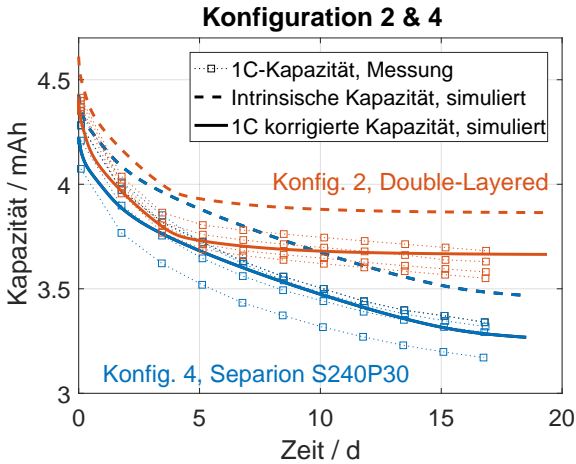
$$C_{\text{corr}} = C_{\text{int}} - (C_{C/24} - C_{1C,0}) \quad (4.1)$$

Es ist gut erkennbar, dass die Kurvenverläufe der einzelnen Experimentalzellkapazitäten sich qualitativ sehr ähnlich sind. Es wurden immer vier Zellen gebaut und vermessen. Lediglich für Konfiguration 1 und Konfiguration 2 bei der Lagerung mit 50 % SOC musste eine defekte Ausreißerzelle aussortiert werden, was in Tabelle 4.1 entsprechend mit (\*) markiert ist. Die absoluten 1C-Kapazitäten unterscheiden sich in einem Offset. Diese Streuung ist sehr wahrscheinlich durch Abweichungen bei der Fertigung der Experimentalzellen entstanden, z.B. durch Ablättern von Aktivmaterial beim Ausstanzen der Coins. Durch die kleinere Kathodenfläche fallen dadurch bedingte Kapazitätsstreuungen auch stärker ins Gewicht.

Für die Messdaten in Abb. 4.3a wurde der Kathodenradius variiert. Dies hat primär den Effekt, dass die absoluten Kapazitäten mit geringerem Kathodenradius erwartungsgemäß kleiner werden. Im weiteren zeitlichen Verlauf zeigt sich, dass mit größerem Überhang auch die Kapazitätsabnahme durch Umlagerung bei hohem SOC entsprechend stärker ausfällt. Zudem dauert es im Fall von  $r_{\text{cat}} = 7 \text{ mm}$  (blau) etwa zehn Tage, bis alle Zellen auf einen konstanten Ka-



(a) Variation des Kathodenradius



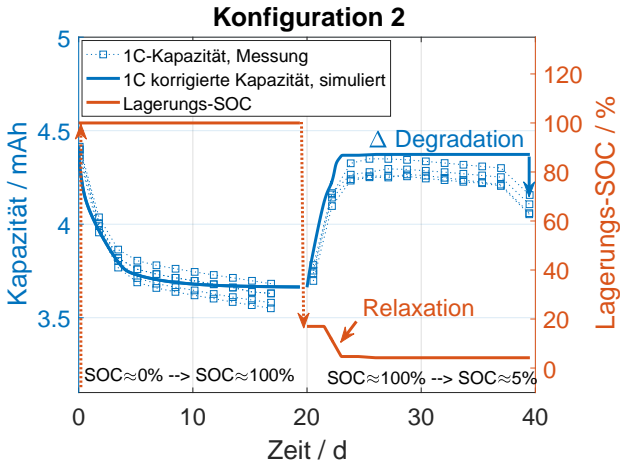
(b) Variation des Separatormaterials

**Abbildung 4.3:** Vergleich von Simulation und Kapazitätsmessungen aus Überhangexperimenten mit unterschiedlich konfigurierten Experimentalzellen [129].

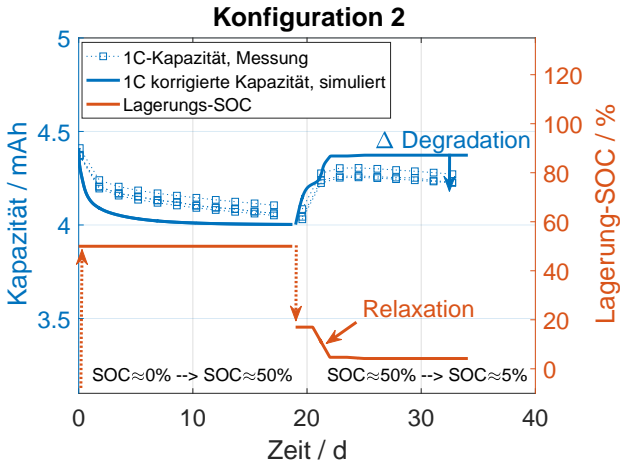
pazitätswert abgefallen sind. Mit kleinem Überhang, folglich großer Kathode mit  $r_{\text{cat}} = 8$  mm (gelb), ist bereits nach drei Tagen keine größere Kapazitätsabnahme mehr zu erkennen. Jedoch scheint es, als ob Konfiguration 1 eine insgesamt nicht zu vernachlässigende konstante irreversible Degradationsrate aufweist, wodurch das lineare Absinken der Kapazität erklärbar ist.

Für den mittleren Kathodenradius von  $r_{\text{cat}} = 7.5$  mm in Konfig. 2 und Konfig. 4, wurden mit Konfig. 4 auch Zellen getestet, welche einen dünnen, kommerziell eingesetzten Separator besitzen. Insgesamt streuen die Kapazitätswerte in Abb. 4.3b etwas stärker, qualitativ stimmt aber auch hier der Verlauf der einzelnen Messkurven überein. Interessant ist, dass unabhängig vom tatsächlichen Kathodenradius die Ausgleichsprozesse unterschiedlich stark ausgeprägt sind und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten voranschreiten. Konfiguration 4 mit dem dünnen Separator zeigt höhere Verluste im Vergleich zu Konfiguration 2. Wie im Kapitel Kapitel 3 bereits vorgestellt, ist es später im Modell nötig, den Überhang mit einem geometrischen Korrekturfaktor anzupassen. Dieser hängt offensichtlich von dem eingesetzten Separator und dessen Dicke ab. Somit können Zellen mit identischer geometrischer Überhang- und Aktivflächengröße, aber unterschiedlichen effektiven Überhang- zu Aktivflächenverhältnissen abgebildet werden.

Abb. 4.4a zeigt die Datenpunkte, welche für eine Umlagerung von  $SOC = 0\%$  auf  $SOC = 100\%$  und umgekehrt aufgenommen wurden. Es zeigt sich deutlich, dass der Anfangs beobachtbare Kapazitätsverlust in den ersten 20 Tagen des Experiments in der zweiten Hälfte fast vollständig reversibel ist. Allerdings zeigen Experimentalzellen generell stärkere Degradation im Vergleich zu kommerziell gefertigten Zellen. Die Gründe hierfür können vielfältig sein und reichen von Verunreinigungen beim Zellbau, Undichtigkeiten des Zellgehäuses bis hin zu fehlenden alterungshemmenden Additiven im verwendeten Basiselektrolyt. Auf der rechten y-Achse mit dem roten Linienverlauf wird der eingestellte Lager-SOC angedeutet. Als nachteilig bei der 1C-Kapazitätsbestimmung ist der Umstand zu nennen, dass bei der Entladung an die untere Spannungsgrenze die Zelle relativ stark zurückrelaxiert. Dies ist nicht nur durch regeneriertes



(a) Umlagerung über gesamten SOC-Bereich



(b) Umlagerung über halben SOC-Bereich

**Abbildung 4.4:** Kapazitätswerte sowie Simulation für Experimentalzellen mit  $r_{cat} = 7.5$  mm, entsprechend der Konfiguration 2 [129].

Lithium aus dem Überhang bedingt, sondern auch durch die Polarisationsüberspannungen, welche sich während einer 1C-Entladung aufbauen. Daher relaxieren die Zellen vor allem im ersten Umlagerungsschritt auf eine um einiges höhere Ruhespannung zurück, welche einem Ladezustand von ca. 18 % entspricht.

Abb. 4.4b zeigt den Fall einer Umlagerung zwischen  $SOC = 0\%$  und  $SOC = 50\%$ . Erwartungsgemäß fallen die reversiblen Kapazitätsverluste geringer aus, da der Überhang in den Experimentalzellen auch nur zur Hälfte gefüllt wird.

#### 4.2.4 Parametrierung

Im Rahmen der Parametrierung des Überhangmodells wurde auf automatisierte Optimierungsroutinen verzichtet und die Parameter sowohl für den Überhang-Nutzungsgrad  $\eta_{oh}$  als auch für den Proportionalitätsfaktor  $k_0$  manuell angepasst. Alle weiteren für das Modell relevanten Parameter lassen sich entweder aus der Zellgeometrie herleiten oder sind angepasste Werte z.B. aus der Literatur [40, 56, 63, 119, 129] sowie Tabelle 4.7, welche im Rahmen der Überhangparametrierung für die jeweilige Aktivmaterialkombination als konstant vorausgesetzt werden.

##### Bestimmung des Proportionalitätsfaktors $k_{oh}$ für Experimentalzellen

Neben den Abmessungen der Experimentalzellen sowie der Elektrodenlagen in der Pouchzelle des Typ B zeigt Tabelle 4.2 auch die ermittelten Werte für den Überhang-Nutzungsgrad  $\eta_{oh}$  und den Proportionalitätsfaktor  $k_0^*$  für eine Referenz-Temperatur von  $T^* = 298.15$  K. Für die Temperaturabhängigkeit wird ähnlich zu Lewerenz et al. [90] ein simpler exponentieller Zusammenhang nach Gl. (4.2) angenommen:

$$k_0 = k_0^* \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,oh}}{\mathcal{R}} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (4.2)$$

mit einer Aktivierungsenergie von  $E_{A,oh} \approx 26 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was in etwa einer Beschleunigung der Ausgleichsprozesse um Faktor 1.4 mit Erhöhung der Temperatur von 10 K entspricht, wie von Hüfner et al. [89] berichtet.

Die ermittelten Werte für  $k_0^*$  sind konstant für Konfiguration 1 - 3. Diese besitzen allesamt den Double-Layer Separator von EL-Cell. Wie schon aus Abb. 4.3b entnehmbar ist, muss Konfiguration 4 eine geringere Austauschgeschwindigkeit zwischen Überhang- und Aktivbereich aufweisen. Außerdem besitzt Konfiguration 4 einen höheren reversiblen Anteil der Kapazität, wie ebenfalls in der Messung erkennbar ist. Ein dünnerer Separator verkleinert offenbar die laterale Komponente der Austauschströme während Stromphasen wodurch insgesamt kleinere Bereiche des geometrischen Überhangs zur effektiven Aktivfläche hinzugerechnet werden müssen. Je größer der Überhang, desto höher ist auch der Nutzungsgrad des Überhangs. Geht man davon aus, dass die laterale Komponente von Austauschströmen für größer werdende Überhänge nicht signifikant mitwächst, so strebt das Verhältnis von effektiver zu tatsächlicher Überhangfläche gegen eins, was auch den theoretischen Idealfall von  $\eta_{oh} = 1$  darstellt.

### Hochskalierung des Modells auf Pouchzellen

Die Hochskalierung auf großformatige Pouchzellen lieferte einen plausiblen Wert für  $k_0^* = 2.2 \times 10^{-6} \text{ mol V}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1}$  zwischen dem von Konfiguration 1-3 und Konfiguration 4 nach Tabelle 4.2. Folglich sind Experimente auf Experimentalzellebene durchaus geeignet, um Größenordnungen für den zeitlichen Ausgleich von Überhangeffekten auch für großformatige Pouchzellen zu bestimmen. Um die Verteilung der charakteristischen Überhang-Relaxationszeiten mit dem simplen 0D-Modellansatz abbilden zu können, wurden die in Tabelle 4.3 aufgelisteten Parameter verwendet. Diese fließen z.B. in Gl. (3.38)-Gl. (3.42) ein. Insgesamt gibt es Unterteilungen in vier kennzeichnende Überhangflächen  $p = [1, 2, 3, 4]$ . Die Stapel-Seitenflächen ( $p = 1, 2$ ) besitzen zudem eine Verteilung aufgrund leichter Verschiebungen der Lagen bedingt durch Fertigungstoleranzen  $\sigma_p$ .

**Tabelle 4.2:** Basisparameter des 0D-Überhangmodells für Experimentalzellen und Pouchzelle Typ B [129].

Parameter	Einheit	Konfig. 1	Konfig. 2	Konfig. 3	Konfig. 4	Pouch Typ B
$d_{\text{sep}}$	$\mu\text{m}$	218	218	218	28	20-30
$d_{\text{an}}$	$\mu\text{m}$			70.5		
$d_{\text{cat}}$	$\mu\text{m}$			60.0		
$r_{\text{cat}}$	mm	8	7.5	7	7.5	-
$r_{\text{an}}$	mm	9	9	9	9	-
$h_{\text{cat}}$	mm	-	-	-	-	135
$w_{\text{cat}}$	mm	-	-	-	-	173
$h_{\text{an}}$	mm	-	-	-	-	140
$w_{\text{an}}$	mm	-	-	-	-	175
$\eta_{\text{oh}}^{(1)}$	-	0.5	0.55	0.66	0.78	1
$k_0^{*(1)}$	$\text{mol V}^{-1} \text{m}^{-1} \text{d}^{-1}$	$4 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-6}$	$2.2 \times 10^{-6}$
$(C_C/24 - C_{1C;0})$	mAh	0.2	0.2	0.2	0.2	-

ANMERKUNG:

\*<sup>(1)</sup> manuell variiert für Parameteroptimierung

**Tabelle 4.3:** Parameter für die Verteilung der charakteristischen Überhangelemente des 0D-Überhangmodells von Pouchzelle Typ B.

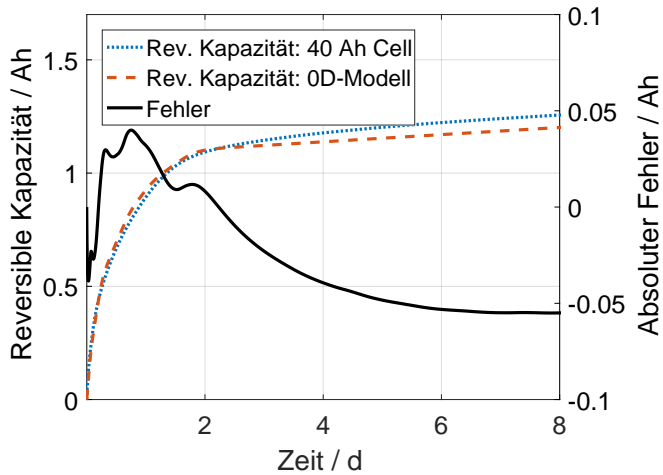
Lage / -	Stapel						Rand	
$n_{\text{layer}} / -$	33						$2 \cdot \frac{1}{2}$	
Bereich $p / -$	1			2			3	4
Laufindex / -	1	2	3	4	5	6	7	8
$\sigma / \text{mm}$	0.5						-	
$\rho / -$	0.5						-	
$b_p / \text{cm}$	135			173			140	175
$l_{\text{char}} / \text{mm}$	2	2.5	3	0.5	1	0.5	87.5	70
$A_{\text{oh}} / \text{dm}$	1.11	2.23	1.11	0.57	1.14	0.57	2.45	2.45

Für die Anpassung von  $k_0^*$  auf die Pouchzelle Typ B wurden die ebenfalls in [129] vorgestellten Messergebnisse einer mehrere Tage andauernden Entlade-CV-Phase verwendet, dargestellt in Abb. 4.5. Während dieser CV-Phase bei 3 V wird der Ladungsdurchsatz aufintegriert. Nach [89] kann der Ladungsdurchsatz in der CV-Phase näherungsweise mit der reversiblen Kapazität gleichgesetzt werden, welche sich in dem initial höherlithiierten Überhangbereich befindet. Die Zelle besaß, wie die Zellen in Abschnitt 4.4 auch, einen initialen SOC von etwa 70 %. Dies ist der Ladezustand, mit welchem die Zelle angeliefert und vor den Tests im Labor zwischengelagert wurde.

### 4.2.5 Validierung

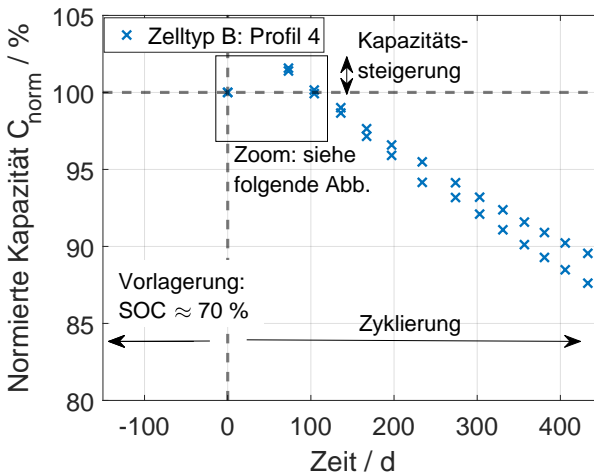
Für die Validierung des Anodenüberhangmodells wurde ein anwendungsnaher Fall gewählt, welcher zugleich als Motivation zur Entwicklung eines allgemeinen Überhangmodells diene. Wie später in Abschnitt 4.4 gezeigt wird, kam es während der groß angelegten Messreihe der zyklischen Alterung zu unvorhergesehenen Pausen während der Zyklisierung. Solche Testunterbrechungen,





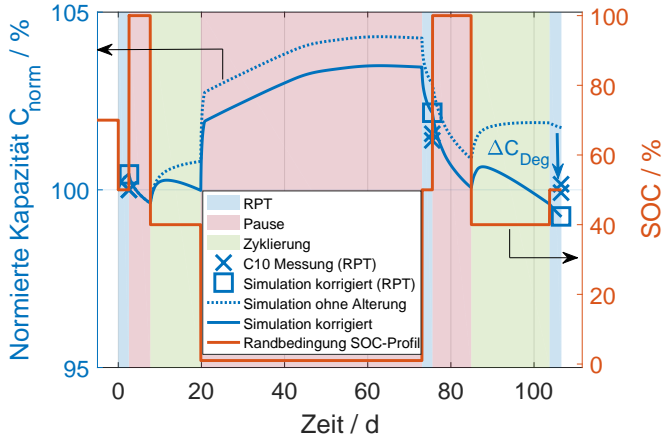
**Abbildung 4.5:** Vergleich des hochskalierten Modells auf Basis von superpositionierten Überhangbereichen mit dem aufintegrierten Ladungsdurchsatz einer Pouchzelle während einer mehrtägigen CV-Phase [129]. Dieser Ladungsdurchsatz korreliert nach [89] entsprechend mit der reversiblen Kapazität der Zelle.

vor allem wenn für die Pausen der Ladezustand nicht genau definiert wurde, beeinflussen den Verlauf der gemessenen Kapazitäten mitunter maßgeblich. Ist jedoch der Ladezustand während der Lagerphase bekannt und abweichend vom mittleren Ladezustand des restlichen Testprofils, so sind die Messdaten für die Validierung des Überhangmodells geeignet.



**Abbildung 4.6:** Kapazitätsverlauf für Profil 4 mit Kapazitäts-Überschwinger zwischen den ersten beiden RPTs. Verursacht wird das Ansteigen der nutzbaren Kapazität durch eine längere Testunterbrechung und Lagerphase bei niedrigem SOC. Für die Ansicht des vergrößerten Ausschnitts, siehe Abb. 4.7

Als Beispiel dienen die Zellen 5 und 23 von Profil 4, siehe hierzu Tabelle 4.8. Abb. 4.6 zeigt in der Gesamtübersicht für dieses Alterungsprofil einen scheinbaren Kapazitätszuwachs direkt zu Beginn der Messung zwischen RPT Nr. 1 und Nr. 2. Wie aus dem vergrößerten relevanten Ausschnitt in Abb. 4.7 ersichtlich wird, kam es während der zyklischen Alterungsmessung zu ungeplanten Pausenzeiten zu Beginn der Testreihe. Die Pausenzeiten, in denen auch keine Messwerte für die Zelle aufgezeichnet wurden, sind in Abb. 4.7 rot unterlegt. Demnach gab es zwischen Tag 20 und Tag 73 eine lange Lagerphase bei einem



**Abbildung 4.7:** Zoom-In von Abb. 4.6: Vergleich der simulierten Kapazitätswerte (Linien, blau) mit gemessenen C-10-Kapazitäten (X-Markierung) einer langen Lagerphase bei niedrigem SOC (Linie, rot). Die Simulation muss mit Gl. (4.3) und Gl. (4.4) um den Betrag der irreversiblen Alterung näherungsweise korrigiert werden.

sehr niedrigen SOC von annähernd 0 %. RPTs und Zyklierung fanden bei mittleren SOC von je 50 % bzw. 40 % statt. Der SOC während der Pausenzeit kann über die jeweils letzte gemessene Spannung vor der Pause und der ersten gemessenen Spannung nach der Pause abgeschätzt werden. Beispielhaft für Zelle 5 waren dies  $U = 2.5 \text{ V}$  bei  $t = 20 \text{ d}$  und  $U = 2.7 \text{ V}$  bei  $t = 73 \text{ d}$ . Mit dem ermittelten SOC-Profil als Randbedingung für das Überhang-Modell kann der Verlauf der theoretischen intrinsischen Kapazität für den Aktivbereich berechnet werden (gepunkteter Verlauf Abb. 4.7). Dieser Verlauf ist zunächst ohne Alterungsmechanismen und nur mit dem Überhangmodell ermittelt. Folglich muss für einen Vergleich mit den gemessenen Daten der simulierte Kapazitätsverlauf näherungsweise mit Gl. (4.3) und Gl. (4.4) um die Alterungseffekte korrigiert werden:

$$\frac{dC_{\text{irrev}}}{dQ} \approx \frac{C(t = 106 \text{ d}) - C(t = 75 \text{ d})}{Q(t = 106 \text{ d}) - Q(t = 75 \text{ d})} \quad (4.3)$$

$$C_{\text{korrigiert}}(t) = C_{\text{sim}}(t) + \frac{dC_{\text{irrev}}}{dQ} \cdot Q(t) \quad (4.4)$$

Es wird angenommen, dass die irreversible Kapazitätsverlustrate aus Gl. (4.3),  $dC_{\text{irrev}}/dQ$ , zwischen  $t = 106$  d und  $t = 75$  d ermittelt, auch für den Zyklierungszeitraum  $t = 9$  d bis  $t = 20$  d gilt. Diese wird von der simulierten reversiblen Kapazitätsänderung für den Vergleich mit Messdaten abgezogen, um die korrigierte Kapazität  $C_{\text{korrigiert}}$  zu erhalten. Dafür wird näherungsweise lineares Verhalten bezüglich der Variation von Lithiumverlusten und deren Auswirkung auf die Kapazitätsänderung nach Gl. (3.47) angenommen, wie es gemäß Gl. (3.51) in bestimmten Fällen legitim ist.

Die rechteckige Markierung in Abb. 4.7 zeigt den simulierten Wert zum Ende eines RPTs an, die Kreuzmarkierung die gemessene C/10-Kapazität im RPT. Bei den gemessenen Werten wird relativ zu BOL zunächst ein scheinbarer Kapazitätszuwachs um 1.5 % beobachtet. Da es sich um ein stark beanspruchendes Lastprofil handelt und definitiv irreversible Lithiumverluste durch Zyklierung zu erwarten sind, muss dieser trotzdem zu beobachtende Kapazitätszugewinn durch reversible Lithiumgewinne aus dem höherlithiierten Überhang überkompensiert werden. Als Randbedingung für den SOC in der Simulation aus Abb. 4.7 wurde ein simples Rechteckprofil mit konstantem mittleren SOC während der unterschiedlichen, farblich hinterlegten Phasen gewählt. Der initiale SOC sowohl für den Aktiv- als auch für den Überhangbereich wurde mit 70 % angesetzt, was dem Anlieferungszustand der Zellen entspricht. Auch die Simulation zeigt einen starken Kapazitätsanstieg nach der Lagerphase. Ohne Alterungseffekte beträgt dieser theoretische Anstieg sogar 3-4 %. Mit Korrektur um Alterungseffekte verringert sich der berechnete Wert auf etwas mehr als 2 % Kapazitätsanstieg. Mögliche Fehlerquellen beinhalten die noch ungenauen Kenntnisse über aufgetretene irreversible Verluste sowie unberücksichtigte Effekte durch sich verändernde Homogenitätszustände der Zelle. Diese Punkte werden im weiteren Verlauf noch näher betrachtet. Wendet man hingegen keinerlei Überhangkorrektur in den Modellen an, ergibt sich ein monoton fallender Zusammenhang für die Kapazität, was in

diesem Fall einen Fehler von mindestens 1.5 % bedeuten würde. Folglich ist bereits ein relativ simples Überhang-Simulationsmodell geeignet, um die beobachteten Kapazitätsüberschwinger nach langen Pausen zu beschreiben und Kapazitätsprognosen zu verbessern. Es ermöglicht somit in weiteren Schritten die Separation von reversibler und irreversibler Alterung, wie es in Gl. (3.52) bereits formuliert wurde.

### 4.3 Kalendarisches Alterungsmodell

Zur Parameterfindung für ein kalendarisches Alterungsmodell, wie in Abschnitt 3.5.5 formuliert, wurde in dieser Arbeit aus Zeit- und Kostengründen auf interne Daten [144] einer bereits vorhandenen und ausführlichen Messmatrix von Zelltyp A zurückgegriffen. Die Auswahl der kalendarischen Messungen war dabei auf den selben Hersteller beschränkt, welcher auch die Zellen für die zyklischen Alterungstests bereitstellte. Es handelt sich außerdem um eine serienah gefertigte Pouchzelle mit einer Nennkapazität von  $C_{\text{nom}} = 38 \text{ Ah}$ . Zudem ist davon auszugehen, dass sich die Elektrolytzusammensetzung nicht maßgeblich von den zyklisch gealterten Zellen unterscheidet. Unterschiede gibt es vor allem in den geometrischen Abmessungen und im Kathodenmaterial. Das Kathodenmaterial der kalendarisch gealterten Zellen ist laut Herstellerangaben NMC-111, das der zyklisch gealterten Custom-Zellen ist überwiegend NMC-622 aus einer Vorserienproduktion. Es ist daher davon auszugehen, dass sich die kalendarische Alterung der Großserienzellen von den Custom-Zellen unterscheiden kann. Auf das prinzipielle Vorgehen zur Modellierung, Parametrierung und der Simulationsmethodik wird dies jedoch keinen Einfluss haben. Im Design unterscheiden sich die Zellen in der Positionierung und Dimensionierung der Ableiter. Die zyklisch gealterten Zellen besitzen breite gegenüberliegende Ableiter (Abb. 4.14a), die Ableiter der kalendarisch gealterten Zellen sind nebeneinanderliegend auf einer Seite angebracht (Abb. 4.8d). Da per Definition die kalendarische Alterung, mit Ausnahme der regelmäßigen RPTs zur Kapazitäts- und Innenwiderstandsbestimmung, stromlos ist und somit bei idealen Versuchsbedingungen keine inhomogenen Alterungseffekte vorliegen, kann der Einfluss der Ableitergeometrie auf die kalendarische Alterung vernachlässigt werden.

#### 4.3.1 Messdaten

Die Messdaten für die Kapazitäts- und Widerstandsverläufe stammen aus einer unternehmensinternen Datenbank [144]. Die Tests selbst wurden beim

Zellhersteller durchgeführt. Leider stehen für eine detaillierte Auswertung keine Rohdaten zur Verfügung, unter anderem zum Schutz von vertraulichen Informationen. Variierende Parameter waren der SOC und die Lagerungstemperatur. Eine Übersicht über die Messpunkte liefert Tabelle 4.4. An jedem Messpunkt wurden drei Zellen identisch gelagert. Die Kapazitätsmessung erfolgte in diesen Tests ausschließlich mit Strömen von 1C. Folglich stehen nur dynamische Kapazitäten  $C_{1C}$  für die Auswertung zur Verfügung und es kann keine DVA durchgeführt werden. Abschnitt 4.3.2 befasst sich deshalb mit alternativen Möglichkeiten zur Parametrierung von Halbzellenalterungsmodelle bei entsprechend begrenztem Datenumfang.

Für eine erste qualitative Auswertung der Schädigung  $S_i \in \mathbb{N} \mid [1, 10]$  auf einer Skala von 0 bis 10, dargestellt durch die Kreissymbole in Tabelle 4.4, kann Gl. (4.5) benutzt werden. Die Funktionen *min*, *max* und *round* beziehen sich auf die gleichnamigen MATLAB-Funktionen.

$$S_i = 1 + \text{round} \left( \left( 1 - \frac{C_i - \min(C)}{\max(C) - \min(C)} \right) * 9 \right) \quad (4.5)$$

Man erkennt direkt den großen Einfluss von der Temperatur und Ladezustand. Am stärksten gealtert sind die Zellen bei 60 °C und hohen Lager-SOCs, was zu erwarten war.

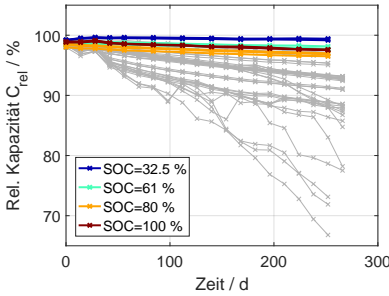
**Tabelle 4.4:** Messmatrix mit qualitativer Bewertung des Kapazitätsverlustes der zugrundeliegenden kalendarischen Alterungstests von Zelltyp A nach Gl. (4.5).

Temperatur/SOC	32.5 %	61 %	80 %	90 %	95 %	100 %
25 °C	○	○	⊙	-	-	⊙
45 °C	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
60 °C	⊙	⊙	⊙	⊙	●	●

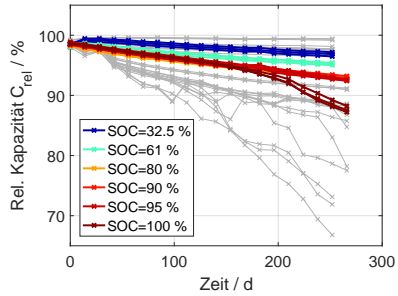
ANMERKUNG:

Punkte-Skala für Schädigung S

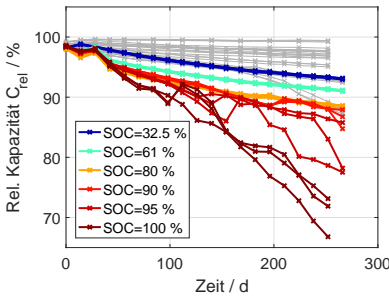
niedriger Kapazitätsverlust 1 ○, 2 ⊙, 3 ⊙, 4 ⊙, 5 ⊙, 6 ●, 7 ●, 8 ●, 9 ●, 10 ● hoher Kapazitätsverlust



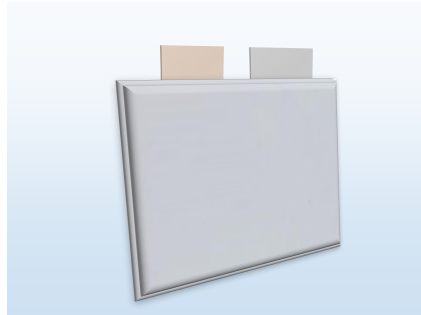
(a) Kalendarische Alterung bei 25 °C



(b) Kalendarische Alterung bei 45 °C



(c) Kalendarische Alterung bei 60 °C



(d) Zelldesign der kalendarisch gealterten Zelle vom Typ A.

**Abbildung 4.8:** Übersicht der Kapazitätsverläufe während kalendarischer Alterung bei unterschiedlichen Lagerungsbedingungen (a-c). Die jeweils unbeachteten Vergleichskurven sind grau eingefärbt. (d) zeigt eine Designskeizze des betreffenden Zelltyps A.

### 4.3.2 Parametrierung

Zur Parametrierung des kalendarischen Alterungsmodells müssen die spezifischen Alterungsraten  $k_{cal}$  der einzelnen Verluste bestimmt und das Passivierungsverhalten entsprechend über den Faktor  $p_{2,cal}$  aus Gl. (3.59) angepasst werden. Gesucht wird nun der funktionale Zusammenhang für  $\vec{\lambda}$ , welcher dann wiederum über die Abbildung Gl. (3.46)  $g(\vec{\lambda})$  den Zusammenhang mit der messbaren Größe der Kapazität bildet. Im Folgenden wird genauer auf die initial



festgelegten Modellparameter sowie die anschließende Optimierungsmethodik eingegangen.

### **Basisparameter des zugrundeliegenden Modells**

Zunächst wird ein Basisdatensatz für ein physikalisch-chemisches Modell benötigt, welches in der Lage ist, die Gleichgewichtszustände der zu betrachtenden Zelle zu beschreiben. Dazu gehören vor allem Informationen über die verwendeten Materialien, die Halbzellenpotentiale, geometrische Abmessungen und Informationen über die Eigenschaften der porösen Elektroden. In Tabelle 4.5 ist eine Übersicht über die benötigten Parameter gegeben, welche in Kapitel 3 eingeführt wurden. Die gemessenen Halbzellenpotentiale, abgekürzt OCP für *open circuit potential*, stammen aus einer Experimentalzellmessung mit C/24 Entladung. Die Lithierungsgrade  $\xi_{\text{el}}^{0\%}$  und  $\xi_{\text{el}}^{100\%}$  wurden über ein OCV-Fitting bestimmt. Dafür werden die Parameter für die maximale theoretische Lithiumkonzentration  $c_{\text{s,max}}$  benötigt, welche hier auf eine geltende Ziffer gerundet angenommen wurden nach Werten aus der Literatur [56, 63]. Der zugehörige Feststoffvolumenanteil  $\varepsilon_{\text{s}}^{\text{nom}}$ , welcher sich nicht trivial ermitteln lässt, wird dann berechnet aus den geometrischen Elektrodenabmessungen und der nominalen Kapazität. Zur Anpassung an die tatsächlich gemessenen Kapazitätsdaten wird noch zusätzlich  $\varepsilon_{\text{s}}^{\text{fit}}$  angegeben. Hierzu wird  $\varepsilon_{\text{s}}^{\text{nom}}$  mit dem Verhältnis von tatsächlich messbarer zu nominaler Kapazität skaliert.

### **Bestimmung der Degradationsraten im kalendarischen Alterungsmodell mittels nichtlinearer Optimierung ohne DVA**

Die simulierten Kapazitätsverläufe müssen über eine nichtlineare Optimierungsroutine iterativ an die Messdaten angepasst werden. Es wurden in dieser Messmatrix noch keine standardisierten C/10-Entladungen während des RPTs durchgeführt. Da in den reinen Kapazitätsverläufen aufgetragen über der Zeit jedoch weitaus weniger Informationsgehalt steckt als in einer Quasi-OCV und der daraus resultierenden DVA/ICA, müssen zunächst einige vereinfachende Annahmen zu den Alterungsmechanismen getroffen werden:

Tabelle 4.5: Basisparameter für Zelltyp A

Parameter	Einheit	Kathode	Anode
<i>Material</i>	—	NMC-111	Graphit
<i>OCP</i>	V vs. Li <sup>+</sup> /Li		
$\xi_{el}^{0\%}$	—	0.8547	0.0472
$\xi_{el}^{100\%}$	—	0.3844	0.9153
$C_{s,max}$	mol m <sup>-3</sup>	50000	30000
$\epsilon_{nom}$	—	0.5522	0.5362
$\epsilon_s^{fit} (*)$	—	0.5348	0.5193
$d_{el}$	µm	61	68
$w_{el}$	mm	165	166
$h_{el}$	mm	155	159.5
$A_{el}$	m <sup>2</sup>	1.6167	1.6879

ANMERKUNG:

(\*) Skalierungsfaktor: 0.9685 für Übertrag nominale Kapazität -> Fit-Kapazität

- Der Verlust von aktivem Anodenmaterial ist vernachlässigbar klein, da bei reiner kalendarischer Alterung kein Lithium-Plating auftritt und keine Poren durch übermäßige Deckschichtbildung verstopft werden:

$$\frac{dAML_{\text{cal,an}}}{dt} = \frac{k_{\text{cal,AML}_{\text{an}}}}{p_{1,\text{cal,AML}_{\text{an}}} + p_{2,\text{cal,AML}_{\text{an}}} \cdot AML_{\text{cal,cat}}} = 0 \text{ d}^{-1} \quad (4.6)$$

Diese Annahme wird zudem durch die Ergebnisse aus der zyklischen Alterung in Abschnitt 4.4 gestützt, welche ebenfalls so gut wie keine Degradation der Anode aufweisen.

- Die Kathodenverluste zeigen kaum passivierendes Verhalten. Der initiale Wert für  $p_2$  wird deshalb klein gewählt, in der Größenordnung um  $\approx 0.1$ .
- Der Wert  $p_1 = 1 = \text{const.}$  wird nicht mit optimiert und Unterschiede der Degradationsraten an den Messpunkten werden allein über Variation von  $k_{\text{cal}}$  abgebildet. Diese Alterungsrate wird in einer Lookup-Tabelle mit SOC- und Temperaturabhängigkeiten abgelegt.
- Die Verlustraten werden größer mit zunehmender Temperatur. Es tritt kein Lithium-Plating und kein Partikel-Cracking oder ähnliche zyklische Degradationsmechanismen auf, welche verstärkt bei tiefen Temperaturen beobachtbar sind. Negative Gradienten in Temperaturrichtung innerhalb der Lookup-Tabellen für  $k_{\text{cal}}$  Abb. 4.13 werden deshalb mittels Regularisierung nach Gl. (4.9) mit einem größeren Residuum in der Optimierungsroutine „bestraft“.
- Die SOC-Abhängigkeit der Verlustraten besitzt einen kontinuierlichen Verlauf, weshalb ebenfalls zu große negative Gradienten mittels Regularisierung vermieden werden sollen.

Mit Hilfe der analytischen Lösung in Gl. (3.62) werden die Lithiumverluste und die Kathodenverluste global für alle vorhandenen Datenreihen in der Messmatrix optimiert. Hierbei bekommt jeder Messpunkt eine eigene lokale

Verlustrate  $k_{\text{cal}}$ . Die Passivierungsparameter  $p_2$  werden nicht individuell sondern global angefitet. Dadurch wird einer Überanpassung durch zu viele freie Parameter vorgebeugt. Die Wahl des Passivierungsfaktors hat einen großen Einfluss auf die Extrapolations- bzw. Prädiktionsfähigkeit des Modells. Zu klein gewählte Werte überschätzen die Alterung, zu hohe Werte entsprechend unterschätzen die Alterung zunehmend mit voranschreitender Zeit. Deshalb wird für die Validierung der Inter- und Extrapolationsfähigkeit der Datensatz zeitlich in Parametrierungs- und Validierungsdaten aufgeteilt, wie es auch von Hahn et al. [12] am Beispiel einer kalendarisch gealterten Zelle durchgeführt wurde. Das selbe Vorgehen findet sich auch bei der Validierung des zyklischen Alterungsmodells in Abschnitt 4.4.5 wieder.

Die Bildung des globalen Residuums  $r_{\text{global}}$ , welches es im Optimierungsproblem zu minimieren gilt, setzt sich neben den Abweichungen von berechneter und gemessener Kapazität  $r_C$  auch aus Regularisierungsanteilen  $r_{\text{grad}}$  für Temperatur- und SOC-Abhängigkeiten zusammen. So werden negative Gradienten für  $k_{\text{cal}}$  in den Lookup-Tabellen bestraft, der Suchraum somit eingeschränkt und physikalisch nicht sinnvolle Ergebnisse sowie lokale Minima weitestgehend ausgeschlossen.

$$r_{\text{global}} = \begin{pmatrix} r_C \\ r_{\text{grad}} \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

$$r_C = y_{\text{sim}} - y_{\text{meas}} \quad (4.8)$$

$$r_{\text{grad}} = \begin{pmatrix} \beta_T & 0 \\ 0 & \beta_{\text{SOC}} \end{pmatrix} \cdot \nabla k_{\text{cal}}(T, \text{SOC}) \quad (4.9)$$

$$= \begin{pmatrix} \beta_T \cdot \frac{\partial k_{\text{cal}}}{\partial T} \\ \beta_{\text{SOC}} \cdot \frac{\partial k_{\text{cal}}}{\partial \text{SOC}} \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

Die Werte für die Gewichtungsfaktoren  $\beta_T$  und  $\beta_{SOC}$  müssen gegebenenfalls manuell angepasst werden, sodass  $r_{grad}$  in der selben Größenordnung liegt, wie  $r_C$ . Außerdem gilt für  $\beta_T$  folgender funktionaler Zusammenhang:

$$\beta_T = \begin{cases} \beta_T = 0 & \text{fr } \frac{\partial k_{cal}}{\partial T} > 0 \\ \beta_{SOC} = 1 & \text{fr } \frac{\partial k_{cal}}{\partial T} \leq 0 \end{cases} \quad (4.11)$$

$$\beta_T = \begin{cases} \beta_{SOC} = 0 & \text{fr } \frac{\partial k_{cal}}{\partial SOC} > 0 \\ \beta_{SOC} = 1 & \text{fr } \frac{\partial k_{cal}}{\partial SOC} \leq 0 \end{cases} \quad (4.12)$$

Für die Bereinigung der zyklischen Alterung von Zelltyp B ist das kalendarische Alterungsmodell von Zelltyp A nötig. Das Verfahren ist vergleichbar mit der von Hoog et al. [66] veröffentlichten Vorgehensweise zur Modellerstellung. Auch Sarasketa-Zabala et al. [138] trennen die zyklischen sowie kalendarischen Alterungsanteile und bereinigen die zyklische Degradation entsprechend. Für diesen Schritt und alle weiteren Simulationsstudien werden alle verfügbaren Daten mit in die Parametrierung einbezogen, die Auftrennung in Parametrierungs- und Validierungsdaten findet folglich nur zu Zwecken der Validierung statt. Aus dem kalendarischen Alterungsmodell abgeleitete Größen sollen mit dem größtmöglichen Umfang an Messdaten parametriert werden, um auch eine möglichst hohe Extrapolationsgüte zu erzielen.

### Korrelation der Verluste mit dem Innenwiderstand

Um die Entwicklung des Innenwiderstands mit der Alterung genauer zu betrachten, wurde eine Korrelationsanalyse für die zwei ermittelten dominanten Alterungsmechanismen  $LL$  und  $AML_{cat}$  durchgeführt. Abb. 4.9 zeigt alle verfügbaren Datenpunkte für  $R_{norm}$  aufgetragen über den jeweiligen simulierten Verlusten. Es ist klar erkennbar, dass es sich bei Zelltyp A um einen exponentiellen Trend handelt. Dieser ist für beide Verlustarten ablesbar. Um zu klären, für welche Verlustart  $\Lambda$  eine ausgeprägtere Korrelation vorliegt, werden die Datenpunkte mit der Regressionsfunktion in Gl. (4.13) beschrieben. Der resultierende Wert für das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  der Regression wird in

Abb. 4.9a und Abb. 4.9b jeweils angegeben. Die Koeffizienten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  in Gl. (4.13) wurden mit der MATLAB Curve Fitting Toolbox identifiziert. Aus dem Vergleich der  $R^2$ -Werte geht hervor, dass der Verlauf der Innenwiderstandserhöhung eher mit den Verlusten von effektiv zyklbarem Lithium korreliert. Aus [119] ist aber auch bekannt, dass Kathodenverluste ihrerseits wieder mit Lithiumverlusten korrelieren. Aufgrund der komplexen Querbeziehungen kann folglich nur qualitativ eine bessere Korrelation zu Lithiumverlusten ermittelt werden, über die Ursachen der Innenwiderstandserhöhung kann mittels der Korrelationsanalyse jedoch keine eindeutige Aussage getroffen werden. Für eine erste Abschätzung der Veränderung des Widerstandsverhaltens einer Zelle ist diese Erkenntnis jedoch ein vielversprechender Ansatzpunkt. Für genauere Vorhersagen bezüglich des dynamischen Verhaltens degradierter Zellen sind weitere Untersuchungen notwendig.

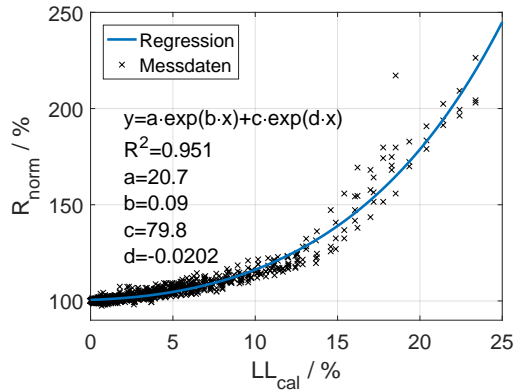
$$R_{\text{norm}} = a \cdot \exp(b \cdot \Lambda) + c \cdot \exp(d \cdot \Lambda) \quad (4.13)$$

### 4.3.3 Validierung

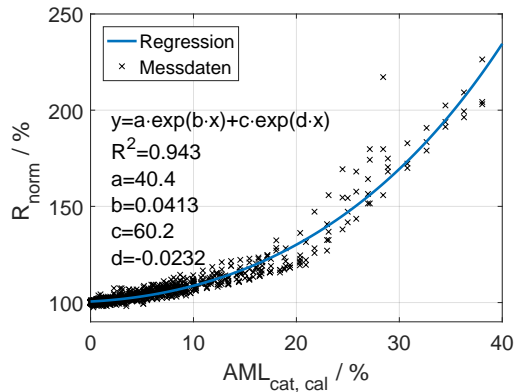
#### Validierung der zeitlichen Inter- und Extrapolationsfähigkeit

Zur Beurteilung der Modellgüte können unterschiedliche Fehler  $E$  betrachtet werden. In diesem Fall wurde der betragsmäßig maximale Fehler *MaxE maximum error*, der normalisierte mittlere absolute Fehler (*mean absolute error*, MAE) und die Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (*root mean squared error*, RMSE) in einem Zeitintervall von  $[t_m, \dots, t_n]$  der  $N$  Messpunkte mit Index  $i$ ,  $i \in [1, \dots, N]$  aus der Messmatrix entsprechend der Definitionen in Gl. (4.14), Gl. (4.15) und Gl. (4.16) verwendet:

$$\text{MaxE}_i = \max(|y_{\text{sim},i} - y_{\text{meas},i}|) \quad (4.14)$$



(a) Korrelation mit Lithiumverlust



(b) Korrelation mit Kathodenaktivmaterialverlust

**Abbildung 4.9:** Korrelationsanalyse für den Verlauf des relativen Widerstandsanstiegs mit unterschiedlichen Verlusten. Eine Exponentialfunktion zeigt sich als gute Näherung für die Verläufe, wobei generell eine bessere Korrelation mit den ermittelten Werten für Lithiumverluste erreicht wird.

$$MAE_i = \frac{1}{m-n} \sum_{k=m}^{k=n} (y_{\text{sim},i}(k) - y_{\text{meas},i}(k)) \quad (4.15)$$

$$RMSE_i = \frac{1}{m-n} \sum_{k=m}^{k=n} \left( \sqrt{(y_{\text{sim},i}(k) - y_{\text{meas},i}(k))^2} \right) \quad (4.16)$$

Zur Berechnung des Fehlers an jedem Zeitpunkt  $t_k$  wurden die simulierten Werte und die gemessenen Werte entsprechend linear auf dieselben Zeiten interpoliert.

Der resultierende mittlere Gesamtfehler aller Messpunkte ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel:

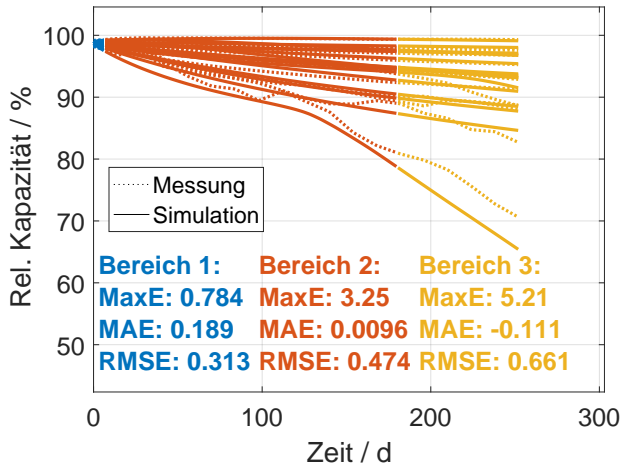
$$\bar{E} = \frac{1}{m-n} \sum_{i=m}^{i=n} (E_i) \quad (4.17)$$

Abb. 4.10 sowie Abb. A2 bis Abb. A3 im Anhang zeigen exemplarisch für unterschiedliche Zeitpunkte von  $t_m$  die farblich entsprechend markierten Bereiche 1-3 sowie die bereichsweise berechneten Fehlerwerte. Der erste Messpunkt, entsprechend Bereich 1 (blaue Kurven) im Zeitraum von  $t = 1 \text{ d} - 7 \text{ d}$  wurde nicht in die Parametrierung aufgenommen. Dieser Bereich ist von initialen Überhangeffekten dominiert und aufgrund der fehlenden Informationen über die Formierung und Vorlagerung können nur Schätzungen über den initialen Überhang-Lithiierungsgrad mit in die Modellierung einfließen.

Es wurden lediglich Kapazitätswerte in Bereich 2 (rote Kurven) für die Parametrierung verwendet. Die resultierenden Fehler liefern Aussagen über die Fähigkeit des Modells, im zeitlichen Verlauf der Alterung zu interpolieren.

Bereich 3 (gelbe Kurven) ist für die Bestimmung der Extrapolationsgüte wichtig. Dadurch wird gezeigt, dass der für Bereich 2 ermittelte funktionale Zusammenhang auch für spätere Zeitpunkte noch Gültigkeit hat. Je weiter in die Zukunft extrapoliert wird, desto größer wird jedoch der zu erwartende Fehler. Der betragsmäßig größte maximale Fehler  $MaxE = 10.2\%$  wurde mit dem sehr kurzen Parametrierungszeitraum von 60 d in Abb. A2 für Bereich 3 ermittelt.

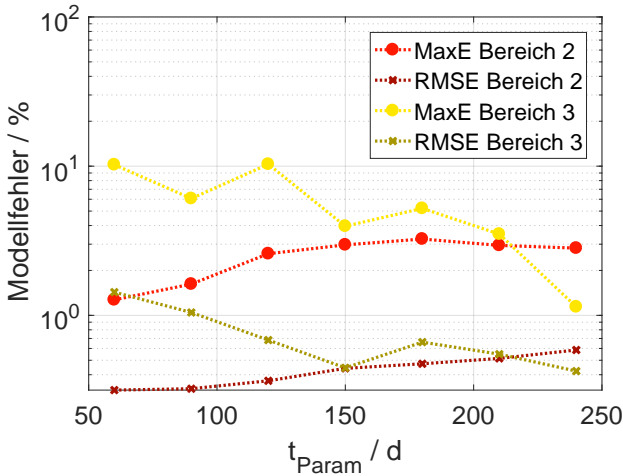




**Abbildung 4.10:** Beispiel für die Auftrennung der Daten in Parametrierungs- und Validierungsdaten nach  $t_{Param} = 180$  d.

Dies war auch zu erwarten, da mit einer knappen Datenbasis Werte für eine Dauer von mehr als 180 d in die Zukunft extrapoliert werden.

Werden wie in Abb. A2 bis Abb. A3 jeweils immer alle Daten aufgeteilt auf Parametrierungs- und Validierungsdatensätze, so wird mit höheren Werten für  $t_m$  der Extrapolationsfehler scheinbar kleiner. Dies liegt daran, dass das Modell auch nicht mehr so weit extrapoliert. Abb. 4.11 zeigt ergänzend die Verläufe des maximalen Fehlers für unterschiedliche Datenaufteilungen. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit größerem Parametrierungsdatensatz der maximale Fehler in der Extrapolation schneller abnimmt. Für den Bereich 2 ist der maximale Fehler stabil mit Werten zwischen 1 % – 4 %. Insgesamt verbessert sich die Vorhersagefähigkeit des Modells also deutlich mit besserer Datenbasis. Der globale RMSE für Bereich 2 ist zudem durchgehend  $< 1$  %, was auf eine sehr robuste und ausgeglichene Optimierungsroutine schließen lässt.

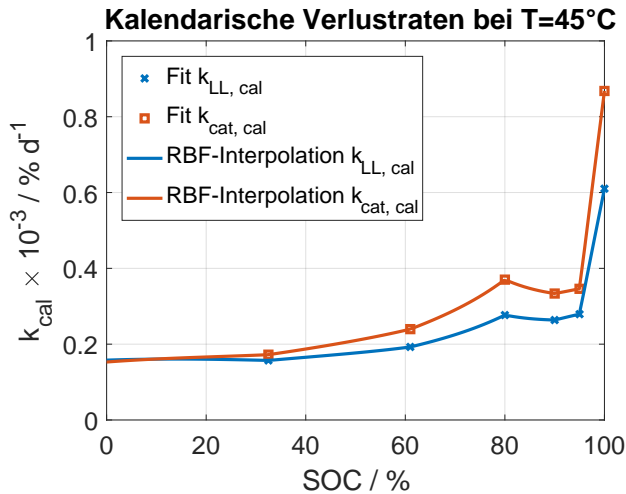


**Abbildung 4.11:** Verläufe der Fehlerfunktionen MaxE und RMSE für Bereich 2 und Bereich 3. Mit ausreichend langer Testdauer kann der MaxE der Vorhersage deutlich reduziert werden. Für  $t_{\text{param}} = 215 \text{ d}$  gilt in etwa  $\text{MaxE}_2 \approx \text{MaxE}_3$ , was als Kriterium für die Mindesttestdauer herangezogen werden kann.

### Interpolation zwischen Stützstellen im Parameterraum

Es liegt nun ein Parametersatz für die lokalen kalendarischen Alterungsraten  $k_{\text{cal}}$  für jede Stützstelle der Messmatrix vor, festgelegt über  $\vec{u}_{\text{cal}} = (\text{SOC}, T)^\top$ , sowie ein Wert für den global optimierten Passivierungsfaktor  $p_2$  eines jeden Verlustes  $\Lambda$ . Für jede Kombination der Elemente in  $\vec{u}$ , welche nicht Teil der Messmatrix waren, muss nun noch eine Berechnungsvorschrift zur Inter- und ggf. Extrapolation der Stützstellen im Parameterraum definiert werden. Dafür wurden zunächst Randpunkte, auch *ghost points* genannt, außerhalb des Messbereichs festgelegt, an denen die kalendarische Alterung quasi Null gesetzt wird:

$$k_{\text{cal}}(0^\circ\text{C}, 0\% \text{ SOC}) = k_{\text{cal}}(0^\circ\text{C}, 100\% \text{ SOC}) = 0\% \text{ d}^{-1} \quad (4.18)$$



**Abbildung 4.12:** Die Interpolation zwischen den Punkten erfolgt mittels radialer Basisfunktionen [145].

Zur Ermittlung aller weiteren Werte wurde auf eine von Alex Chirokov [145] geschriebene Funktion zurückgegriffen, welche mittels linearer radialer Basisfunktionen inter- und extrapoliert. Abb. 4.12 zeigt exemplarisch den Verlauf der inter- und extrapolierten kalendarischen Verlustraten. Der Vorteil solcher Funktionen ist, dass diese mit Daten auf unstrukturierten Gittern zurechtkommen und sich beliebig auf mehrdimensionale Probleme erweitern lassen. Dies kann nützlich sein, wenn z.B. eine weitere Einflussgröße der Alterungsrate identifiziert wird und deshalb Datenstrukturen nur minimal angepasst werden müssen. Ähnlich flexibel ist man auch, falls nachträglich Messpunkte hinzugefügt werden sollen. Allerdings kann es je nach Eingangsgrößen nötig sein, dass die Dimensionen auf dieselbe Größenordnung normiert werden müssen, ganz ähnlich den Residuen bei einem Optimierungsalgorithmus.

## Finaler Parametersatz des kalendarischen Alterungsmodells

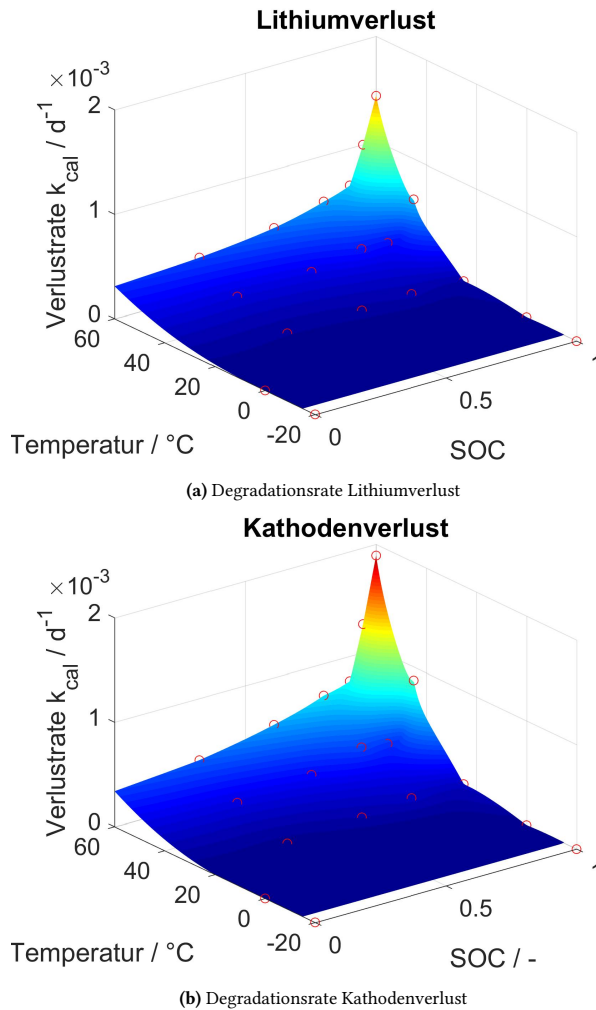
Die Ergebnisse der Optimierungsroutine sind neben den zwei Lookup-Tabellen für die kalendarischen Alterungsraten in Abb. 4.13 auch die beiden Passivierungsparameter:

- $k_{\text{cal}}^{\text{LL}}$  in Abb. 4.13a
- $p_{2,\text{cal}}^{\text{LL}} = 4.65$
- $k_{\text{cal}}^{\text{AML,cat}}$  in Abb. 4.13b
- $p_{2,\text{cal}}^{\text{AML,cat}} = 1.33$

Aufgrund des ausgeprägten nichtlinearen Verhaltens, vor allem bei hohen Temperaturen und hohen Zellspannungen, wurden durchgängig größere Raten für die Kathodendegradation abgeschätzt. Abb. A1 im Anhang zeigt auch einen direkten Vergleich zweier Alterungsfits mit einem empirischen Fit und dem Fit des Halbzellenmodell für Messpunkte bei  $T = 45\text{ °C}$  mit hohem und niedrigem Lager-SOC, welche zum einen nichtlineares Degradationsverhalten zeigen, zum anderen auch temporäre Kapazitätsanstiege. Abb. A1 zeigt, dass das physikalisch-chemisch fundierte Halbzellenalterungsmodell mit Anodenüberhangkorrektur in der Lage ist, beide Phänomene abzubilden. Da jedoch keine Daten für DVA vorhanden sind, mit welchen man z.B. die erhöhte Kathodendegradation direkt nachweisen kann, ist das Modell noch als empirisches, jedoch physikalisch-chemisch motiviertes Modell zu betrachten. Um diesem Umstand zu begegnen, wird nun im folgenden Unterkapitel eine zweite Messmatrix einer zyklischen Messreihe mit Zelltyp B analysiert. Aufbauend auf den bisherigen Erkenntnissen wird das zyklische Alterungsmodell mittels DVA parametrieret.

## 4.4 Zyklisches Alterungsmodell

Eine Herausforderung bei der Bestimmung der reinen zyklischen Alterung ist die Tatsache, dass es keine Messmethodik gibt, welche ausschließlich zyklische



**Abbildung 4.13:** Grafische Darstellung der kalendarischen Degradationsraten des Lithiumverlusts  $k_{\text{LL,cal}}$  und des Kathodenaktivmaterialverlusts  $k_{\text{cat,cal}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur und des SOC.

Degradation in Lithium-Ionen-Zellen hervorruft. Da die Experimente oft über Monate und Jahre andauern, wird die zyklische Alterung stets von kalendari-schen Alterungseffekten und reversiblen Anodenüberhangeffekten überlagert. Dennoch kann mit Hilfe geeigneter Annahmen und Modellen zu den überla-gerten Effekten eine Aussage über die zyklischen Anteile getroffen werden. Im Folgenden wird zunächst die Datenbasis für das zyklische Alterungsmodell erläutert. Die Planung der Messung fand intern in Kooperation mit Kollegen statt. Besonders hervorzuheben ist an dieser Stelle die Zusammenarbeit mit Mathias Storch. Die Versuche selbst wurden von einem externen Messinstitut durchgeführt. Anschließend wird genauer auf die Parametrierungsmethodik mittels DVA und ICA eingegangen. Dies ermöglicht einen detaillierten Blick in die Zelle zur Quantifizierung der einzelnen Verluste.

### 4.4.1 Experimenteller Aufbau

Ziel der Messreihe war, die dominierenden Schädigungsmechanismen unter gemäßigten Belastungen innerhalb des regulären Betriebsfensters zu identifizieren und zu quantifizieren. Dabei war von Beginn an geplant, Lithium-Plating bestmöglichst auszuschließen. Deshalb wurde für alle Zellen ein niedriger Ladestrom von 0.5 C gewählt. Nach dem Kenntnisstand zum Zeitpunkt des Messbeginns entsprach dies dem maximal zulässigen Ladestrom bei 0 °C [146]. Die angegebenen Ladeströme von Storch et al. [146] wurden mit einem ver-gleichbaren Verfahren bestimmt, wie es auch in der Veröffentlichung von Sieg et al. beschrieben wird [100]. Das verwendete Ladekennfeld wurde jedoch nicht über Alterung korrigiert und es wurden noch keine Inhomogenitäten oder erhöhte Innenwiderstände berücksichtigt. Es zeigte sich im weiteren Verlauf, dass trotzdem Lithium-Plating am Messpunkt mit der Temperatur von 0 °C auftrat, wie es sich bereits bei der Messdatenauswertung andeutete sowie durch Post-Mortem-Analyse bestätigt wurde [146].

**Tabelle 4.6:** Ergebnisse der ICP-OES-Analyse von Kathodenmaterial, welches in Zelltyp B zum Einsatz kam [37, 148].

	Nickel	Mangan in $\frac{\text{mg}}{\text{g}(Probe)}$	Cobalt	Molverhältnis x:y:z -
gealterte Kathode 1	298	119	130	5.4 : 2.3 : 2.3
gealterte Kathode 2	288	116	126	5.4 : 2.3 : 2.3
BOL Kathode	277	112	121	5.4 : 2.3 : 2.3

### Zellauswahl und charakteristische Daten

Abb. 4.14a zeigt eine Zelle vom Typ B mit den entsprechenden Maßen der Ableiter, der Pouch und des Stapels. Die Nennkapazität von Zelltyp B beträgt 39 Ah und ist damit um etwa 1 Ah größer dimensioniert als Zelltyp A. In Tabelle 4.7 sind zudem die grundlegenden Parameter für das Halbzellenmodell aufgelistet. Der gewählte Zelltyp besitzt etwa 80 mm breite, gegenüberliegende Ableiter. Durch breite Ableiter und den dadurch niedrigeren Widerständen, erwärmt sich die Zelle weniger stark unter Hochstrombelastungen und die Stromdichteverteilung fällt insgesamt homogener aus. Sowohl Du et al. [60] als auch Zhang et al. [147] führten eine Simulationsstudie mit unterschiedlichen Ableiterkonfigurationen durch und bestätigten darin eine homogenere Temperatur- und Stromverteilung durch gegenüberliegende und relativ breite Ableiter. Durch die Eigenerwärmung der Zelle in zyklischen Belastungsphasen wird sich dennoch ein dynamisches Temperaturprofil mit Gradienten ausbilden. Nach [60, 147] ist ein Hot-Spot in der Zellmitte am wahrscheinlichsten. An den Randflächen der Zelle und den Ableitern kann über Konvektion Wärme an die Umgebungsluft abgegeben werden. Bei einer guten Kontaktierung der Zelle und vor allem in Pausenphasen wird über breite Ableiter und die angeschlossenen Lastleitungen zusätzlich Wärme über Wärmeleitung aus der Zelle abgeführt.

Zur genaueren Charakterisierung des Kathodenmaterials, wurden Daten einer chemischen Analyse ausgewertet [37, 148, 149]. Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) lieferte die Ergebnisse in

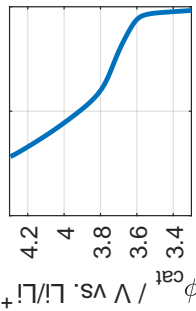
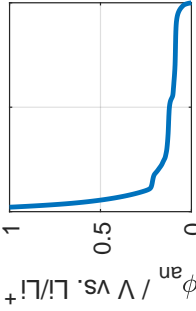
Tabelle 4.6. Neben einer ungealterten BOL-Probe, wurden auch zwei Proben von Kathoden aus einer zyklisch gealterten Zelle eines von Zelltyp B abgewandelten Designs mit identischem Kathodenmaterial entnommen. Unabhängig vom Design und des Alterungszustands zeigten diese quasi identische molare Verhältnisse der Elemente Nickel, Mangan und Cobalt von 5.4 : 2.3 : 2.3. Die signifikante Abweichung vom zunächst angenommenen idealen Verhältnis 6 : 2 : 2 kann somit nicht durch Alterungseffekte oder etwaige Messungenauigkeiten erklärt werden. Entgegen den Erwartungen nach Herstellerangabe handelt es sich offenbar nicht um eine reine NMC-622 Kathode, sondern vermutlich einen Blend. Dies ist an den erhöhten Molanteilen der Elemente Cobalt und Mangan im Vergleich zum Nickelanteil zu erkennen. Anschließend intern durchgeführte Analysen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestätigten die Vermutung, dass neben überwiegend vorkommenden Partikel der Zusammensetzung 6 : 2 : 2 auch vereinzelte Partikel der Zusammensetzung 1 : 1 : 1 im Bulkmaterial vorhanden sind [149], wie es auch in dem zur Veröffentlichung eingereichten Manuskript von Storch et al. [146] erwähnt wird.

### **Spannplattenaufbau**

Neben der Auswahl eines geeigneten Zelldesigns, welches eine möglichst homogene Lastverteilung hinsichtlich der Strom- und Wärmeentwicklung gewährleistet, wurde bei der Versuchsplanung zusätzlich Augenmerk auf die mechanische Beanspruchung gelegt. Abb. 4.14b zeigt den verwendeten Spannplattenaufbau mit Federn und einer eingebauten Zelle. Für den sicheren Betrieb der Pouchzellen über lange Zeiträume ist es erforderlich, die Zellen zu verspannen. Da vor allem bei erhöhten Temperaturen und hohen Zellspannungen der Elektrolyt verstärkt zersetzt wird, entstehen Gasblasen. Aus diesem Grund beobachteten Matadi et al. [97] und Storch et al. [102] auch verstärktes Lithium-Plating bei sonst kalendarisch gealterten Zellen. Die Gasblasen, welche sich zwischen Anode und Kathode während der Lagerung ansammeln, verursachen lokal erhöhte Stromdichten bei regelmäßig durchgeführten Check-Up Tests



Tabelle 4.7: Daten für Zelltyp B

Parameter	Einheit	Kathode	Anode
<i>Material</i>	–	NMC-622 (+ 111)	Graphit
<i>OCP</i>	V vs. Li <sup>+</sup> /Li		
$\xi_{\text{el}}^{0\%}$	–	0.9241	0.0181
$\xi_{\text{el}}^{100\%}$	–	0.2878	0.8830
$c_{s,\text{max}}$	mol m <sup>-3</sup>	49069	29593
$\epsilon_s$	–	0.5080	0.5274
$l_{\text{el}}$	μm	60.0	70.5
$w_{\text{el}}$	mm	135	141
$h_{\text{el}}$	mm	173	175
$A_{\text{el}}$	m <sup>2</sup>	1.5414	1.6285

und verfälschen durch verstärkte Lithiumabscheidung die Alterungsmessung [97, 102]. Durch die Verspannung der Zellen soll verhindert werden, dass sich Gasblasen zwischen den Elektroden ansammeln. Das Gas wird stattdessen in die eigens dafür vorgesehenen Gastaschen am Zellrand gepresst. Cannarella et al. [150] beobachteten ebenfalls, dass eine leichte Vorverspannung im Größenbereich bis ca. 100 kPa sich positiv auf die Lebensdauer der Zelle auswirkt, verglichen mit dem nicht verspannten Fall. Im unverspannten Fall war verstärkt Delamination zu beobachten. Zu hohe Drücke wiederum führten laut Cannarella zu verstärkter Deckschichtbildung und erhöhten Lithiumverlusten. Für die Federverspannung wurden je sechs Federn des Typs *0D12370* von Febrotec verwendet [146]. Mit der Federrate  $c = 15.575 \text{ N mm}^{-1}$ , einer Federlänge von  $L_0 = 31.5 \text{ mm}$  und einer Einbaulänge von  $L_1 = 24 \text{ mm}$  ergibt sich eine Federkraft  $F_s$  von ca. 700 N:

$$F_s = 6 \cdot (L_0 - L_1) \cdot c = 700.875 \text{ N} \quad (4.19)$$

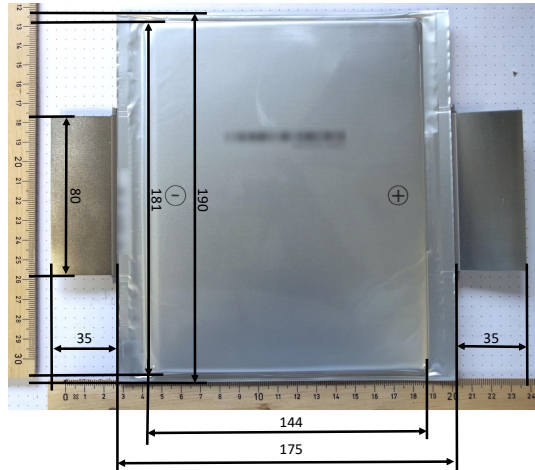
Zusätzlich lastet noch das Gewicht  $F_g$  einer Aluminiumplatte mit der Masse von ca. 4.5 kg auf der Zelle:

$$F_g = 9.81 \text{ m s}^{-2} \cdot 4.5 \text{ kg} = 44.145 \text{ N} \quad (4.20)$$

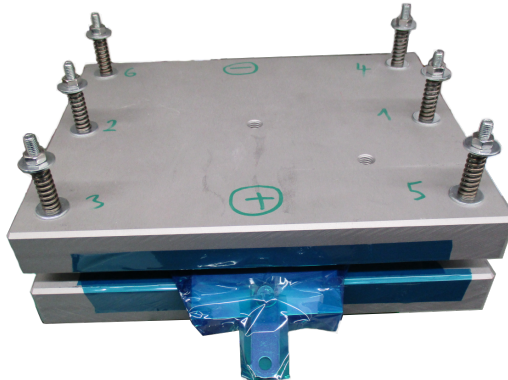
Daraus ergibt sich der auf der Zelle lastende Druck  $p_{\text{stack}}$  mit einer Wirkfläche  $A_{\text{stack}} = 0.144 \text{ m} \cdot 0.181 \text{ m} = 0.026064 \text{ m}^2$ :

$$p_{\text{stack}} = \frac{F_g + F_s}{A_{\text{stack}}} = \frac{44.145 \text{ N} + 700.875 \text{ N}}{0.026064 \text{ m}^2} = 28584 \text{ Pa} \quad (4.21)$$

Nach [150] wird die Zelle mit einem Druck in der Größenordnung von 28.6 kPa im idealen Bereich zyklert. Selbst bei einem hohen Zelldickenwachstum von 2 mm über die Alterung würde man dank der Federn nur Drücke von etwa 35.8 kPa erreichen. Folglich kann mechanische Überbeanspruchung als Alterungsursache im weiteren Testverlauf grundsätzlich ausgeschlossen werden. Ein weiterer positiver Effekt der massiven Verspannvorrichtung ist die hohe thermische Leitfähigkeit der Aluminiumplatten, welche zumindest auf der



(a) Äußere Abmessungen der zyklerten Pouchzelle vom Typ B. [151].



(b) Spannplattenaufbau für Zyklierung

**Abbildung 4.14:** Zelle vom Typ B aus zyklischer Messmatrix.

Zelloberfläche Temperaturgradienten schnell abbaut und dadurch zur Homogenisierung beiträgt. Zudem besitzen die je rund 4.5 kg schweren Platten im

Vergleich zur nur rund 0.682 kg schweren Zelle eine hohe thermische Masse, wodurch Temperaturschwankungen abgeschwächt werden. Zur Kontrolle der Zelltemperaturen sind in die oberen Aluminiumplatten Löcher mit Schraubgewinde eingelassen. Hier wurden je Zelle zwei PT100-Schraubensensoren eingesetzt. Diese wurden mit einer Feder vorverspannt, sodass der Kontakt mit der Zelloberfläche gewährleistet ist. Vor dem Einschrauben wurde der Sensorkopf noch mit Temperaturleitpaste versehen.

### 4.4.2 Versuchsdurchführung

In Tabelle 4.8 ist die komplette Messmatrix der zyklischen Alterung von Zelltyp B aufgelistet. Insgesamt wurden 13 unterschiedliche Belastungsprofile abgetestet, bei denen jeweils Umgebungstemperatur, SOC-Bereich und die Entladestromrate der Konstantstromzyklisierung variiert wurden. Außerdem ist noch die Zell-ID für detailliertere Auswertungen im weiteren Verlauf angegeben sowie die Anzahl an durchgeführten RPTs und eine erste qualitative Bewertung der Schädigung hinsichtlich der entnehmbaren Kapazität bei einer Stromrate von  $C/10$  im letzten RPT. Für die Vergleichbarkeit wurden die Zellen, die nach dem siebten RPT aus der Zyklisierung entnommen wurden, hier nicht berücksichtigt. Zur Klassifizierung in eine der Schädigungsklassen  $S$ ,  $S \in [1, 2, \dots, 10]$ , dargestellt mit den Kreissymbolen, wurde Gl. (4.5) benutzt. Die Zellen haben allesamt ähnlich hohe Ladungsdurchsätze erfahren. Diese lagen bei den Zellen ab  $15^\circ\text{C}$  mit 14 RPTs im Bereich zwischen 1380 und 1520 äquivalenter Vollzyklen. Die Zellen bei  $0^\circ\text{C}$  hatten nur etwa 1230 äquivalente Vollzyklen aufgrund längerer CV-Phasen, verursacht durch die hohen Polarisationswiderstände und stark verlangsamte Relaxationsprozesse. Betrachtet man die Profile mit den höchsten Kapazitätsverlusten sowie die zugehörigen Testbedingungen, ergibt sich ein diversifizierteres Bild im Vergleich zur kalendarischen Alterung. Zunächst sind die Zellen aus Profil 6, welche bei  $T = 60^\circ\text{C}$  getestet wurden, sehr stark degradiert. Hier bestätigt sich wieder der negative Einfluss von hohen Temperaturen auf die Zellalterung. Auffällig stark ist jedoch auch die Alterung bei einem anderen Temperaturextrem, näm-

lich Profil 10 bei  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Wie bereits erwähnt, ist dies auf Lithium-Plating zurückzuführen. Offensichtlich war ein Ladestrom von 0.5 C trotz moderatem SOC-Bereich während der Zyklierung noch zu hoch. Ein weiterer auffälliger Punkt in der Matrix ist Profil 4 mit einem hohen DOD von 80 %. Hier variieren auch die Kapazitäten der beiden Zellen stärker, als dies bei allen anderen Profilen der Fall ist. Obwohl bei moderaten  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  getestet wurde, degradierten die Zellen vergleichsweise stark. Die genannten Profile werden im weiteren Verlauf bei der Analyse der Alterungsmechanismen noch hervorgehoben und genauer betrachtet.

**Tabelle 4.8:** Messmatrix der zyklischen Alterungsmessung

Profil	T /°C	SOC <sub>min</sub> /%	SOC <sub>max</sub> /%	DOD /%	I <sub>dch</sub> /h <sup>-1</sup>	Zelle	RPTs	S
1	30	35	55	20	1	2	14	⊙
						3	14	⊙
						29	7	-
2	30	35	55	20	3	27	14	⊙
						31	14	⊙
3	30	35	55	20	5	1	7	-
						16	14	⊙
						18	14	⊙
4	30	0	80	80	1	5	14	⊙
						23	14	⊙
5	30	80	100	20	1	4	14	⊙
						22	14	⊙
6	60	35	55	20	1	8	14	⊙
						9	7	-
						10	14	⊙
7	45	35	55	20	1	6	14	⊙
						13	14	⊙
8	45	68	88	20	1	7	14	⊙
						21	14	⊙
9	15	35	55	20	1	14	14	⊙
						15	14	⊙
10	0	35	55	20	3	11	14	⊙
						12	14	⊙
11	30	68	88	20	1	17	14	⊙
						19	14	⊙
						20	7	-
12	30	50	70	20	1	24	14	⊙
						25	14	⊙
13	30	5	25	20	1	26	14	⊙
						28	7	-
						30	14	⊙

ANMERKUNG:

Punkte-Skala für Schädigung S

niedriger Kapazitätsverlust 1 ⊙, 2 ⊙, 3 ⊙, 4 ⊙, 5 ⊙, 6 ⊙, 7 ⊙, 8 ⊙, 9 ⊙, 10 ⊙ hoher Kapazitätsverlust

### 4.4.3 Messdaten

Insgesamt wurden fast 400 RPTs analysiert, unter anderem mit C/10 Entladekurven, welche im Rahmen der Datenauswertung mit dem in Abschnitt 3.3 vorgestellten DVA-Fitalgorithmus ausgewertet wurden. Somit erhält man neben Kapazitätsverläufen auch Informationen über den Verlauf der einzelnen Verluste. Zusätzlich gibt es mit dem Parameter  $\sigma_{LL}$  ein Maß für die Homogenität der Lithiumverteilung. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem empirisch bestimmten HLD-Wert (*homogeneity of lithium distribution*) von Lewerenz et al. [87],  $\sigma_{LL}$  steht jedoch im Rahmen der quantitativen DVA über Gl. (3.55) in direktem Zusammenhang mit dem Elektroden-Balancing der einzelnen Aktivbereiche und liefert dadurch einen Parameter, welcher in Zukunft im Rahmen der Alterungsmodellierung variiert und direkt an Alterungsmodelle gekoppelt werden kann.

Die Kapazitäten und Verluste werden in den nächsten Abschnitten über der Zeit als x-Achse dargestellt. So lassen sich kalendarische Alterungsanteile und Überhangeffekte im Anschluss besser korrigieren und nachvollziehen, jedoch können zyklische Alterungsanteile durch leicht voneinander abweichende Ladungsdurchsätze der Profile fehlinterpretiert werden. Deshalb zeigt Abb. A12 bis Abb. A16 im Anhang die unterschiedlichen Kapazitätsverläufe auch über dem Ladungsdurchsatz in Abhängigkeit der variierten Versuchsbedingungen, welche im Folgenden der Reihe nach ausführlicher diskutiert werden.

## Variation Temperatur

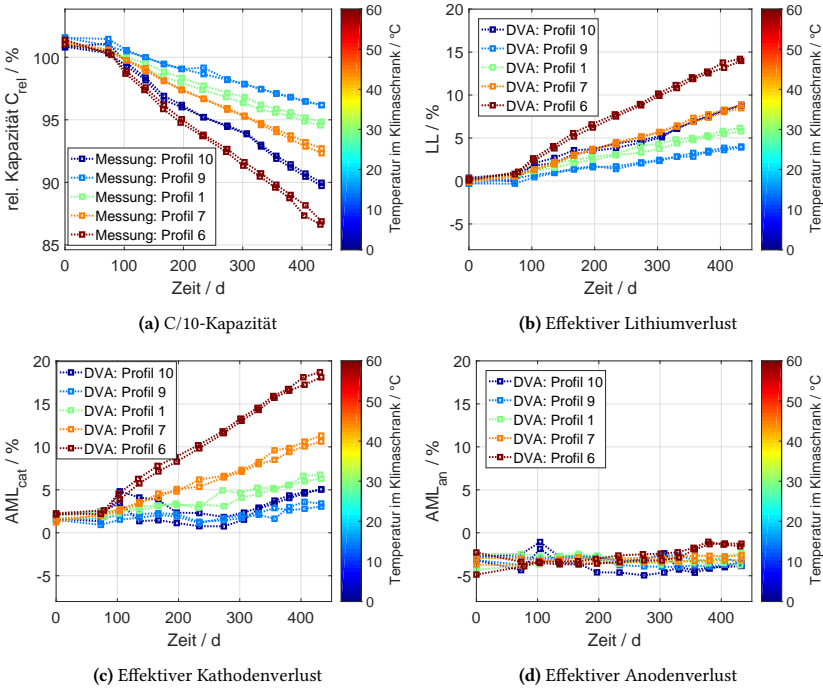


Abbildung 4.15: Übersicht der Verluste für Profile mit variabler Temperatur.

In Abb. 4.15a sowie Abb. A12 sind die Verläufe der C/10-Kapazität für unterschiedliche Temperaturen farblich hervorgehoben. Die zur Linienfarbe jeweils korrelierende Temperatur kann mit Hilfe der Colormap bestimmt werden. Die Profile mit Nummer 10, 9, 1, 7 und 8 sind nach zunehmender Umgebungstemperatur sortiert. Alle Profile besaßen den selben DOD von 20% mit einem maximalen SOC von 55%, was bei der verwendeten SOC-OCV-Definition einer Ladeschlussspannung von 3.7 V entspricht. Die den Profilen zugehörigen Bedingungen sind auch in Tabelle 4.8 ausführlich aufgelistet. Einzige

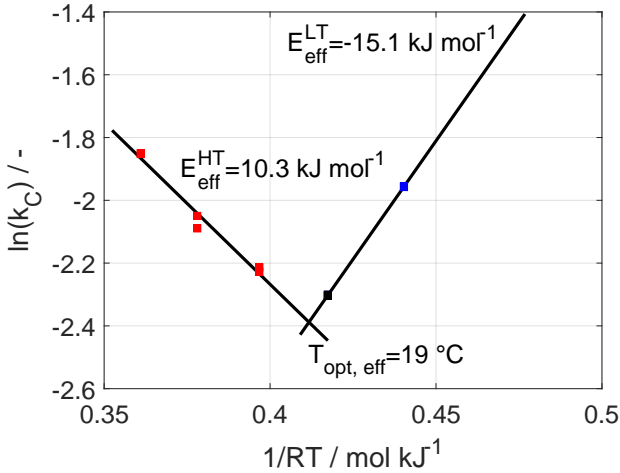


Ausnahme bei den Zyklierungsbedingungen stellt das Profil 10 bei 0 °C dar, welches anstatt der standardmäßigen 1C-Entladung eine 3C-Entladung im Stromprofil besitzt. Wie aber aus einer Variation der Stromraten später noch ersichtlich wird, ist der Einfluss der Entladestromrate bei identischem DOD in diesem Falle weitestgehend vernachlässigbar. Dadurch wird Profil 10 auch mit in den Vergleich der unterschiedlichen Umgebungstemperatureinflüsse aufgenommen.

Zunächst ist erkennbar, dass im Temperaturbereich von 15 °C bis 60 °C die Zellkapazitäten mit zunehmender Temperatur schneller abnehmen. Dieses Verhalten war auch zu erwarten, da generell Nebenreaktionen wie die Bildung von Deckschichten und die damit einhergehende Zersetzung des Elektrolyten mit höheren Temperaturen beschleunigt abläuft. Auffällig stark ist die Alterung hinsichtlich der Kapazitätsabnahme bei den Zellen mit 0 °C Umgebungstemperatur ausgeprägt. Diese degradieren nach Abb. A12 ähnlich stark wie die Zellen bei 60 °C. Durch etwas abweichende Ladungsdurchsätze liegt der äquivalente Kapazitätsverlust zeitlich gesehen in Abb. 4.15a aber zwischen 45 °C und 60 °C. Offenbar wurden an diesem Messpunkt die Ladeströme zu hoch gewählt und es trat verstärkt Lithium-Plating auf. Ein sehr ähnliches temperaturabhängiges Verhalten der Kapazitätsabnahme wurde auch von Waldmann et al. [11] beobachtet. Sie verwendeten 18650-Zellen mit Graphit/Kohlenstoff-NMC-111 Chemie. Jedoch war laut Waldmann et al. bereits bei Temperaturen < 25 °C Lithium-Plating der bestimmende Alterungsfaktor. Neben der Wahl des Zell-Designs können aber selbstverständlich die Ladeströme erheblichen Einfluss darauf haben, ab welcher Temperatur Lithium-Plating verstärkt auftritt. Die Bestimmung der Lithium-Platinggrenzen bei unterschiedlichen Temperaturen und Ladeströmen wurde für eine Pouchzelle beispielsweise ausführlich von Sieg et al. [100] betrachtet.

Zur Erstellung von Abb. 4.16 nach [11] und der Bestimmung von Aktivierungsenergien wird zunächst eine Kapazitätsdegradationsrate  $k_C$  eingeführt:

$$k_C = \frac{C_{\text{int},2} - C_{\text{int},1}}{t_2 - t_1} \quad (4.22)$$



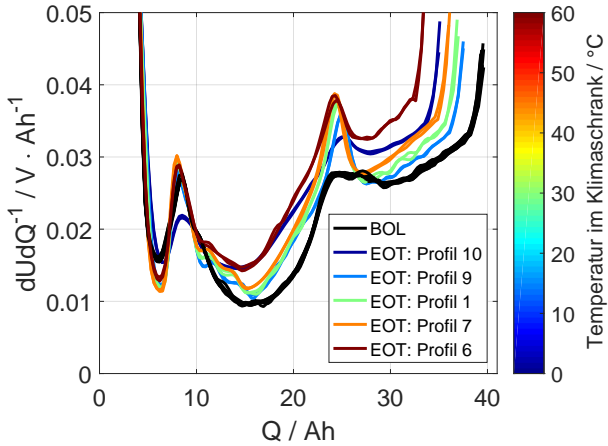
**Abbildung 4.16:** Abschätzung der effektiven Aktivierungsenergien für Hoch- und Tieftemperatur-Alterung analog zu Waldmann et al. [11]. Es wurden nur die miteinander vergleichbaren Profile mit  $SOC_{max} = 55\%$  betrachtet.

mit der Kapazitätsdifferenz zwischen Testbeginn  $C_{int,1}$  (BOT) und Testende  $C_{int,2}$  (EOT) normiert auf die Zeitdifferenz  $\Delta t = t_2 - t_1$ .

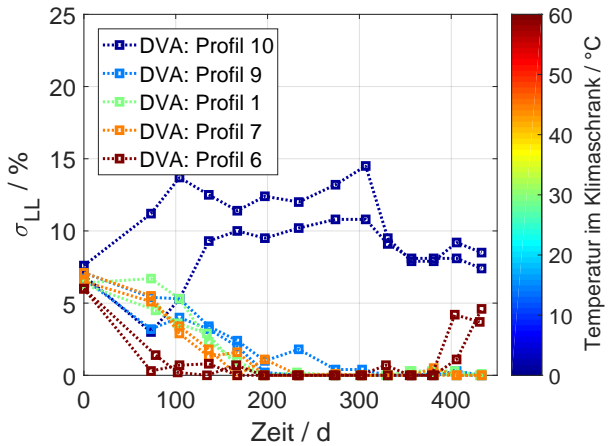
Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der effektiven Verluste in Abb. 4.15b - Abb. 4.15d, so fällt auf, dass Profil 7 bei 45 °C und Profil 10 bei 0 °C nahezu die gleichen effektiven Verluste an zyklisierbarem Lithium aufweisen. Da bei 0 °C die kalendarische Alterung vernachlässigbar klein ist, bedeutet dies im Umkehrschluss, dass Profil 10 eine sehr viel stärkere zyklische Alterung aufweisen muss als Profil 7. Eine mögliche Erklärung ist das zuvor erwähnte Lithium-Plating bei den tiefen Temperaturen. Im Kathodenverlust ist Profil 10 jedoch nicht so auffällig und liegt signifikant unterhalb der Verluste von Profil 7. Anodenverluste sind bei keinem der Profile vorhanden. Die alterungstechnisch sehr stabile Anode dieses Zelltyps wurde in der Literatur experimentell in einer Post-Mortem-Analyse von Sieg et al. [124] nachgewiesen. Deshalb ist davon auszugehen, dass die Plating-Deckschicht bei Profil 10 noch nicht die

Poren zusetzt. Darauf deutet auch der überwiegend lineare Kapazitätsverlust hin. Der Kapazitätsverlust ist bei Profil 7 nicht so stark, da der erhöhte Kathodenverlust nicht limitierend ist. Wie bereits in Abschnitt 3.5 erläutert, wirkt sich der Kathodenverlust bis zu einem gewissen Anteil über das verschobene Balancing der Elektroden positiv auf die entnehmbare Kapazität aus.

Neben einem starkem Verlust an zyklierbarem Lithium, ist Profil 10 auch auffällig im Verlauf von  $\sigma_{LL}$ , wie in Abb. 4.17b zu sehen. Ein konstant höherer Wert bedeutet eine durchweg breite Verteilung von Lithium innerhalb der Zelle gemäß Gl. (3.7), also Inhomogenitäten im Halbzellen-Balancing. Dies kann ein Indiz dafür sein, dass auftretendes Lithium-Plating eher lokal auftritt und nicht großflächig homogen. Zudem sind die Konzentrationsausgleichsprozesse aufgrund inhomogener Lithiumverluste und dem Überhang bei tiefen Temperaturen kinetisch gehemmt. In Abb. 4.17a wurden neben allen BOL-Kurven der Zelle (schwarz) auch die jeweils letzte DVA-Kurve des 14. RPTs (farbig) geplottet. Aus den DVA-Kurven in Abb. 4.17a lässt sich trotz inhomogener Alterung noch gut der anodenspezifische Peak bei  $Q = 24$  Ah erkennen, welcher bei allen Profilen mit Temperaturen  $T \geq 15^\circ\text{C}$  prägnanter ausgeprägt ist im Vergleich zu BOL. Am BOL-Punkt zeigen alle Profile eine initiale Inhomogenität mit Werten für  $\sigma_{LL}$  bis etwa 7.5%. Da die Zellen vom Typ B identisch sind mit denen in [119], ist auch hier davon auszugehen, dass diese initiale Inhomogenität auf Überhangeffekte zurückzuführen ist. Eine mögliche Erklärung ist, dass die anfänglich delithiierten Anodenüberhänge sich nicht komplett an den Anlieferungs-SOC von etwa 70% angeglichen haben. Dies ist auf das Plateau der Phasen 2-1 in Abb. 2.4 zurückzuführen. Durch kleine Potentialdifferenzen wird ein weiterer Ausgleich der Lithiumkonzentrationen stark verlangsamt. Es liegen folglich gleichzeitig zwei unterschiedlich lithiierte Anodenbereiche vor, welche jeweils unterschiedliche effektive Lithiumverluste hervorrufen. Dadurch „verschwimmt“ die DVA-Kurve der Vollzelle, da die Bereiche über die Ableiterfolien parallelgeschaltet sind.



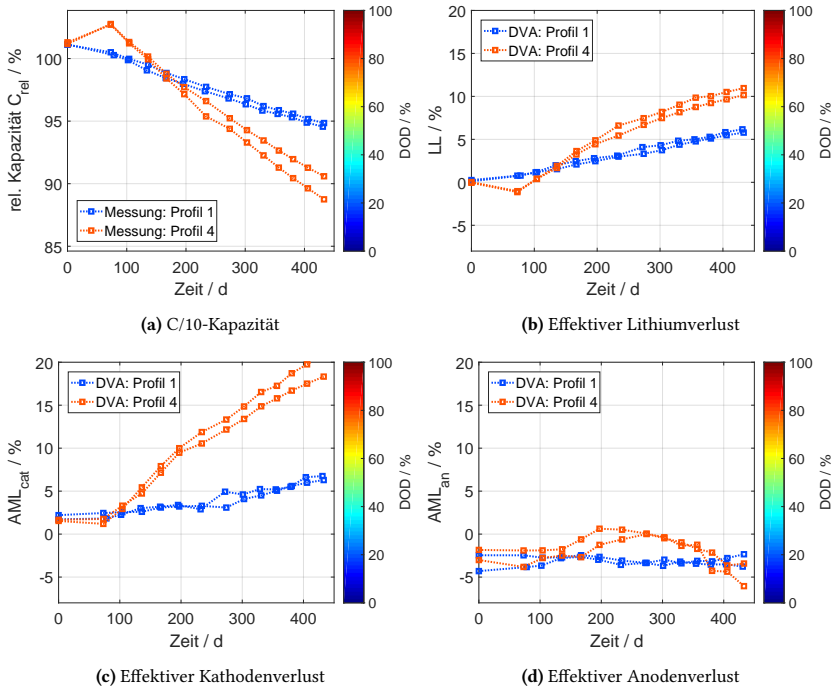
(a) DVA-Kurven für *begin of life* (BOL) sowie *end of test* (EOT).



(b) Breite der Lithiumverteilung  $\sigma_{LL}$  im zeitlichen Verlauf.

**Abbildung 4.17:** DVA-Kurven und Breite der Lithiumverteilung für Profile mit variabler Temperatur.

## Variation DOD



**Abbildung 4.18:** Übersicht der Verluste für Profile mit variablem DOD.

Abb. 4.18a sowie Abb. A13 zeigen die Kapazitäten der beiden Profile 1 und 4 mit jeweils unterschiedlichen DODs von 20% und 80%. Aus den Kapazitätsverläufen lässt sich eindeutig der negative Einfluss eines hohen SOC-Hubs erkennen. Bei nahezu identischem Ladungsdurchsatz und identischer Zyklierungszeit zeigt Profil 1 zum Testende hin einen Kapazitätsverlust von etwa 2 Ah, wohingegen Profil 4 zwischen 4 Ah bis 5 Ah messbaren Kapazitätsverlust zeigt. Es zeigt sich aber auch deutlich der Einfluss des Anodenüberhangs. Da es zum Start der Testreihe eine unvorhergesehene Pause von ca. 60 Tagen Dauer gab,

wurden Zellen bei teils unterschiedlichen Ladezuständen zwischengelagert. Während dieser Lagerphase glichen sich Lithiumgehalte in den Überhang- und Aktivbereichen einander an. Im Falle der Zellen 5 und 23 aus Profil 4 wurden diese im entladenen Zustand bei einer Spannung von 2.5 V - 2.7 V gelagert. Dadurch wird ein Großteil des Lithiums aus dem Überhang in den aktiven Bereichen interkaliert. Für die effektiven Lithiumverluste bedeutet dies, dass sie relativ zum vorangegangenen Wert abnehmen und je nach Wahl des BOL-Referenzzustandes können diese negative Werte annehmen, wie es auch in Abb. 4.18b der Fall ist.

Die Zellen 2, 3 und 29 hingegen lagerten bei einer Spannung von 3.6 V - 3.7 V, was somit dem mittleren SOC Bereich der Zyklisierung entspricht. Dementsprechend ist auch kein abruptes Ansteigen oder Abfallen der C/10-Kapazität zu beobachten. Mehr als deutlich zeigt sich hier der Bedarf an einer entsprechenden Korrektur der reversiblen Kapazität zur Ermittlung der rein irreversiblen Degradationsanteile. Solche unvorhergesehenen Pausen können die Messergebnisse einer teuren Versuchsreihe maßgeblich beeinflussen. Für zukünftige Messreihen zur Bestimmung der Degradation einer Zelle ist es sehr ratsam, ein Standard-Vorgehen zu definieren, sollte es beispielsweise zu Abbrüchen des Testings aufgrund von Wartungsarbeiten oder Ähnlichem kommen. Dies beinhaltet z.B. die Definition eines vor Abbruch des Tests eingestellten Lager-SOCs.

Betrachtet man das Verhältnis von Lithiumverlust zu Kathodenverlust der Profile 1 und 4, zeigt sich ein beachtlicher Unterschied. Während das Verhältnis  $LL : AM L_{cat}$  bei Profil 1 noch ca. 1:1 ist, resultiert ein vierfach höherer DOD in einem Verhältnis von 1:2. Die Lithiumverluste haben sich in der gleichen Zeitspanne und fast identischem Ladungsdurchsatz verdoppelt, der Kathodenverlust vervierfacht. Die effektiven Anodenverluste sind im Mittel, wie bei den zuvor betrachteten Profilen, quasi null. Einzige Auffälligkeit ist, dass für Profil 4 zunächst eine positive Steigung der ermittelten Anodenverluste zu verzeichnen ist, nach etwa 250 Tagen diese jedoch wieder negativ wird. Zum selben Zeitpunkt ändert sich die Steigung der Kathodenverluste. Zudem steigt

die Streuung der Zellen 5 und 23, sowohl in der direkt gemessenen Kapazität als auch den Lithium- und Kathodenverlusten.

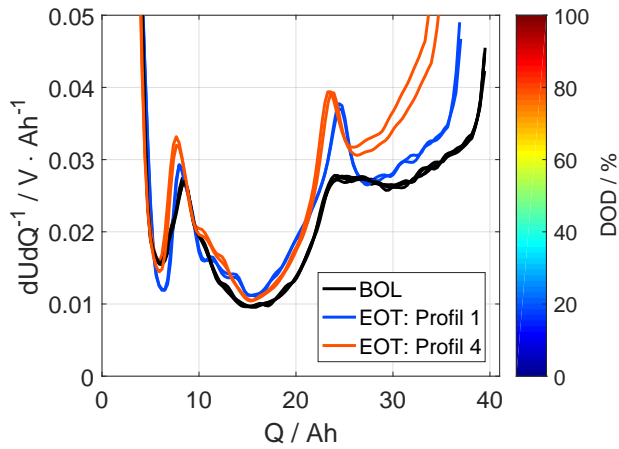
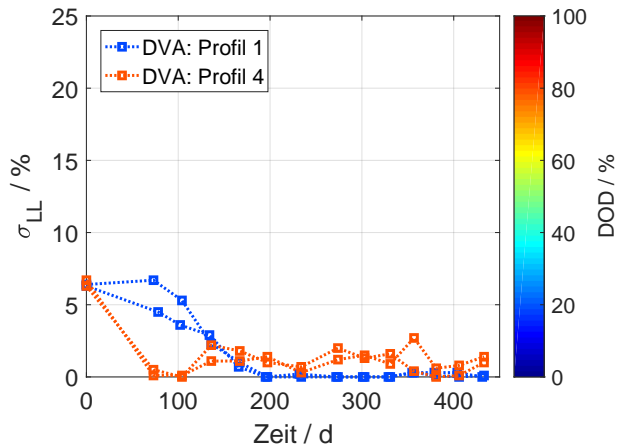
Eine Hypothese, welche sich aus dem empirischen Verhalten ableiten lässt, ist, dass diese Beobachtungen in direktem Zusammenhang mit der auffällig hohen Kathodendegradation stehen. Durch die konstant hohen DODs werden die Sekundärpartikel des Kathodenmaterials stark beansprucht und mechanische Spannungen führen zu einem raschen Aufbrechen der Agglomerate. Sun et al. [105] führten strukturmechanische Berechnungen an Agglomeraten und es zeigte sich bei den initialen Zyklen eine erhöhte Bruchrate. Unter der Annahme, dass sich in Folge der induzierten Spannungen intergranulare und reaktive Bruchflächen bilden, ist nach Self et al. [152] bei hohen Zellspannungen von 4.3 V von verstärkter Bildung gasförmiger Produkte wie z.B.  $\text{CO}_2$  an der positiven Elektrode auszugehen. Gasblasen setzen sich nach Matadi et al. [97] in den Poren fest. Kupper et al. [25] stellten zudem ein Elektrolyt-Alterungsmodell vor und modellierten den Gasanteil der Porenräume. Kommt es folglich zur Gasbildung, können die Gasblasen zu inaktiven Anodenbereichen oder gar einer lokalen Austrocknung führen, wodurch sich der in der Anfangsphase beobachtete effektive Anstieg der Anodenverluste erklären ließe. Diese scheinbaren Aktivmaterialverluste sind jedoch reversibel, da sich die Gasblasen lösen können, sich in den Gastaschen der Pouchzelle ansammeln oder z.B. an der Anode wieder abreagieren [152].

Je länger die Zelle zyklisiert wird, umso weniger intakte Agglomerate liegen im Fall eines Aufbrechens von Partikel vor. Es wird nach anfänglich hohen Bruchraten wahrscheinlich ein Bereich erreicht, an dem die restlichen Agglomerate nicht weiter aufbrechen, da die hierfür notwendigen kritischen Spannungen im Sekundärpartikel durch die Zyklisierung nicht mehr erreicht werden. Bestehende Risse dehnen sich jedoch weiter aus [105]. Der Argumentation zufolge stellt sich ein neues Gleichgewicht mit niedrigerer Degradationsrate ein. Interessant ist, dass die einzelnen Abschnitte in der Kathodenalterung linear verlaufen. Ein linearer Zusammenhang deutet darauf hin, dass die angenommenen Bruch- und Defektraten direkt mit der Anzahl an Zyklen korrelieren. Da aber sämt-

liche Degradationsprozesse parallel ablaufen, kann der kombinierte Verlauf als eine, sich passivierende, Degradationsreaktion interpretiert werden. Für NMC-622 beobachteten Cho et al. [153] ebenfalls eine zunächst starke, dann abschwächende Kapazitätsabnahme des Kathodenmaterials. REM-Aufnahmen zeigen auch intergranulare Risse. Allerdings ist der Verlauf der Kathodenkapazität kontinuierlich abnehmend und nicht in zwei separate, jeweils lineare Bereiche trennbar. Um den Sachverhalt zu klären, sind in dieser Richtung weitere Untersuchungen nötig. Jedenfalls sind zum jetzigen Zeitpunkt noch keine vergleichbaren quantitativen Modellierungsansätze bekannt, welche die zyklische Kathodenalterung auf zwei unterschiedliche Zeit- und Größenskalen auftrennen. Lim et al. [154] nennen ebenfalls, neben Strukturänderungen auf atomarer Ebene, das Aufbrechen an Korngrenzen als Hauptalterungsursache von nickelreichem NMC-811.

Ein qualitativer Blick auf die DVA-Kurven in Abb. 4.19a bestätigt die Ergebnisse des automatisierten DVA-Fittings. Die Anode zeigt sich überaus robust, bei Profil 4 ist eine stark erhöhte Steigung im hohen SOC-Bereich beobachtbar, was nach Abb. 3.8 auf die erhöhten Kathodenverluste zurückzuführen ist. Die Zellen beider Belastungsprofile altern sehr homogen, was sich aus gut ausgeprägten Peaks in Abb. 4.19a sowie niedrigen Werten für  $\sigma_{LL}$  in Abb. 4.19b schließen lässt.



(a) DVA-kurven für *begin of life* (BOL) sowie *end of test* (EOT).(b) Breite der Lithiumverteilung  $\sigma_{LL}$  im zeitlichen Verlauf.**Abbildung 4.19:** DVA-Kurven und Breite der Lithiumverteilung für Profile mit variablem DOD.

### Variation SOC bei 30°C

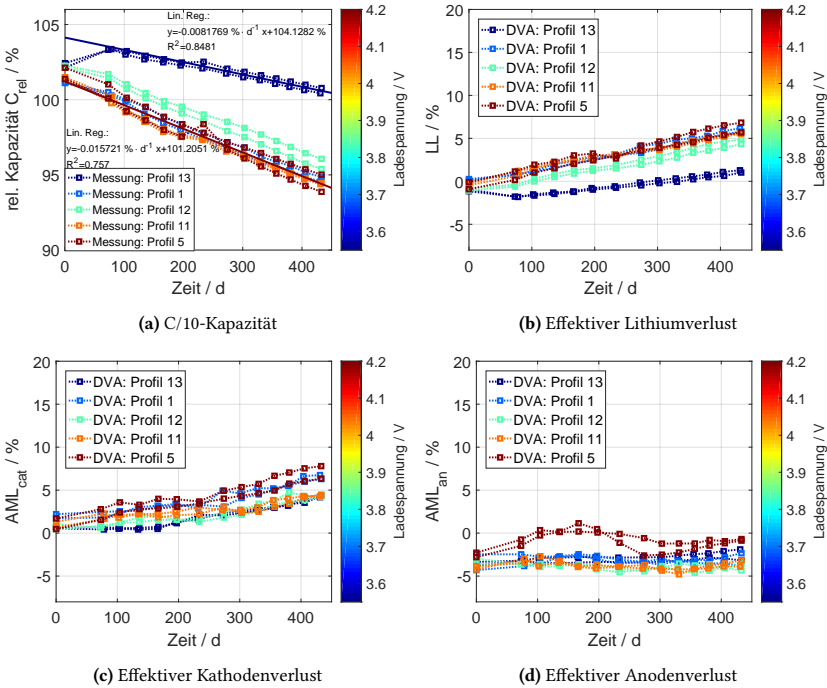


Abbildung 4.20: Übersicht der Verluste für Profile mit variablem SOC.

Die Variation der mittleren Zyklierungs-SOCs bei sonst gleichen Testbedingungen lieferte zum Teil unerwartete Ergebnisse. Mit der Ausnahme eines Ausreißers und einem etwas größeren Offset in Profil 5 sind die Streuungen der Kapazitätsmessungen innerhalb der Profile zunächst gering und in der Größenordnung von rund 200 mAh - 300 mAh. Allerdings wurde im Vorfeld der Messung davon ausgegangen, dass sich die SOC-Abhängigkeit der zyklischen Alterung in anderer Weise ausprägt, basierend auf bis dato bereits vorhandener, vergleichbarer Literatur. Ähnliche Messungen mit sich deutlich unter-

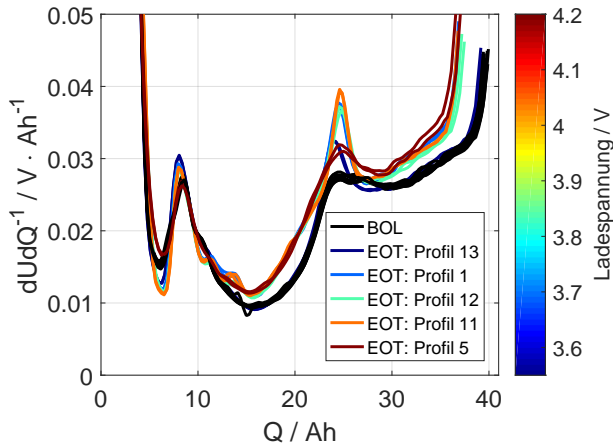
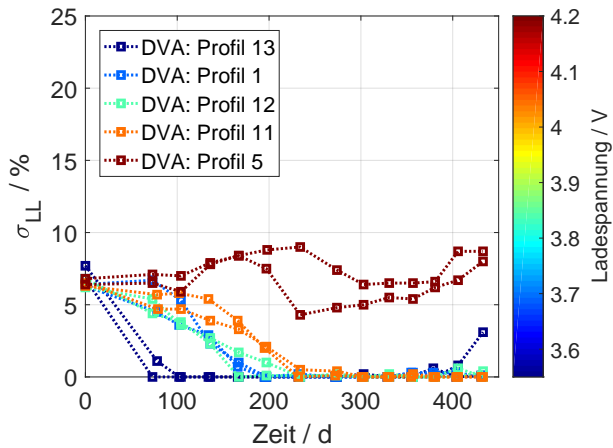
scheidenden Zusammenhängen des Zyklierungs-SOCs und des resultierenden Kapazitätsverlaufes sind z.B. aus Arbeiten des Instituts für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe (ISEA) der RWTH Aachen bekannt. Laresgoiti et al. [84] stellten 2015 ein SEI-Cracking Modell vor. Die Grundidee des Modell ist folgende: Aufgrund von Volumenänderungen der Graphitpartikel während Ladung und Entladung wirken zyklisch wechselnde Kräfte auf die SEI. Diese wird prinzipiell als Feststoff angesehen und bildet nach [84] eine Schale um das Partikel. In Ladephasen bilden sich Risse in der SEI, durch welche wiederum Elektrolyt in direkten Kontakt mit lithiierten Graphitpartikel kommt. Die direkte Folge ist die Bildung frischer SEI an den Rissflächen. Dieser Vorgang ist auch in Abb. 2.12 vereinfacht dargestellt und sollte eine ausgeprägte Abhängigkeit vom SOC besitzen, aufgrund der charakteristischen Volumenänderungen der Graphit-Anode.

Bei Zyklierung im niedrigen SOC-Bereich, wie es in Profil 13 der Fall ist, würde man nach Abb. 2.12 somit verstärkte Alterung erwarten aufgrund der stärkeren Volumenänderung in der Anode. Allerdings ist Profil 13 nach Abb. 4.20a mit Abstand am wenigsten gealtert. Während Profil 1, 5, 11 und 12 ca. 7% – 8% an Kapazität verlieren, sind es bei Profil 13 ca. 2% an Kapazitätsverlust. Auch bei der Auftragung über den absoluten Ladungsdurchsatz in Abb. A13 zeigt Profil 13 auffällig gute Kapazitätswerte.

Wie mittlerweile bekannt ist, zeigen Zellen bei niedrigen Ladezuständen die niedrigsten Überhangverluste. Ein Großteil des vorhandenen Lithiums kann aktiv zyklert werden. Hier zeigt sich wieder der Bedarf an einer entsprechenden Korrektur des Überhangeffekts aus den Alterungsdaten. Qualitativ können vorab aus Abb. 4.20a und Abb. 4.20b die Steigungen in der letzten Hälfte der Tests miteinander verglichen werden. Die zugrundeliegende Annahme ist, dass nach mehr als 250 Tagen mit gleichmäßig aufeinanderfolgenden Zyklierungs- und kurzen Pausenphasen der Aktiv- und Überhangbereich in einem Gleichgewicht stehen. Die danach resultierenden Kapazitätsänderungen sind folglich überwiegend auf Degradation zurückzuführen. Die Parameter der linearen Regression durch die Messpunkte für  $t > 250$  d für minimalen und maximalen

mittleren SOC sind Abb. 4.20a zu entnehmen. Im Falle der Kapazitätsabnahme einer kalendarischen Alterungsmessung wurde dieses Vorgehen von Lewerenz et al. [90] an einer prismatischen Zelle durchgeführt. Neben einem positiven Y-Achsen-Versatz durch reversible Effekte von ungefähr +3 % besitzt Profil 13 in etwa eine nur halb so hohe Degradationsrate verglichen mit den anderen Profilen.

Interessante Zusammenhänge zeigen sich auch bei einem Blick auf den Verlauf des Homogenitätsfaktors  $\sigma_{LL}$  mit variierenden Ladeschlussspannungen in Abb. 4.21b, welche aber mittlerweile gut erklärbar sind: Bei insgesamt hohen Zyklierungs-SOCs auf dem Plateau des Anodenpotentials bauen sich Konzentrationsgradienten nicht ab. Mit abnehmendem mittleren Zyklierungs-SOCs lässt sich eine eindeutige Beschleunigung der Homogenisierung beobachten. Es ist wahrscheinlich, dass dies auch Einflüsse auf die maximal zulässigen Ladeströme einer Zelle hat. Denkbar wäre beispielsweise eine langsame, dynamische Anpassung des Betriebsfensters je nach zeitlich gemitteltem Ladezustand. Kunden mit konstant hohen SOCs würden dann geringere Ströme beim Laden erfahren, zugunsten der Lebensdauer. Bei Änderung des Fahrverhaltens, also niedrigeren Ladezuständen mit einhergehender Homogenisierung der Lithiumverteilung, könnten wieder höhere Ströme freigegeben werden. Hierzu gibt es aber noch Bedarf an weiteren Experimenten, um beispielsweise den Einfluss der Homogenität auf Grenzladeströme zu untersuchen.

(a) DVA-kurven für *begin of life* (BOL) sowie *end of test* (EOT).(b) Breite der Lithiumverteilung  $\sigma_{LL}$  im zeitlichen Verlauf.**Abbildung 4.21:** DVA-Kurven und Breite der Lithiumverteilung für Profile mit variablem SOC.

### Variation Entladestromrate

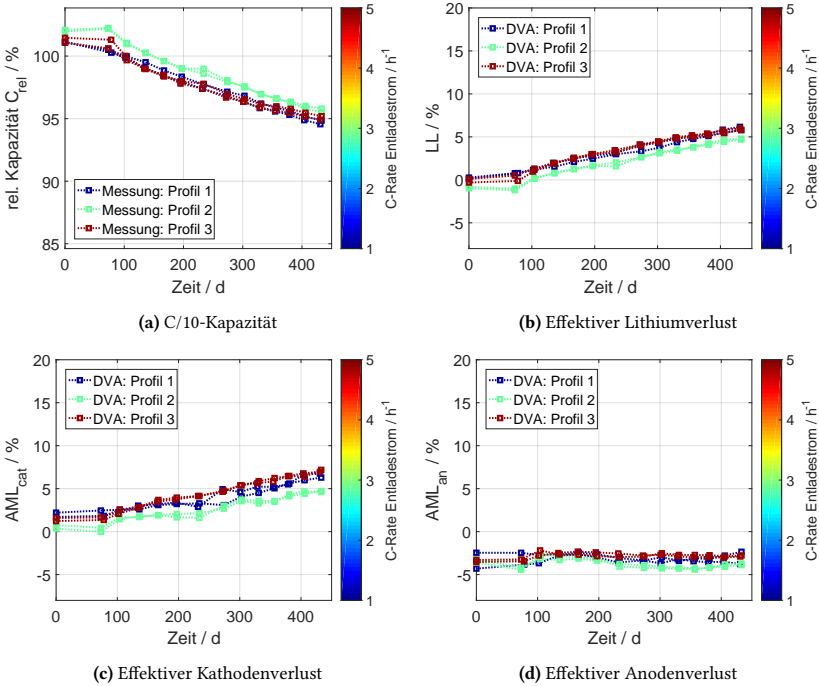


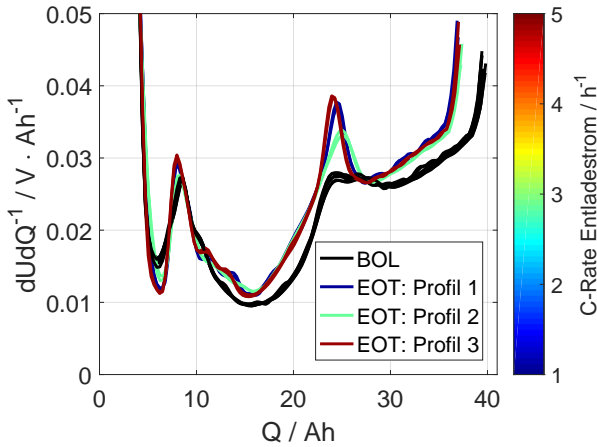
Abbildung 4.22: Übersicht der Verluste für die Profile mit variabler Entladestromrate.

Im Rahmen der Variation von Einflussgrößen auf die Alterung wurde auch die Entladestromrate mit 1C, 3C und 5C an dem zentralen Punkt bei  $T = 30\text{ °C}$  und  $SOC = 35\text{ %}$  bis  $SOC = 55\text{ %}$  variiert. Allerdings fällt beim Betrachten der Kapazitätsverläufe in Abb. 4.22a sowie der effektiven Verluste in Abb. 4.22b bis Abb. 4.22d auf, dass die Entladestromrate keinen signifikanten Einfluss auf die Alterung in dieser Messreihe besitzt. Mögliche Gründe für diese Beobachtung können sein:

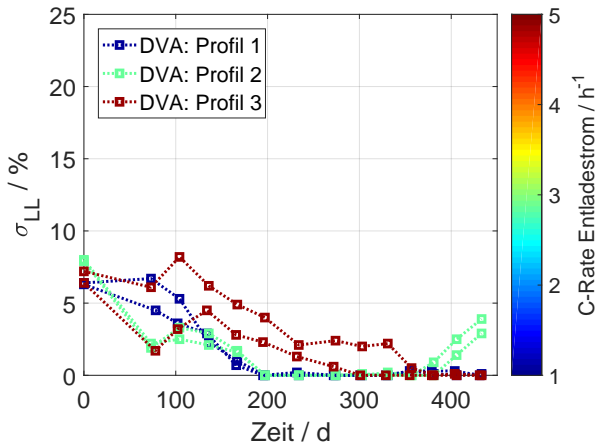
- Keine übermäßig hohe Wärmeentwicklung während der Entladephasen
- Homogene Temperierung und gute Wärmeabfuhr durch massiven Aluminium-Spannplattenaufbau
- Kein Partikel-Cracking durch überhöhte Konzentrationsgradienten

Es ist jedoch davon auszugehen, dass mit noch höheren Strömen oder bei tieferen Temperaturen durchaus eine entladestromabhängige Alterung beobachtbar ist. Dies hängt damit zusammen, dass vor allem bei tiefen Temperaturen die Diffusionsprozesse im Aktivmaterialpartikel verlangsamt ablaufen und größere Konzentrationsgradienten entstehen. Dies bewirkt wiederum Spannungen im Partikel und es bilden sich vermehrt Defekte und Risse im Aktivmaterial. Da es sich bei Partikel-Cracking grundsätzlich um einen mechanischen Alterungsmechanismus handelt, hat auch der Versuchsaufbau selbst eine Auswirkung auf das beobachtete Alterungsverhalten. So ist es prinzipiell möglich, dass identische Stromprofile bei anderer Verspannung auch abweichendes Alterungsverhalten zeigen. Hierfür sind jedoch weitreichende, zusätzliche Messungen nötig, um das komplexe Zusammenwirken von Stromabhängigkeit und Verspannkraften zu beschreiben. Höhere Ströme und tiefere Temperaturen führen jedoch auch zu verstärkter Wärmeentwicklung. Einflüsse der Temperatur und damit elektrochemischer Alterungsreaktionen sind aber möglichst separiert zu betrachten. Dadurch ist bei einem optimierten Versuchsaufbau zur Ermittlung der mechanischen und stromratenabhängigen Alterung auf eine geeignete Zelltemperierung zu achten, um die Temperatur möglichst konstant zu halten.

Sämtliche abgeleitete Alterungsmodelle- und Prognosen, basierend auf den vorgestellten und diskutierten Daten, besitzen im weiteren Verlauf somit keine Stromabhängigkeit. Sie sind nur gültig für Aufbauten mit niedrigen Verspannkraften, wie in Tabelle 4.4.1 näher beschrieben.



(a) DVA-kurven für *begin of life* (BOL) sowie *end of test* (EOT).

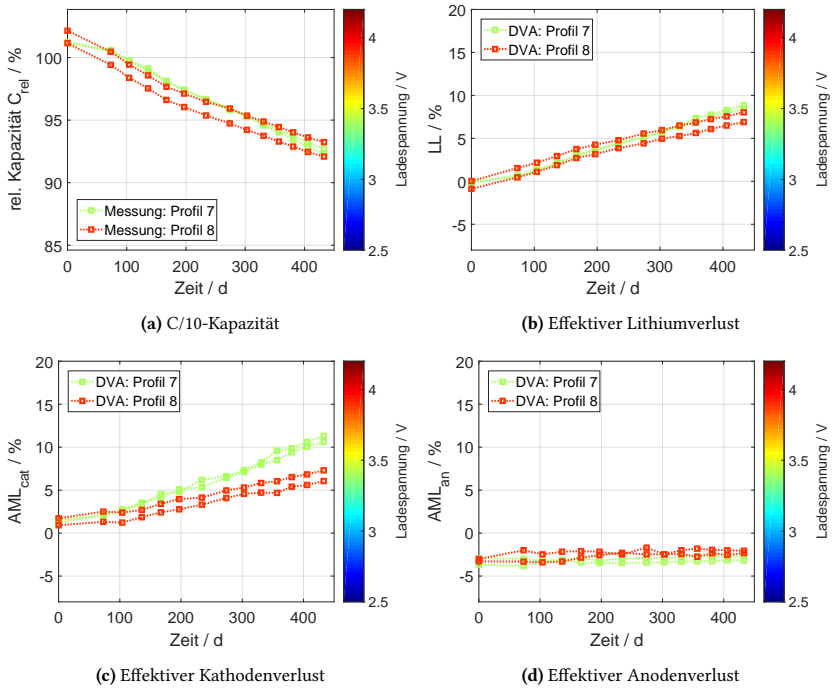


(b) Breite der Lithiumverteilung  $\sigma_{LL}$  im zeitlichen Verlauf.

**Abbildung 4.23:** DVA-Kurven und Breite der Lithiumverteilung für die Profile mit variabler Entladestromrate.



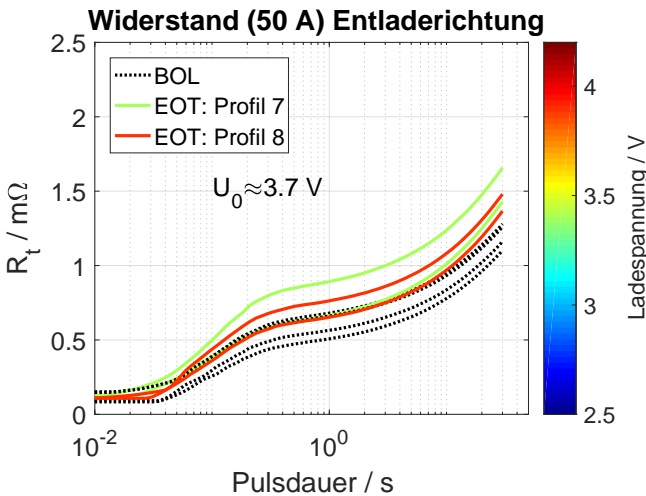
## Variation SOC bei 45°C



**Abbildung 4.24:** Übersicht der Verluste für die Profile mit variabler Entladestromrate.

Zusätzlich zu der umfangreichen Variation des mittleren Zyklierungs-SOCs bei  $T = 30^\circ\text{C}$  wurden zwei SOCs bei  $T = 45^\circ\text{C}$  getestet, mit den entsprechenden maximalen Ladespannungen im Konstantstromzyklus von  $U_{\max} = 3.7\text{ V}$  und  $U_{\max} = 4.05\text{ V}$ . Betrachtet man die ersten beiden Kapazitätswerte in Abb. 4.24a, so sieht man zunächst den Einfluss des Überhangs. Beobachtet wird ein geringerer initialer Kapazitätsverlust bei niedrigerer Spannungslage. Insgesamt scheinen beide Profile 7 und 8 ähnliche Degradation aufzuweisen, der absolute Kapazitätsverlust liegt für beide Profile bei etwa 3.5 Ah. Jedoch

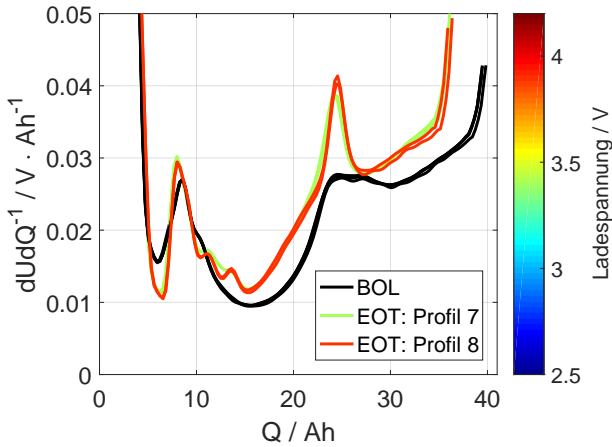
besitzt Profil 7 bei einer niedrigeren Spannungslage einen steileren Kapazitätsabfall. Nahezu identisches Verhalten zeigt sich auch in den Lithiumverlusten in Abb. 4.24b. Einzig in den ermittelten Kathodenverlusten in Abb. 4.24c unterscheiden sich die Zellen. Profil 7 zeigt trotz insgesamt niedrigerer Ladeschlussspannung mehr Kathodenverluste als Profil 8. Die genaue Ursache hierfür ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht bekannt. Aus den Rohdaten für die Temperatursensoren ergab sich eine leicht höhere mittlere Zelltemperatur von 46.5 °C für Profil 7 im Vergleich zu 46.0 °C für Profil 8.



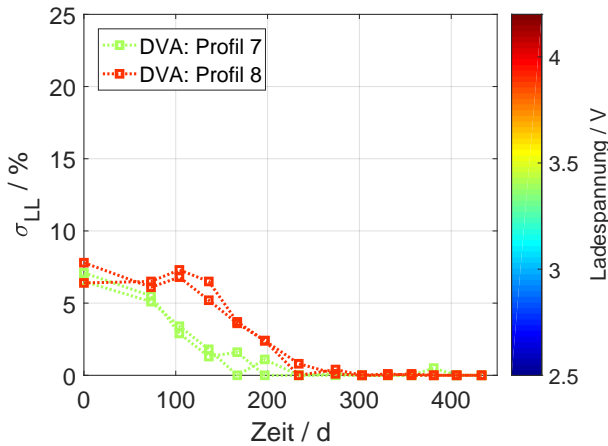
**Abbildung 4.25:** Aus 30 s langen 50 A-Pulsen bei  $SOC = 50\%$  berechnete Innenwiderstandsverläufe für BOL (schwarz) und EOT (farbig) der SOC-Variationen bei 45 °C. Die Verläufe überschneiden sich für die unterschiedlichen Profile und zeigen keine charakteristischen Auffälligkeiten.

Die Innenwiderstände bei  $SOC = 50\%$  in Abb. 4.25 zeigen auch keine signifikanten Auffälligkeiten, welche auf einen bestimmten Alterungsmechanismus hinweisen. Die überwiegend Ohmschen Widerstandsanteile im kurzen Zeitbereich sind relativ ähnlich und unverändert zu BOL. Eine Aufspreizung gibt

es im Zeitbereich  $t > 100$  ms, allerdings ist auch hier kein eindeutiger Trend erkennbar, der dem jeweiligen Profil zugeordnet werden kann.



(a) DVA-kurven für *begin of life* (BOL) sowie *end of test* (EOT).

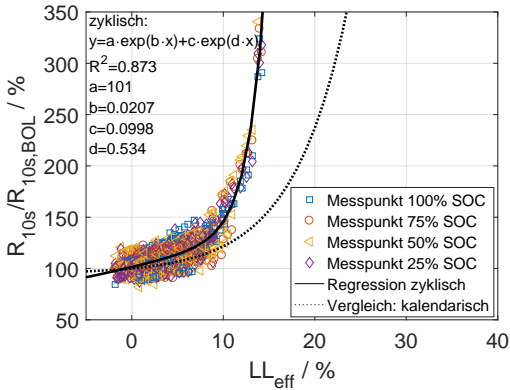


(b) Breite der Lithiumverteilung  $\sigma_{LL}$  im zeitlichen Verlauf.

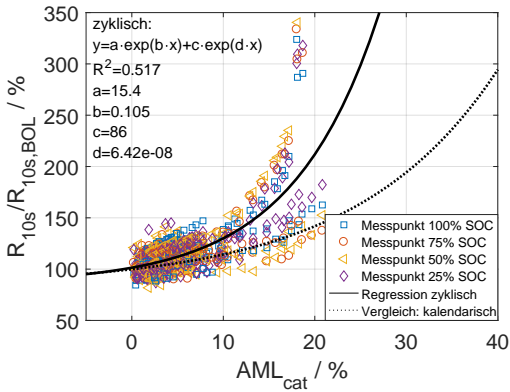
**Abbildung 4.26:** DVA-Kurven und Breite der Lithiumverteilung für Profile mit variabler Entladestromrate.

### Korrelation der Verluste mit dem Innenwiderstand

Die Korrelationsanalyse der DVA-Verluste mit den gemessenen Entlade-Widerständen bei unterschiedlichen SOC's ist in Abb. 4.27 graphisch dargestellt. Insgesamt zeigt sich auch hier, wie bei der kalendarischen Alterung auch, eine höhere Korrelation der 10s-Widerstände  $R_{\text{norm}}$  zum Verlust an effektiv zyklierbarem Lithium  $LL_{\text{eff}}$ . Auffällig ist aber die im direkten Vergleich sehr starke Innenwiderstandsdegradation mit einem sehr steilen Anstieg für  $LL_{\text{eff}} > 14\%$ . Die zum Vergleich eingezeichnete Regressionsfunktion der kalendarischen Alterung verläuft wesentlich flacher. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Messwerte mit Innenwiderständen  $R_{\text{norm}} > 150\%$  ausschließlich Messwerte der Zellen bei  $60^\circ\text{C}$  waren. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass sich insgesamt die zyklische Alterung für Zelltyp B negativer auf die Innenwiderstandserhöhung auswirkt als die kalendarische Alterung auf Zelltyp A, allein schon wegen der vielfältigeren Degradationsmechanismen welche während der Zyklisierung auftreten können. Die Korrelation zum Kathodenverlust in Abb. 4.27b ist signifikant schlechter, was jedoch aufgrund komplexer Wechselwirkungen nicht zwangsweise bedeutet, dass die Kathodendegradation weniger Einfluss auf die Innenwiderstandserhöhung hat als Lithiumverluste oder umgekehrt.



(a) Korrelation des Innenwiderstands mit effektivem Lithiumverlust.

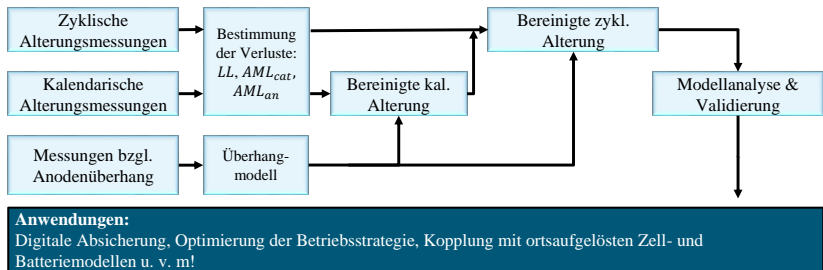


(b) Korrelation des Innenwiderstands mit effektivem Kathodenverlust.

**Abbildung 4.27:** Korrelationsanalyse für den Verlauf des 10s-Innenwiderstands bei der zyklischen Alterung von Zelltyp B (Marker und durchgezogene Linie) im direkten Vergleich mit den Fit-Ergebnissen aus der kalendarischen Alterung (gepunktete Linie) mit Zelltyp A.

#### 4.4.4 Parametrierung

Prinzipiell ist die Parametrierung des zyklischen Alterungsmodells vergleichbar mit der Vorgehensweise der kalendarischen Alterung. Es werden Parameter für mathematische Funktionen ermittelt, welche die einzelnen Verluste auf Elektrodenebene beschreiben. Unterschiede gibt es jedoch in der Anzahl der Eingangsgrößen und somit in der Dimension des damit aufgespannten Raumes. Wie in Gl. (3.64) definiert wurde, werden die Alterungsraten in Abhängigkeit des mittleren SOCs, des DODs und der Temperatur beschrieben. Eine vergleichbare Auswahl der Achsen zur Darstellung von Alterungsdaten wie z.B. Kapazitätswerte wird auch in der Dissertationsschrift von Käbitz [141] verwendet. Während die Alterungsraten der kalendarischen Alterung die Änderung des Verlustes mit der Zeit quantifizieren, wird hier die Änderung der Verluste mit dem Ladungsdurchsatz gemäß Gl. (3.65) durch die Alterungsrate  $k_{cyc}$  beschrieben.



**Abbildung 4.28:** Flussdiagramm zur Parametrierung und Modellerstellung, vergleichbar mit dem Vorgehen von Hoog et al. [66].

#### Korrektur der zyklischen Alterung um den Anodenüberhangeffekt und die kalendarischen Alterungsanteile

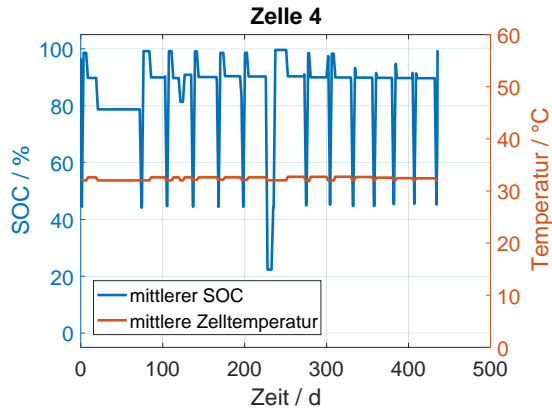
Das in Abschnitt 4.3 parametrierte kalendarische Alterungsmodell für den Zelltyp A sowie das Überhangmodell für Zelltyp B aus Abschnitt 4.2 werden zunächst dazu verwendet, um für die Temperatur- und SOC-Profile während

der zyklischen Alterung von Zelltyp B die irreversiblen kalendarischen Anteile  $\vec{\lambda}_{\text{cal,irrev}}$  sowie die reversiblen Anteile  $\vec{\lambda}_{\text{oh,rev}}$  der Alterung zu bestimmen, welche nach der Annahme der zeitlichen Superposition aus Abschnitt 3.5.3 die zyklischen Alterungsanteile überlagern. Die insgesamt resultierenden effektiven Verluste  $\vec{\lambda}_{\text{eff}}$  sind bereits aus der DVA der Messdaten in Abschnitt 4.4.3 ermittelt worden. Abb. 4.28 zeigt zusammenfassend die Schritte, welche zur Erstellung des kompletten Modellierungsansatzes nötig sind. Gl. (4.23) aufgelöst nach den irreversiblen zyklischen Verlusten  $\vec{\lambda}_{\text{cyc,irrev}}$  und den Vereinfachungen aus Gl. (3.53) liefert schließlich Gl. (4.23):

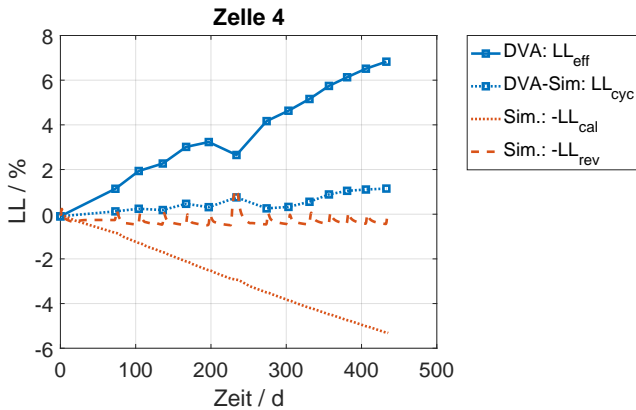
$$\vec{\lambda}_{\text{cyc,irrev}} = \vec{\lambda}_{\text{eff}} - \vec{\lambda}_{\text{cal,irrev}} - \vec{\lambda}_{\text{oh,rev}} \quad (4.23)$$

Exemplarisch soll hier zunächst die Korrektur des Anodenüberhangs für Zelle 4 aus Profil 5 aufgezeigt werden. Bei dieser Zelle wird reversibler Lithiumverlust erwartet, da die Zelle im hohen SOC-Bereich zyklisiert wurde und Lithium während der Zyklisierung in den Überhang wandert. Außerdem weist diese Zelle eine längere Testunterbrechung nach etwa 225 Tagen mit Zwischenlagerung bei niedrigem SOC auf, wie in Abb. 4.29a zu sehen ist. Dies hat Ausreißer in der Kapazitätsbestimmung und folglich des LLs aus der DVA zur Folge, welche aber durch das Überhangmodell kompensiert werden, wie aus Abb. 4.29b ersichtlich wird. Das SOC-Profil wurde aus allen verfügbaren Testdaten automatisch generiert. Pausen, in welchen keine Messdaten zur Verfügung standen, wurden anhand der Start- und End-Spannungen der angrenzenden Tests bestmöglich rekonstruiert. Aufgrund der relativ hohen Spannungslage der Zelle fallen auch die kalendarischen Alterungsanteile im Vergleich zum zyklischen Anteil sehr hoch aus. Abb. 4.29b zeigt die durch Simulation ermittelten, negativ aufgetragenen Lithiumverluste für den kalendarischen und reversiblen Anteil (rot, gepunktet und gestrichelt) sowie die effektiven Verluste, welche mittels DVA ermittelt wurden und positiv aufgetragen sind (blau, durchgezogen). Hiervon werden die reversiblen und kalendarischen Anteile abgezogen und es ergeben sich Kurven für den theoretischen reinen zyklischen Alterungsanteil (blau, gepunktet). Trotz des hohen mittleren SOC von ca. 90 % während der





(a) Vereinfachtes SOC- und Temperaturprofil von Zelle 4 (Zelltyp B) während der zyklischen Alterung.



(b) Effektive Lithiumverluste über DVA ermittelt, sowie die bereinigte zyklische Alterung (blau), welche sich durch Subtraktion der hier negativ aufgetragenen simulierten kalendarischen und reversiblen Anteile (rot) ergibt.

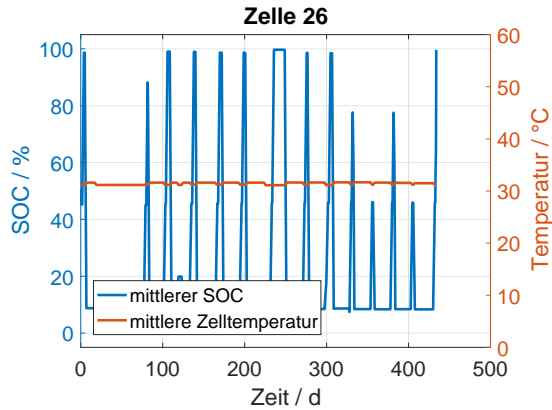
**Abbildung 4.29:** Korrektur der zyklischen Alterung um Anodenüberhang und kalendarische Alterungsanteile am Beispiel von Zelle 4, zyklisiert mit Profil 5.

Zyklisierung ist der Effekt des Überhangs kaum bemerkbar. Die Gründe dafür sind, dass die Zelle im Referenzzustand zu Beginn der Messung bereits auf 70 % vorgeladen war und über mehrere Monate relaxierte sowie die regelmäßigen RPTs, welche mit mittleren SOC von 50 % wieder Lithium aus dem Überhang regenerierten.

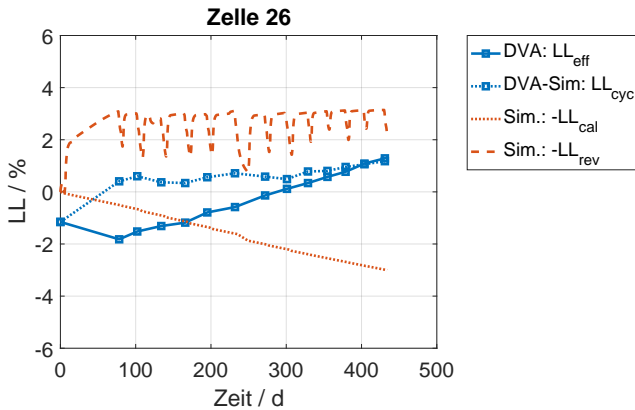
Als weiteres Beispiel sind in Abb. 4.30a und Abb. 4.30b das mittlere SOC- und Temperaturprofil von Zelle 26 sowie die zugehörigen Lithiumverluste aus DVA und Simulation geplottet. Zelle 26, die mit Profil 13 um einen niedrigen SOC von im Mittel 15 % zyklisiert wurde, sollte den Erwartungen nach einen zunächst geringen effektiven Lithiumverlust zu Beginn der Alterung zeigen. Lithium wird dem Überhang zunächst entzogen und kompensiert damit auch auftretende Verluste durch zyklische und kalendarische Beanspruchung. Diese Annahme wird durch die DVA bestätigt, welche nach ca. 80 Tagen mit einer zusätzlich langen (ungeplanten) Lagerung im Vergleich zum BOL-Wert in Abb. 4.30b deutlich geringere Lithiumverluste aufweist. Danach zeigt sich ein konstanter, augenscheinlich eher linearer und mäßiger Anstieg der Lithiumverluste. Diese sind laut dem verwendeten Alterungsmodell aus Zelltyp A auch eher von kalendarischer Alterung dominiert. Es können folglich keine Anzeichen für verstärktes SEI-Cracking während der Zyklisierung festgestellt werden, wie es Abb. 2.12 zunächst vermuten ließe.

### **Auftrennung in Hoch- und Tieftemperaturalterung**

Wählt man nun die Endpunkte der jeweiligen simulierten bzw. aus DVA ermittelten Verluste für Profile bei unterschiedlichen Temperaturen, aber sonst ähnlichen DOD- sowie SOC-Bedingungen, und zeichnet diese Datenpunkte über der mittleren Zyklisierungstemperatur in ein Diagramm, erhält man Abb. 4.31a für  $LL$  bzw. Abb. 4.31b für  $AML_{cat}$ . Mit den Annahmen aus der entsprechenden Literatur [11] können nun näherungsweise Aktivierungsenergien für jeweils  $\lambda_{cal}^{end}$ ,  $\lambda_{cyc,LT}^{end}$  und  $\lambda_{cyc,HT}^{end}$  bestimmt werden. Für  $\lambda_{cal}$  lassen sich diese Datenpunkte direkt aus dem kalendarischen Alterungsmodell ableiten und es zeigt sich ein exponentieller Anstieg der Alterung mit zunehmender



(a) Vereinfachtes SOC- und Temperaturprofil von Zelle 26 (Zelltyp B) während der zyklischen Alterung.



(b) Effektive Lithiumverluste über DVA ermittelt, sowie die bereinigte zyklische Alterung (blau), welche sich durch Subtraktion der hier negativ aufgetragenen simulierten kalendari-schen und reversiblen Anteile (rot) ergibt.

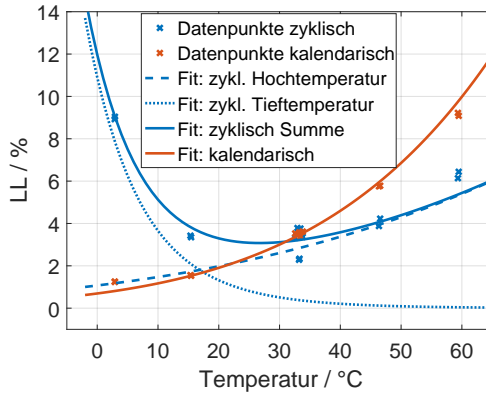
**Abbildung 4.30:** Korrektur der zyklischen Alterung um den Anodenüberhangeffekt und die kalendari-schen Alterungsanteile am Beispiel von Zelle 26, Profil 13.

Temperatur entsprechend dem Arrhenius-Zusammenhang aus Gl. (4.24). Die rein zyklischen Verluste sind sowohl in Abb. 4.31a als auch Abb. 4.31b mit einem ausgeprägten Minimum im Temperaturbereich von 30 °C bzw. 20 °C wannenförmig ausgebildet. Dies deutet nach Waldmann et al. [11] auf die Anwesenheit zweier unterschiedlicher Alterungsmechanismen hin, welche eine entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit aufweisen. Werner et al. [155] führten eine vergleichbare Auftrennung in Hoch- und Tieftemperaturdegradation bezüglich der Entwicklung des Ohmschen- und des Polarisationswiderstandes durch. Sie fanden ebenfalls einen funktionalen Zusammenhang in Form einer Überlagerung zweier Exponentialtherme mit ausgeprägtem Minimum im moderaten Temperaturbereich. Die zyklische Alterung kann folglich als Summe zweier Exponentialtherme dargestellt werden, mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien sowie unterschiedlichen Vorzeichen nach Gl. (4.25):

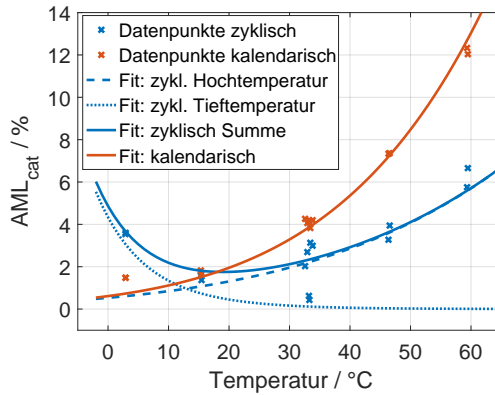
$$\lambda_{cyc}^{end} \approx a_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{cal}}{\mathcal{R}T}\right); \quad (4.24)$$

$$\lambda_{cyc}^{end} \approx a_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{cyc}^{HT}}{\mathcal{R}T}\right) + a_3 \cdot \exp\left(-\frac{E_{cyc}^{TT}}{\mathcal{R}T}\right) \quad (4.25)$$

Die mit Hilfe der Curve Fitting Toolbox in MATLAB bestimmten Werte für die Koeffizienten  $a_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  und den zugehörigen Aktivierungsenergien für Lithiumverluste und Kathoden-Aktivmaterialverluste sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Aus Abb. 4.31 wird ersichtlich, dass generell bei tiefen Temperaturen die zyklischen Alterungseffekte dominieren und eine ausgeprägte negative Temperaturabhängigkeit aufweisen. Wenn man nun annimmt, dass in den Lithium-Ionen-Zellen überwiegend der Lithiumverlust die resultierende Gesamtzellkapazität bestimmt, ergibt sich für dieses System hinsichtlich dem Lithiumverlust eine optimale Betriebstemperatur von ca. 25 °C im SOC-Bereich zwischen 35 % und 55 % mit entsprechendem Zyklierungsprofil. Für abweichende SOC- und DOD-Bereiche können sich jedoch andere optimale Betriebstemperaturen ergeben, Ladestromabhängigkeiten wie in [100] ganz außen vor gelassen. Zudem kann ein leicht erhöhter Verlust der Kathodenkapazität



(a) Lithiumverluste aufgetrennt nach zyklischen und kalendarischen Anteilen sowie Hoch- und Tieftemperaturalterung der Zyklierung.



(b) Kathoden-Aktivmaterialverluste aufgetrennt nach zyklischen und kalendarischen Anteilen sowie Hoch- und Tieftemperaturalterung der Zyklierung.

**Abbildung 4.31:** Trennung von kalendarischer und zyklischer Alterung im hohen und tiefen Temperaturbereich.

zität auch positive Auswirkungen auf die entnehmbare Kapazität einer Vollzelle haben, sodass für die genaue Bestimmung der optimalen Betriebstemperatur in Hinblick auf die Vollzellenkapazität das kombinierte Alterungsmodell nötig ist. Dies verdeutlicht, dass die effektive Alterung einer Vollzelle aus einem komplexen Zusammenspiel von unterschiedlichen chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen entsteht, welche ihre eigenen Temperaturabhängigkeiten der beteiligten Reaktionen aufweisen. Diesem Umstand wird in Abschnitt 5.3.2 bei der simulativen Ermittlung einer optimalen Betriebstemperatur Rechnung getragen.

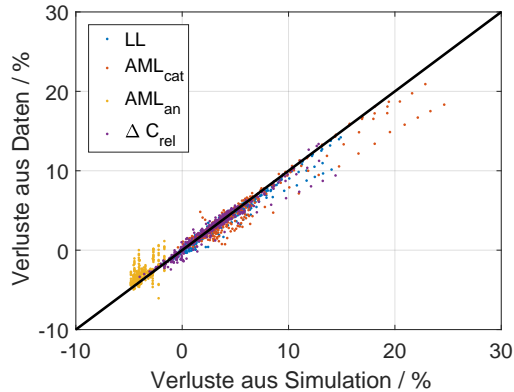
**Tabelle 4.9:** Ermittelte Parameter für Arrhenius-Funktion der kalendarischen und zyklischen Alterung.

kalendarisch					
	$a_1$	$E_{cal}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$R^2$		
<i>LL</i> :	5.94E5	30.7	0.9967		
<i>AML<sub>cat</sub></i> :	3.05E6	34.4	0.9947		
zyklisch					
	$a_2$	$E_{cyc}^{HT}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$a_3$	$E_{cyc}^{TT}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$R^2$
<i>LL</i> :	5.99E4	25.4	1.53E-13	-72.5	0.9585
<i>AML<sub>cat</sub></i> :	5.10E6	37.9	5.28E-8	-40.9	0.7719

### Bestimmung der zyklischen Degradationsraten mit DVA

Sobald die bereinigten zyklischen Verluste für die Größen des Lithiumverlustes  $LL_{cyc}$  sowie der Aktivmaterialverluste  $AML_{cat,cyc}$  als auch  $AML_{an,cyc}$  vorliegen, können diese wiederum über die analytische Lösung der Funktion in Gl. (3.65) durch Variation der Alterungsrate und des globalen Passivierungsfaktors optimiert werden. Abb. 4.32 zeigt die Modellergebnisse im direkten Abgleich mit allen verfügbaren Mess- und DVA-Daten. Mit Ausnahme von

Zellen mit sehr hohem  $AML_{cat}$ , sind die Punkte zum Abgleich relativ dicht um die Diagonale verteilt.



**Abbildung 4.32:** Direkter Vergleich von Simulation und Daten nach erfolgter globaler Optimierung der zyklischen Alterungsrate. Als jeweiliger y-Offset wurden die initial aus DVA ermittelten Verluste für  $\lambda$  verwendet.

#### 4.4.5 Validierung

Die folgende Validierung des 0D-Halbzellenmodells gliedert sich in zwei Abschnitte mit unterschiedlichen Zielen:

1. Grundlegender Nachweis der zeitlichen Inter- und Extrapolationsfähigkeit eines 0D-Halbzellenmodells für einzelne (lokale) Messpunkte mit variabler zeitlicher Aufteilung in Fit- und Validierungsdaten im direkten Vergleich mit einem herkömmlichen empirischen Ladungsdurchsatz-Fit-Modell.
2. Durchführung einer Sensitivitätsanalyse zur Ermittlung des limitierenden Alterungsfaktors und dessen Einfluss auf die berechnete Kapazität

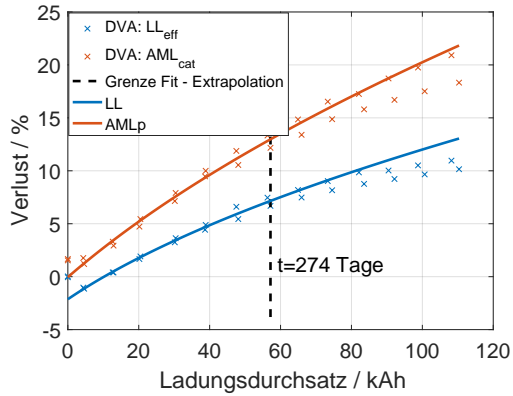
## Lokale Validierung der Inter- und Extrapolationsgüte im Vergleich mit empirischem Fit an zwei Beispielen

Es soll zunächst gezeigt werden, dass es zulässig ist, aus den mittels DVA-Algorithmus abgeleiteten Verlusten den C/10-Kapazitätsverlauf zu inter- und vor allem zu extrapolieren. Hierfür wurden die Profile 4 und 7 ausgewählt. Profil 4 weist laut DVA erhöhte Kathodendegradation auf, Profil 7 hingegen Lithium- und Kathodenverluste mit ähnlicher Degradationsrate. Die Datensätze werden anschließend mit einer zeitlich variablen Grenze  $t_{\text{fit}}$  aufgetrennt in Fitdaten und Validierungsdaten, ähnlich dem Ansatz von [12] und wie in Abschnitt 4.3.3 zuvor durchgeführt. Die Ergebnisse sind jeweils Abb. 4.33 und Abb. 4.34 zu entnehmen. Um eine faire Basis für den direkten Vergleich von HZM mit einem regulären Wurzel-Q-Fit zu haben, werden sowohl die Zellkapazität als auch die ermittelten Verluste mit derselben Funktion nach Gl. (4.26) gefittet:

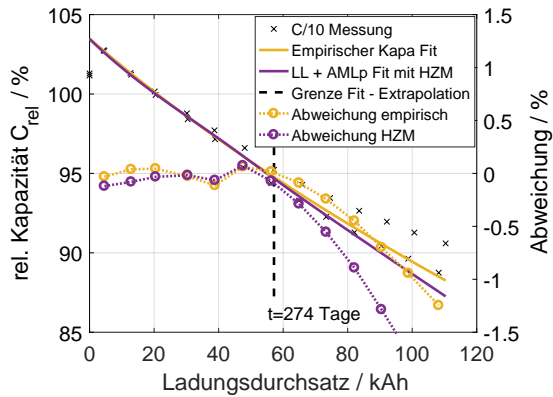
$$y = a \cdot \sqrt{Q + b} + c \quad (4.26)$$

Die größeren Abweichung gibt es in Profil 4, welches auch höhere Kathodenverluste aufweist. Für die Interpolation sind das empirische Modell und das kombinierte Halbzellalterungsmodell (HZM) nahezu gleichwertig, in der Extrapolation scheint das HZM das nichtlineare Alterungsverhalten von erhöhten Kathodenverlusten etwas zu überschätzen. Sehr wahrscheinlich stammt der nichtlineare Verlauf der Modellabweichung, welcher im einfachen empirischen Fit und im HZM zu sehen ist, von teils reversiblen Anodenverlusten. Der Verlauf von  $AML_{\text{an}}$  ist Abb. 4.18d zu entnehmen. Dieser wird nicht berücksichtigt, da an sämtlichen anderen Messpunkten keine signifikante Änderung der Anodenkapazität beobachtbar war. Sowohl dem Kapazitätsverlauf als auch dem Verlauf der absoluten Modellabweichung in Abb. 4.33b und Abb. 4.34b zufolge verhalten sich das empirische Kapazitätsmodell und das Halbzellenalterungsmodell sehr ähnlich. Die besten Ergebnisse erhält man für Profil 7. Eine Wurzel-Q förmige Fitfunktion liefert sowohl für Inter- und Extrapolation sehr gute Näherungen.



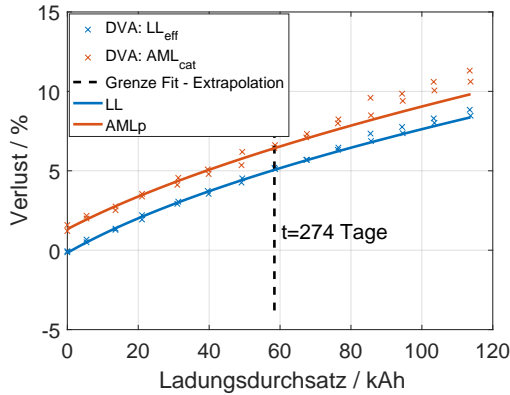


(a) HZM-Fitting der einzelnen Verluste

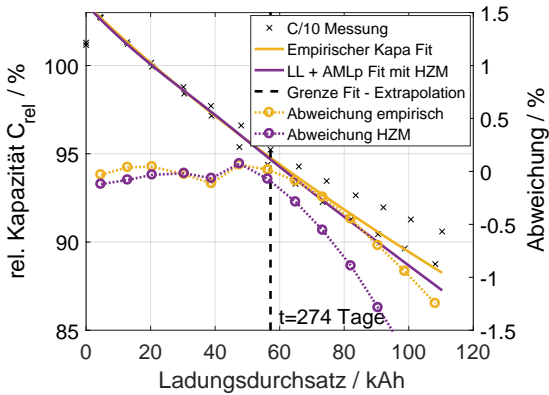


(b) Direkter Vergleich von empirischem Wurzel-Q-Fitting (gelb) mit berechneter Kapazität aus Halbzellenmodell (violett)

**Abbildung 4.33:** Validierung der Inter- und Extrapolationsfähigkeit des zyklischen Degradationsmodells an Beispiel Profil 4



(a) HZM-Fitting der einzelnen Verluste



(b) Direkter Vergleich von empirischem Wurzel-Q-Fitting (gelb) mit berechneter Kapazität aus Halbzellenmodell (violett)

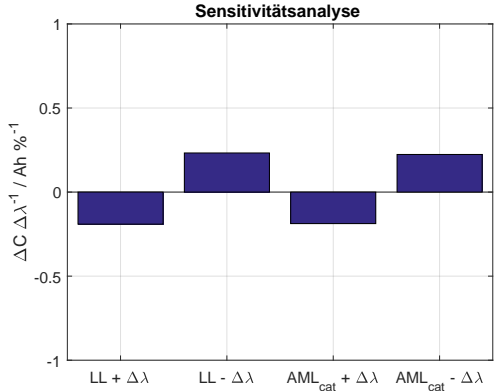
**Abbildung 4.34:** Validierung der Inter- und Extrapolationsfähigkeit des zyklischen Degradationsmodells an Beispiel Profil 7

Die Tatsache, dass sowohl der messbare Kapazitätsverlauf als auch die über DVA ermittelten Verlustverläufe mit anschließend berechneten Werten für  $C_{\text{rel}}$  ein ausgeprägtes Wurzel-Q Verhalten zeigen, lässt die Schlussfolgerung zu, dass die zu Grunde liegenden Alterungsmechanismen für Zelltyp B in der zyklischen Alterung ein passivierendes Verhalten aufweisen. Folglich ist auch die Verwendung des in Gl. (3.65) aufgestellten funktionalen Zusammenhangs für die zyklischen Degradationsraten zulässig. Die Ergebnisse zeigen auch, dass bezüglich der Beschreibung von interpolierten Kapazitätsverläufen ein empirischer Fit und das HZM gleichwertig sind. Unterschiedliche Ergebnisse im Extrapolationsverhalten sind jedoch vor allem bei hohen Kathodenverlusten zu erwarten. Da das HZM auch eine einsetzende Kathodenlimitierung beschreiben kann, reagiert es in diesem Grenzbereich sensibel auf die ermittelten Kathodenverluste. Auch die ungewöhnlich starke Aufspreizung der beiden Zellkapazitäten für Profil 4 unterstützen diese Aussage. Eine korrelierende Aufspreizung zeigt sich auch verstärkt im Verlauf der Kathodenverluste in Abb. 4.34a. In einem solchen Fall wird empfohlen, sowohl empirische als auch HZM-basierte Extrapolationsmethoden zur Lebensdauerbestimmung einzubeziehen, z.B. in einer Worst-Case-Betrachtung. Es ist gut möglich, dass am selben Messpunkt aufgrund fertigungs- und testbedingter Streuungen des Alterungsverhaltens einige Zellen im Lithiumverlust-limitierenden Ast verlaufen, andere hingegen innerhalb der Testdauer im kathodenlimitierenden Ast enden.

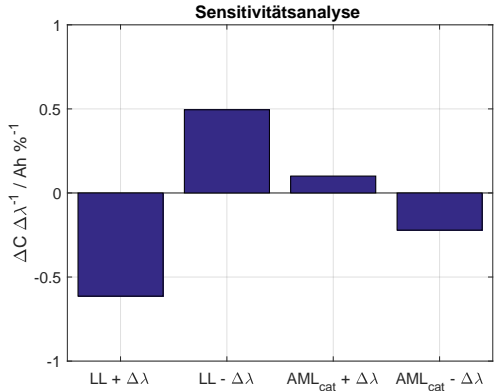
### Sensitivitätsanalyse

Zur Abschätzung der Unsicherheiten in der Extrapolation kann auch eine Sensitivitätsanalyse mit dem HZM durchgeführt werden, siehe Abb. 4.35. Die Vermutung, dass sich das HZM bei Profil 4 bereits im kathodenlimitierenden Ast befindet, bestätigt sich auch in der Sensitivitätsanalyse. Hier führt Kathodenverlust gleichermaßen wie Lithiumverlust zu einer Verringerung der Kapazität. Profil 7 zeigt deutlich höhere Sensitivität für Lithiumverlust, wohingegen vor allem zunehmender Kathodenverlust deutlich geringer die

Kapazität beeinflusst und sich theoretisch sogar positiv auf die intrinsische Kapazität auswirkt.



(a) Profil 4:  $LL$  und  $AML_{cat}$  beeinflussen gleichermaßen den Endwert und folglich den Verlauf der modellierten Kapazität.



(b) Profil 7: Der Verlauf von  $LL$  bestimmt überwiegend die ermittelte EOT-Kapazität.  $AML_{cat}$  wirkt sich positiv auf  $\Delta C$  aus.

**Abbildung 4.35:** Sensitivitätsanalyse der Kapazitätsänderung  $\Delta C$  zum Zeitpunkt EOT mit variablen Verlusten  $\lambda \pm \Delta \lambda$ .

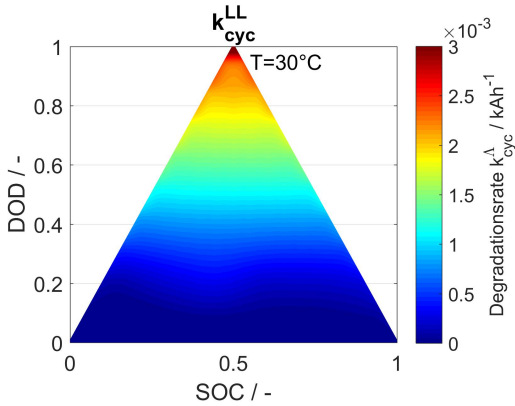
### Finaler Parametersatz des zyklischen Alterungsmodells

Das Ergebnis der globalen Optimierungsroutine liefert folgenden Output für die zyklischen Alterungsraten  $k_{\text{cyc}}^{\text{LL}}$ ,  $k_{\text{cyc}}^{\text{AML,cat}}$  sowie die beiden Passivierungsparameter  $p_{2,\text{cyc}}^{\text{LL}}$ ,  $p_{2,\text{cyc}}^{\text{AML,cat}}$ :

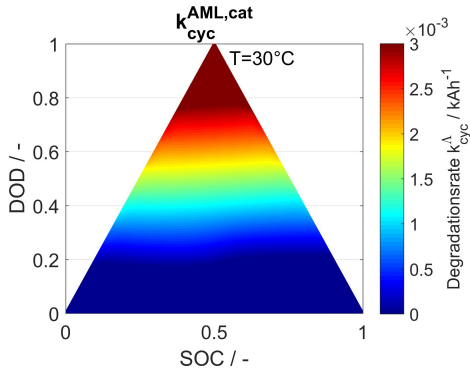
- $k_{\text{cyc}}^{\text{LL}}$  in Abb. 4.36a sowie Abb. A33a, Abb. A34a
- $p_{2,\text{cyc}}^{\text{LL}} = 33.35$
- $k_{\text{cyc}}^{\text{AML,cat}}$  in Abb. 4.36b sowie Abb. A33b, Abb. A34b
- $p_{2,\text{cyc}}^{\text{AML,cat}} = 10.65$

Abb. 4.36 zeigt exemplarisch die interpolierten Alterungsraten für eine Temperatur von 30 °C. Die SOC-Abhängigkeit in x-Richtung ist im Vergleich zur DOD-Abhängigkeit in y-Richtung nur sehr schwach ausgeprägt. Allerdings sind für zukünftige Modellparametrierungen feinere Abtastungen in DOD-Richtung als sehr sinnvoll zu erachten, da bisher nur von einem linearen Verlauf ausgegangen wird. Nach [84] ist aber mit einer eher exponentiellen DOD-Abhängigkeit zu rechnen. Zur Interpolation im dreidimensionalen Parameterraum wurden die bereits bei der kalendarischen Alterung verwendeten radialen Basisfunktionen von [145] verwendet und entsprechend erweitert. Insgesamt ist man nun theoretisch in der Lage, beliebige Lastprofile zumindest näherungsweise hinsichtlich ihrer Alterung zu simulieren. Selbstverständlich werden vor allem bei der Extrapolation außerhalb des vermessenen Parameterraums große Fehler zu erwarten sein, die aber durch fundierte physikalisch-chemische Grundmodelle und Annahmen beschränkt sind und auf ihre Plausibilität hin stets vom Anwender überprüft werden können. Dieser Plausibilitätscheck ist im Falle von rein empirischen Fit-Modellen so nicht möglich, da keinerlei Informationen über die Ursachen eines berechneten Kapazitätsverlustes vorliegen. Dies stellt einen enormen Vorteil der in dieser Arbeit vorgestellten Modellierungsmethodik gegenüber herkömmlichen Lebensdauerprädiktionen dar. Zudem können beliebige viele andere Alterungsmodelle mit eingekoppelt

werden. Denkbar sind Erweiterungen um Lithium-Platingmodelle ähnlich dem Ansatz von Yang et al. [96] oder Elektrolytzersetzungsmodelle in Verbindung mit Gasung, wie es z.B. von Kupper et al. [25] vorgestellt wurde.



(a) Degradationsrate des bereinigten zyklischen Lithiumverlusts bei 30 °C



(b) Degradationsrate des bereinigten zyklischen Kathodenverlusts bei 30 °C

**Abbildung 4.36:** Grafische Darstellung der zyklischen Degradationsraten des Lithiumverlusts  $k_{cyc}^{LL}$  und des Kathodenaktivmaterialverlusts  $k_{cyc}^{AML,cat}$  in Abhängigkeit des DODs und des SOCs.

# 5 Simulation zur Lebensdauerprädik- tion

## 5.1 Anwendungen und Grenzen der simulativen Lebensdauerprädiktion

In diesem Kapitel werden Anwendungen der zuvor erstellten Modelle aufgezeigt. Dabei liegt der Fokus verstärkt auf den reversiblen Anodenüberhang-effekten in Abschnitt 5.2 und den physikalisch-chemisch motivierten Halb-zellenalterungsmodellen in Abschnitt 5.3. Da die in der Arbeit untersuchten Zellen z.B. in Hybridfahrzeugen Anwendung finden könnten, wird auch eine Simulationsstudie vorgestellt, bei welcher exemplarisch der Einfluss unterschiedlicher Nutzungsszenarien auf die simulativ bestimmte Zelldegradation diskutiert wird. Da die tatsächlich auftretenden Belastungen aus einem realen Feld jedoch nicht zur Auswertung und Veröffentlichung verfügbar sind, wird in Abschnitt 5.3.3 über eine Monte-Carlo-Simulation ein synthetisches, stark vereinfachtes hypothetisches Feld erstellt. Sämtliche daraus abgeleiteten Ergebnisse sind folglich nicht direkt auf real im Feld auftretendes Batterie-degradationsverhalten übertragbar, zumal auch mechanische Einflussgrößen nicht im Modell abgedeckt werden. Es lassen sich aus dieser Arbeit somit keine Rückschlüsse auf tatsächlich zu erwartende Ausfallzahlen und damit verbundene Kosten machen. Jedoch ist die Methodik auf beliebige Zelltypen erweiterbar und mittels validierter Alterungsmodelle ist eine qualitative Bewertung der im hypothetischen Feld auftretenden Degradation möglich.

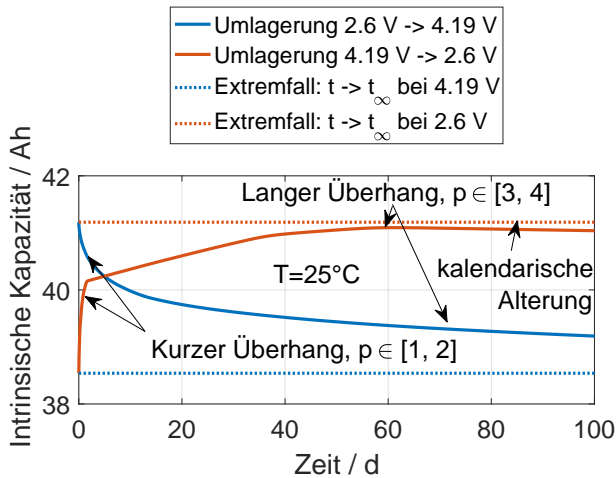
## 5.2 0D Anodenüberhang - Reversibler Lithiumverlust

### 5.2.1 Einfluss auf messbare Zellkapazität

Je nach Überhang-Abmessungen kann der reversible Anteil einige Prozent der Nennkapazität betragen. Im Beispiel von Abb. 5.1 bei einer Nennkapazität von 39 Ah des Zelltyps B entspricht die Differenz der roten und blauen gestrichelten Linie von ca. 2.5 Ah dem simulativ theoretisch maximal möglichen Kapazitätsunterschied der intrinsischen Kapazität. Prozentual auf die Nennkapazität bezogen sind dies 6.4 %. Dieser Unterschied ergibt sich allein aus der Berechnung der Halbzellen-Balancings für die jeweils ermittelten initialen effektiven Lithiumverluste unter Einbeziehung des Anodenüberhangs nach Gl. (3.31). In diesem Beispiel beträgt die Differenz  $\Delta LL \approx 4.73\%$ . Angenommen man hat keinerlei Informationen über die vorangegangenen Lager- und Betriebsbedingungen einer Zelle, so wäre der Bereich zwischen den gestrichelten Linien in Abb. 5.1 die theoretisch maximal mögliche Bandbreite an messbaren Kapazitäten, ohne Berücksichtigung weiterer möglicher Messfehler durch den Versuchsaufbau selbst. Dies resultiert in einer hohen Unsicherheit bei der Interpretation von Kapazitätsmessungen. In der Praxis wird die Breite des Kapazitätsbandes aber geringer ausfallen. Grund dafür ist, dass auch während der Messung selbst Konzentrationsausgleichsprozesse zwischen aktiven und inaktiven Überhangbereichen stattfinden. Zudem ist die effektive Überhangfläche durch geometrische Einflussfaktoren, wie in [129] beschrieben, kleiner als die theoretische Überhangfläche. Außerdem ausschlaggebend ist auch der betrachtete SOC-Bereich und auf welchen Zeitskalen der Überhang zum Tragen kommt.

Abb. 5.1 zeigt die Simulationsergebnisse zweier unterschiedlicher Umlagerungen. Die blaue Kurve zeigt den Verlauf der intrinsischen Kapazität der Aktivbereiche bei initial nahezu leerem Überhang und Lagerung bei 4.19 V. Die rote Kurve den exakt umgekehrten Fall mit initial geladenem Überhang

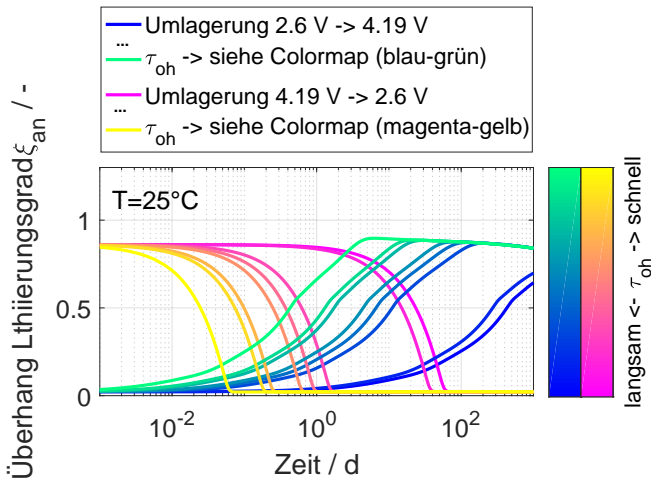




**Abbildung 5.1:** Berechnete Kapazitätsverläufe. Umlagerung von 4.19 V auf 2.6 V (rot) und entsprechend umgekehrter Fall von 2.6 V auf 4.19 V (blau). Aufgrund der sehr hohen Spannungsdifferenz zwischen  $U_{\min}$  und  $U_{\max}$  treten starke Unterschiede im Anodenlithierungsgrad auf, die sich anfangs jedoch schnell abbauen.

und Auslagerung bei 2.6 V. Aufgrund der nichtlinearen Anodenpotentialverläufe und dem Aspektverhältnis von Überhangfläche:Aktivfläche von etwa 1:13 zeigt sich, dass je nach Umlagerungsrichtung die Prozesse unterschiedlich schnell ablaufen. Bei einer Lagerung im niedrigen Spannungsbereich wird mehr als die Hälfte der reversiblen Kapazität innerhalb weniger Tage und Stunden zurückgewonnen. Aufgrund des Halbzellen-Balancings befindet man sich im steilen Ast des Anodenpotentials. Permanent hohe Potentialgradienten im Aktivbereich beschleunigen folglich den Ausgleich. Im hohen Spannungsbereich befindet man sich auf einem Anodenplateau, dementsprechend langsamer finden die Ausgleichsprozesse statt.

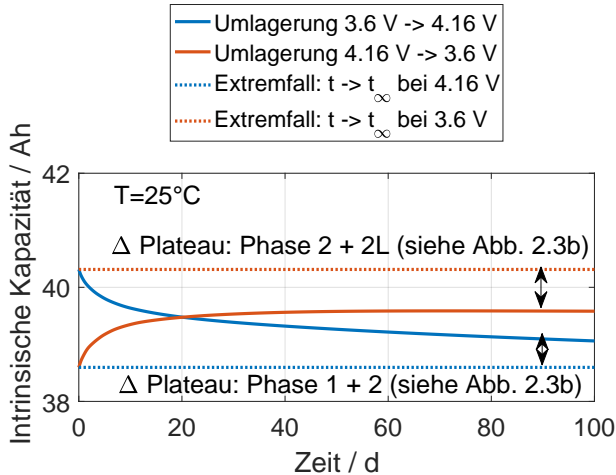
Genauer aufgeschlüsselt werden die Verläufe in Abb. 5.2. Die Abbildung zeigt den Verlauf des Anodenlithierungsgrades der simulierten Überhangelemente über einer logarithmischen Zeitachse. Ähnlich der Farbwahl aus Abb. 5.1 ste-



**Abbildung 5.2:** Verläufe des Lithierungsgrades für unterschiedliche Überhang-Bereiche. Für den Fall, dass der Überhang entladen wird (gelb-magenta), läuft der Ausgleich der Lithierungsgrade schneller und vollständiger ab als im umgekehrten Fall (blau-grün).

hen die gelb-magenta-farbenen Verläufe für die Umlagerung von hohem SOC zu niedrigem SOC, blau-grün entsprechend umgekehrt. Je nach Größe des einzelnen Überhangelementes und den charakteristischen Rand- und Stofftransportlängen aus Tabelle 4.3, besitzt jedes Element eine unterschiedlich lange Relaxationszeit. Dadurch lassen sich auch die stark ausgeprägten Knicke der roten Kurve in Abb. 5.1 erklären. Die kurzen Überhangelemente sind nach 2 Tagen vollständig relaxiert. Das nächstgrößere Randlagenelement relaxiert erst vollständig nach 65 Tagen, nach 100 Tagen ist keine überhangbedingte Änderung der intrinsischen Kapazität mehr zu erwarten. Dies entspricht auch am ehesten dem bei der OCV-Vermessung angestrebten Gleichgewichtszustand. Allerdings würde eine OCV-Vermessung, welche über 100 Tage andauert, durch die Überlagerung von Selbstentladungs- und Alterungsprozessen verfälscht werden. Die Rekonstruktion der OCV über Gleichgewichts-Halbzellenpotentiale, wel-

che überhangfrei mit Experimentalzellen vermessen werden können, stellt einen alternativen Zugang zu überhangbereinigten SOC-OCV Kurven dar.



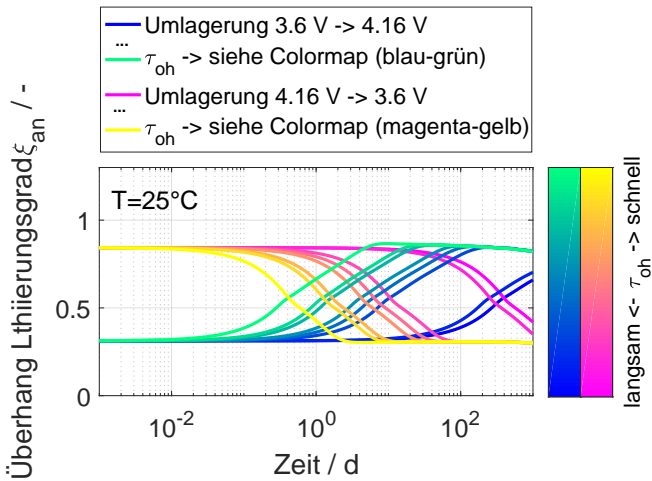
**Abbildung 5.3:** Berechnete Kapazitätsverläufe. Umlagerung von 4.16 V auf 3.6 V (rot) und entsprechend umgekehrter Fall von 3.6 V auf 4.16 V (blau). Aufgrund der Spannungslage auf Anodenplateaus bleibt auch über längere Zeit eine Kapazitätsdifferenz „ $\Delta \text{Plateau}$ “ relativ zum GGW bestehen.

Wie bereits erwähnt, sind die reversiblen Lithiumverluste und deren Einfluss auf die intrinsische Kapazität im Normalbetrieb weniger stark ausgeprägt, als im theoretischen Extremfall in Abb. 5.1. Dies liegt auch mitunter daran, dass die Batterie in den seltensten Fällen komplett entladen wird. Die meisten Fahrzeughalter werden vor dem komplett entladenen Zustand eine Ladesäule oder Steckdose aufsuchen. Abb. 5.3 zeigt daher den Fall, wenn zwischen 4.16 V und 3.6 V umgelagert wird. Dies entspricht einem Nutzungsbereich von etwa zwei Dritteln der Zellkapazität. Erwartungsgemäß laufen die Ausgleichsprozesse langsamer ab, da die Potentialdifferenzen in der Anode geringer ausfallen. Bei der hohen Spannung von 4.16 V liegt man gemäß Abb. 2.9 bzw. Abb. 2.4 im Bereich des Anodenpotentialplateaus der Phasen 1 und 2. Bei 3.6 V hingegen

im Bereich des Plateaus 2 und 2L. In Abb. 5.4 ist deutlich erkennbar, dass die Randlagen mit hohen Relaxationszeiten auch nach mehr als 100 Tagen Umlagerung sich nur zu einem geringen Anteil an den Lithierungsgrad des Aktivbereichs angeglichen haben. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass sich inhomogene Lithiumverteilungen in der Zelle einstellen können. Konzentrationsgradienten in den Anodenlagen können über Tage und Monate hinweg bestehen. Dies tritt nicht nur bei Lagerphasen auf, auch kleine DOD-Hübe im oberen SOC-Bereich erhöhen die Wahrscheinlichkeit für eine inhomogene Lithiumverteilung. Ein eindeutiger Hinweis darauf findet sich in den bereits diskutierten Verläufen für den DVA-Fitparameter  $\sigma_{LL}$  in Abb. 4.21 der zyklischen Alterungsmessmatrix. Im höheren Spannungsbereich bauen sich bestehende Inhomogenitäten nicht ab. Durch laterale Umverteilung des Lithiums wird auch die Wahrscheinlichkeit lokalen Lithium-Platings erhöht [101, 124]. Eine geeignete Gegenmaßnahme stellt eine Entladung dar, sodass die Anode in den steilen Potentialanstieg der Phase 1L gelangt. Neben einer Homogenisierung der Lithiumverteilung hat dies auch den positiven Effekt einer temporären Kapazitätsregeneration zur Folge. Das könnte auch als Anreiz für den Kunden dienen, in regelmäßigen Abständen die Batterie planmäßig zu entladen. Im Rahmen einer kontrollierten Entladung, z.B. durch Einspeisung der enthaltenen Energie ins Stromnetz, könnte dies vom Kunden selbst gesteuert werden. Ein weiterer Vorteil einer solchen Entladung ist, dass man OCV-Messpunkte in tiefen SOC-Bereichen der Batterie aufnehmen kann. Diese sind bei der Onboard-Bestimmung der Batteriekapazität äußerst hilfreich. Je größer der abgedeckte SOC-Bereich mit Messpunkten zur Rekalibrierung ist, desto geringer ist der relative Kapazitätsschätzfehler aufgrund von Fehlern bei Stromintegration und Spannungsmessung.

### 5.2.2 Einfluss auf Form der SOC-OCV-Kurve

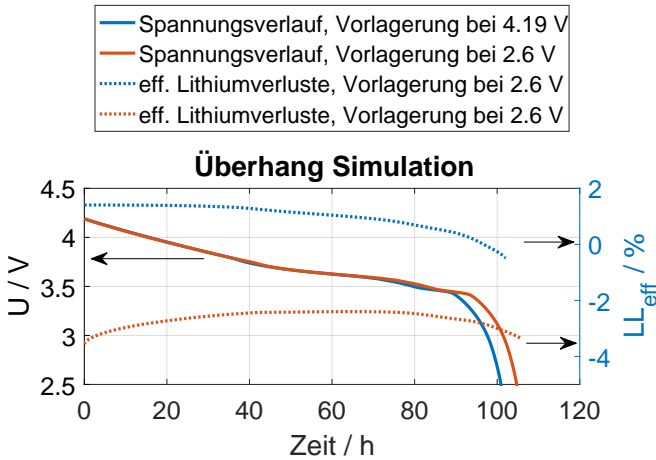
Wie inzwischen bekannt ist, führen die teilweise sehr langsamen Überhangprozesse zu einer Problematik, was die Definition einer Ruhespannungskennlinie angeht. Als Alternative zu Puls-Relaxationsmessungen zur Aufnahme diskreter



**Abbildung 5.4:** Verläufe des Lithierungsgrades für unterschiedliche Überhang-Bereiche. In beiden Fällen reicht die relativ niedrige Potentialdifferenz auf den Zwei-Phasen-Plateaus der Anode nicht für eine vollständige Angleichung der Lithierungsgrade im betrachteten Zeitfenster aus.

OCV-Punkte wird in der Praxis auch eine Konstantstromentladung mit niedrigen C-Raten durchgeführt. So erhält man eine kontinuierliche Quasi-OCV-Kennlinie. Am Beispiel einer C/100-Entladung ist in Abb. 5.5 der simulierte zeitliche Verlauf der OCV-Spannung dargestellt, welcher sich aus den Massenbilanzen für Lithium und den Aktivmaterialien für den Aktivbereich der Zellen ergibt. Es werden, wie im vorherigen Abschnitt, zwei initiale Grenzfälle mit hoher und tiefer Vorlagerungsspannung betrachtet. Der effektive Lithiumverlust bezieht sich auf einen Referenzzustand bei homogener Vorlagerung mit 70 % SOC. Dem 0D-Überhangmodell zufolge werden bei einer Vorlagerung im hohen Spannungsbereich während einer C/100-Entladung etwa 1.8 % des gesamt verfügbaren Lithiums dem Überhang entzogen. Etwa 1 % davon innerhalb der letzten 20 Stunden der Messung. Diese über die Messung ungleichmäßig verteilten effektiven Lithiumgewinne führen zu einer gewissen Verzerrung der

Messung, da sich der Entladeschlusspunkt vor allem bei niedrigen Spannungen zeitlich nach hinten verschiebt.



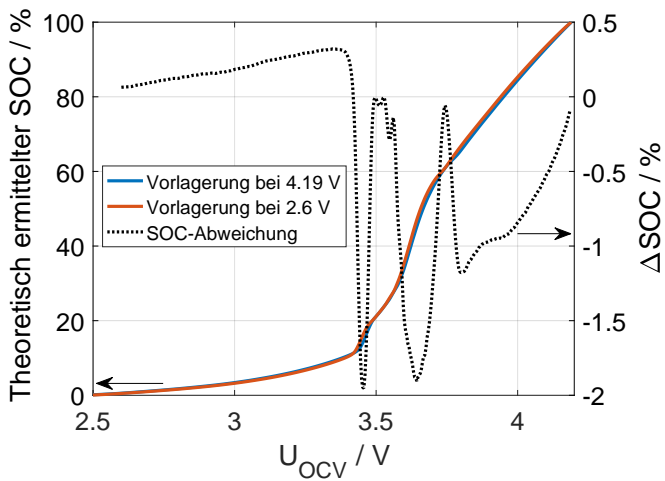
**Abbildung 5.5:** Abschätzung des Einflusses von Überhangeffekten auf Quasi-OCV-Messungen (durchgezogene Linie) mit unterschiedlichen Vorlagerungszuständen. Selbst bei C/100-Entlade-Kapazitäten sind Einflüsse auf die messbare Kapazität bzw. auf die effektiven Lithiumverluste (gestrichelt) zu erwarten.

Bei einer Vorlagerung mit niedrigen Spannungen ist insgesamt eine höhere Kapazität messbar. Während der Messung selbst wird zwar Lithium in den Überhang verschoben, jedoch kann ein Großteil davon zum Testende hin wieder entnommen werden. Es kommt quasi zu einer Verzerrung der OCV im mittleren Testabschnitt, die im Test bestimmte Kapazität stimmt jedoch besser mit der tatsächlichen intrinsischen Kapazität zu Testbeginn überein. Auch für höhere Stromraten ist davon auszugehen, dass sich eine Vorlagerung bei tiefen Spannungen in niedrigeren Streuungen bei der Kapazitätsbestimmung äußern wird. Dennoch kann bei unterschiedlichen Lager- oder Zyklierungs-SOCs auch eine Kapazitätsbestimmung ohne Vorlagerung sinnvoll sein. So lässt sich eher

die tatsächlich nutzbare Kapazität bei den eingestellten Betriebsbedingungen abschätzen.

### 5.2.3 Einfluss auf SOC-Bestimmung im Fahrzeug

Werden die simulierten C/100-Quasi-OCV-Kurven aus Abb. 5.5 auf einen SOC mit festen Spannungsgrenzen normiert, kann auch der SOC-Schätzfehler betrachtet werden, welcher sich allein aus den Überhangeffekten ergeben würde. Wählt man beispielsweise die rote Kurve als Referenz-OCV-Kennlinie und hinterlegt diese im Fahrzeug, könnte man bei einem gegebenen Spannungsmesswert theoretisch den SOC um bis zu 2 % überschätzen. Der in Abb. 5.6 dargestellte Fehler geht, neben weiteren Fehlerquellen wie z.B. Messungenauigkeiten, auch in die Kapazitäts- und schließlich in eine SOH-Bestimmung mit ein. Ergebnisse des physikalisch-chemisch basierten Überhang Modells sind dazu geeignet, in frühen Entwicklungsphasen entsprechend verbesserte Algorithmen zur SOC-Bestimmung abzuleiten. Diese Algorithmen müssen selbstverständlich auch an Zelltestdaten später verifiziert werden, sobald Messdaten von ersten Prototypen vorliegen.



**Abbildung 5.6:** Abschätzung des Einflusses von Überhangeffekten bei unterschiedlichen Vorlagerungen auf den SOC-Bestimmungsfehler. Da sich die Form der SOC-OCV-Kurve ändert, gibt es systematische Fehler bei der Ladezustandsbestimmung.



## 5.3 0D OCV-Alterungsmodell

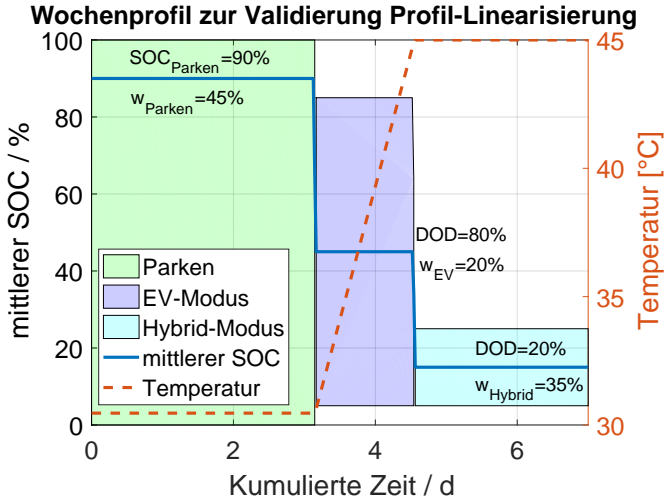
Mit Hilfe der in Kapitel 4 erstellten Lookup-Tabellen für kalendarische und zyklische Degradationsraten der einzelnen Verluste, gekoppelt an ein Anodenüberhangmodell zur Beschreibung reversibler Effekte, steht nun ein sehr umfangreiches Simulationstool zur Verfügung. Fragestellungen wie z.B. *Was ist die optimale Betriebstemperatur?* oder *Wie könnte unter vorgegebenen Bedingungen eine End-of-Life Feldverteilung für den betrachteten Zelltyp aussehen?* lassen sich vor allem in frühen Entwicklungsphasen nur mit Hilfe geeigneter Simulationsmodelle abschätzen. Simulationsmodelle auf Basis physikalisch-chemischer Grundlagen wie das erarbeitete Halbzellenalterungsmodell bieten auch vielseitige Möglichkeiten, Verbesserungspotentiale für Betriebsstrategien oder der Zellauswahl aufzudecken und bilden eine Entscheidungsbasis. Im Rahmen von Simulationsstudien werden im folgenden Abschnitt diese Fragestellungen genauer behandelt. Zuerst wird jedoch eine Methodik zur beschleunigten Simulation von zeitlich aufgelösten Belastungsprofilen beschrieben und validiert. Dadurch lässt sich die benötigte Berechnungsdauer für die Simulationsstudien beträchtlich senken. Durch Entwicklung zeiteffizienter Berechnungsmethoden rückt auch die Verwendung physikalisch-chemischer Degradationsmodelle zunehmend in den Fokus von maschinellen Lernverfahren. So benutzen beispielsweise Kim et al. [156] Neuronale Netze zur effizienteren Parameterermittlung eines P2D-Lithium-Ionen-Modells. Nach [156] sind vergleichbare Ansätze auch dafür geeignet, rechenaufwendige Degradationsmodelle zu parametrieren.

### 5.3.1 Modell-Linearisierung zur beschleunigten Berechnung der Degradation zeitaufgelöster Belastungsprofile

Wie in Gl. (3.54) formuliert, wird die aufgetretene Degradation  $\vec{\lambda}_{\text{eff}}$  mit Gl. (3.65) und Gl. (3.59) direkt unter Verwendung von Gl. (3.31) an das 0D-Über-

hangmodell gekoppelt berechnet. Die differentiellen sowie beschreibenden algebraischen Gleichungen bilden zusammen ein nichtlineares differential-algebraisches Gleichungssystem *differential algebraic system of equations* (DAE), welches mit Hilfe des ode15s-Solvers aus MATLAB schrittweise aufintegriert und gelöst wird. Für detailliert aufgelöste SOC-Profile von der Dauer weniger Tage ist dies auch weiterhin das Mittel der Wahl, um das transiente Verhalten hinreichend genau beschreiben zu können. Für eine Feldverteilung, wie sie in einem späteren Abschnitt für Einsatzdauern bis 10 Jahre simuliert werden soll, würde dies jedoch eine nicht mehr zielführende Vervielfachung des nötigen Rechenaufwandes bedeuten.

Um das Fahrverhalten unterschiedlichster Kunden zu beschreiben, wird zunächst ein Belastungsabschnitt von der Dauer einer Woche festgelegt. Bereits hier wird bei der Erstellung von Wochenprofilen stark vereinfacht. Um die Berechnung nicht unverhältnismäßig kompliziert zu gestalten, wird der sieben Tage andauernde Abschnitt anteilmäßig in zusammenhängende Teile für *Parken*, *EV-Fahrt* und *Hybrid-Fahrt* aufgeteilt. Zu Validierungszwecken wurde das in Abb. 5.7 gezeigte Profil erstellt, welches zunächst realitätsfern gehalten ist, um die kalendarischen und zyklischen Alterungsanteile auszugleichen zu gestalten. In den Zeitabschnitten mit EV-Fahrt und Hybrid-Fahrt werden nur die Modelleingangsgrößen für das zyklische Degradationsmodell definiert. Die Größen Temperatur, SOC und DOD gemäß Gl. (3.64) werden als bekannt vorausgesetzt. Sind die elektrisch-thermischen Größen noch nicht ermittelt worden, müssen sie zunächst aus Messdaten abgeleitet oder mit Hilfe elektrisch-thermischer Modelle berechnet werden. Für diese Arbeit wird angenommen, dass sich die Alterung der kundennahen Profile ähnlich zu der Degradation mit den Konstantstromprofilen der zyklischen Messmatrix verhält. Diese sind in exemplarisch in Abb. A4 bis Abb. A10 im Anhang abgebildet. Das Wochenprofil wird 2 Jahre lang wiederholt und zusätzlich überlagert von einer stark überhöhten sinusförmigen Temperaturvariation mit einjähriger Periodendauer während der Parkphasen im Bereich von  $25\text{ °C} \pm 25\text{ K}$ .



**Abbildung 5.7:** Einwöchiger Ausschnitt des Validierungsprofils. Das Profil dient zur Validierung der Linearisierungsmethodik. Die Methode stellt damit einen wichtigen Schritt in Richtung beschleunigte digitale Auslegung von Batterien hinsichtlich der aufgetretenen Degradation dar.

Eine weitere Vereinfachung besteht darin, dass eine periodische Wiederholung eines einjährigen Temperaturprofils gegeben ist. Für eine einjährige Periode kann dann gemäß Gl. (5.3)-Gl. (5.4) aus den 52 aneinandergereihten Wochenprofilen eine mittlere zyklische und kalendarische Degradationsrate  $\overline{k_{\text{cyc}}^{\Lambda}}$  bzw.  $\overline{k_{\text{cal}}^{\Lambda}}$  ermittelt werden. Das Resultat ist je eine konstante mittlere Degradationsrate pro Alterungsmechanismus. Für das Überhangmodell wird zusätzlich eine zeitlich gemittelte Temperatur  $\overline{T}$  und ein zeitlich gemittelter SOC-Wert  $\overline{\text{SOC}}$  berechnet. Schließlich wird noch über Gl. (5.5) eine für das linearisierte Profil konstante mittlere Ladungsdurchsatzrate  $\frac{dQ}{dt}$  abgeleitet.

### Mittlerer SOC und Temperatur für Überhang-Modell:

$$\overline{\text{SOC}} = \frac{1}{t_{\text{Ende}} - t_{\text{Start}}} \int_{t_{\text{Start}}}^{t_{\text{Ende}}} \text{SOC}(t) dt \quad (5.1)$$

$$\bar{T} = \frac{1}{t_{\text{Ende}} - t_{\text{Start}}} \int_{t_{\text{Start}}}^{t_{\text{Ende}}} T(t) dt \quad (5.2)$$

**Zeitlich gemittelte kalendarische Alterungsrate:**

$$\overline{k_{\text{cal}}^{\Lambda}} = \frac{1}{t_{\text{Ende}} - t_{\text{Start}}} \int_{t_{\text{Start}}}^{t_{\text{Ende}}} k_{\text{cal}}^{\Lambda}(SOC(t), T(t)) dt \quad (5.3)$$

**Ladungsdurchsatzbezogen gemittelte zyklische Alterungsrate:**

$$\overline{k_{\text{cyc}}^{\Lambda}} = \frac{1}{Q_{\text{Ende}} - Q_{\text{Start}}} \int_{Q_{\text{Start}}}^{Q_{\text{Ende}}} k_{\text{cyc}}^{\Lambda}(SOC(t), T(t), DOD(t)) dQ \quad (5.4)$$

**Mittlerer konstanter Ladungsdurchsatz pro Tag:**

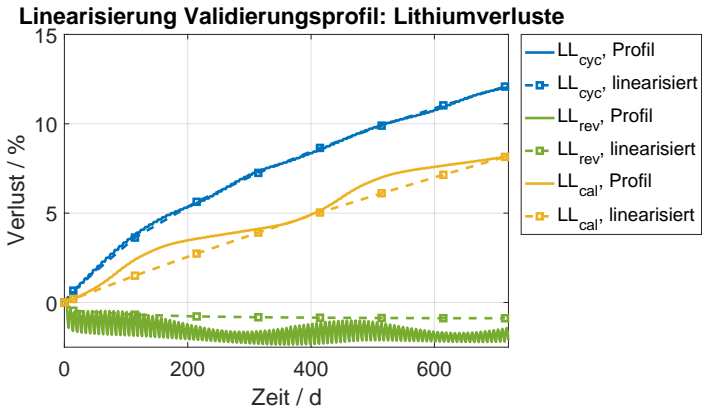
$$\frac{\overline{dQ}}{dt} = \frac{Q_{\text{Ende}} - Q_{\text{Start}}}{t_{\text{Ende}} - t_{\text{Start}}} \quad (5.5)$$

**Resultierende, linearisierte Gleichungen:** Unter Verwendung von Gl. (5.3) bis Gl. (5.5) vereinfachen sich Gl. (3.59) bzw. Gl. (3.65) zu Gl. (5.6) und Gl. (5.7).

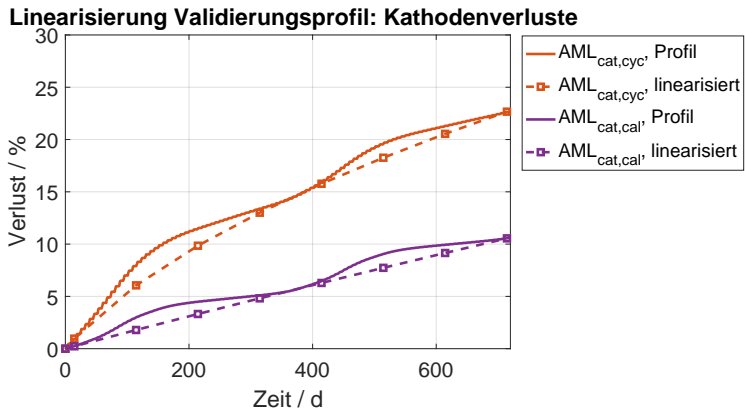
$$\frac{\overline{d\Lambda_{\text{irrev,cal}}}}{dt} = \frac{\overline{k_{\text{cal}}^{\Lambda}}}{p_{1,\text{cal}}^{\Lambda} + p_{2,\text{cal}}^{\Lambda} \cdot \Lambda_{\text{irrev,cal}}} \quad (5.6)$$

$$\frac{\overline{d\Lambda_{\text{irrev,cyc}}}}{dt} = \frac{\overline{k_{\text{cyc}}^{\Lambda}}}{p_{1,\text{cyc}}^{\Lambda} + p_{2,\text{cyc}}^{\Lambda} \cdot \Lambda_{\text{irrev,cyc}}} \cdot \frac{\overline{dQ}}{dt} \quad (5.7)$$

Mit konstanten Degradationsraten und Randbedingungen in der Simulationsroutine wird die Berechnung enorm beschleunigt, wenn auch zugleich Informationen bezüglich Jahreszeiten und detaillierte Überhangzustände dadurch verloren gehen. Für statistische Auswertungen wie in Abschnitt 5.3.3 werden zeitreihenspezifische Informationen ohnehin nicht berücksichtigt, wodurch es für diese Methoden auch keinen nennenswerten Nachteil darstellt. Angesichts der Tatsache, dass allein mit der simulierten Zeit von 10 Jahren schon mit



(a) Ergebnisse für zyklische, kalendarische sowie reversible Lithiumverluste bezogen auf das gesamte zyklisierbare Lithium einer Referenzzelle.



(b) Ergebnisse für zyklische und kalendarische Kathodenaktivmaterialverluste bezogen auf Kathodenkapazität einer Referenzzelle.

**Abbildung 5.8:** Vergleich der berechneten Verluste von nichtlinearem und partiell linearisiertem Modell zur beschleunigten Berechnung der Zelldegradation.

Faktor 10 extrapoliert wird und der Modellfehler gemäß Abschnitt 4.3.3 und Abschnitt 4.4.5 entsprechend steigt, sind die Ergebnisse zudem überwiegend qualitativ verwertbar. Eine Vereinfachung der beaufschlagten Belastungsprofile zugunsten der Rechenressourcen, wie in Abb. 5.8 dargestellt, ist in diesem Zusammenhang somit völlig gerechtfertigt.

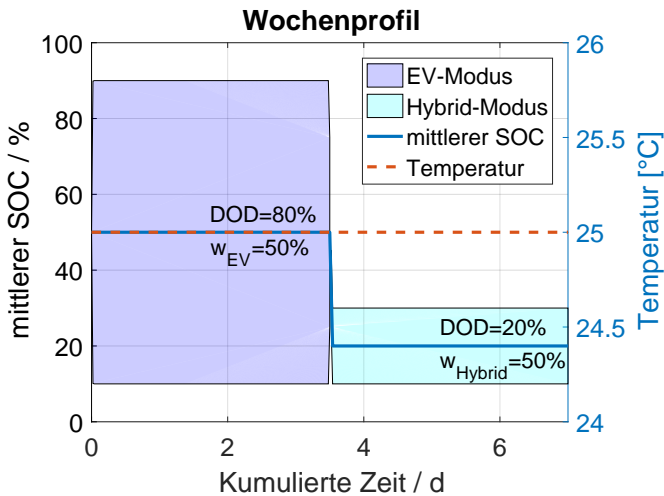
### **5.3.2 Simulative Ermittlung der optimalen Betriebstemperatur**

Im vorhergehenden Kapitel 4 zeigte sich, dass die Temperaturabhängigkeit der resultierenden Gesamtzellkapazität ein komplexes Zusammenspiel unterschiedlicher Alterungsmechanismen ist, welche ihrerseits ihre eigenen Temperaturabhängigkeiten aufweisen. In Verbindung mit nichtlinearen Alterungseffekten, welche sich aus dem Halbzellalterungsmodell ergeben können, soll untersucht werden, was die optimale Betriebstemperatur für ein fest vorgegebenes Beispiel-Belastungsprofil ist. Diese simulativ ermittelte optimale Temperatur wird variieren, je nachdem welchen Ziel-SOH man als Bestehenskriterium festlegt. Sollte man eine Zelle bereits mit SOH=90 % abschalten wollen, könnte man eine stärker alternde Kathode in Kauf nehmen. Muss die Zelle jedoch bis SOH=60 % durchhalten, ist eine andere Kombination an Alterungseffekten eventuell vorteilhafter.

#### **Definition des Belastungsprofils**

Zunächst wird ein periodisches Wochen-Belastungsprofil definiert, welches in der Zusammensetzung simpel gehalten ist und die Teilabschnitte sehr nah an den für die Parametrierung benutzten Messpunkten liegt. Zudem wird vorausgesetzt, dass sich die rein zyklische Alterung kommutativ verhält, zumindest innerhalb des Zeitabschnitts von einer Woche. Das gewählte Profil ist in Abb. 5.9 dargestellt. Es besteht aus einem Abschnitt mit hohem DOD von 80 % Hub, vergleichbar mit Profil 4, sowie einem gemäßigten Abschnitt mit 20 % DOD in niedrigem SOC-Bereich, vergleichbar mit Profil 13. Zur bes-

seren Veranschaulichung werden die Abschnitte jeweils als EV-Phase und Hybrid-Phase bezeichnet, auch wenn es sich streng genommen nicht um simulierte Fahrprofile handelt, sondern Konstantstromzyklen. Zeitlich sind diese im Verhältnis 1:1 auf den einwöchentlichen Abschnitt aufgeteilt. Dieser Wochenabschnitt wird solange in der Alterungssimulation wiederholt, bis das variable EOL-Kriterium erreicht ist. Der Ziel-SOH wird in 5 %-Schritten variiert, die Temperatur wird als konstant angenommen und in 1 K-Schritten variiert.



**Abbildung 5.9:** Einwöchiges Belastungsprofil zur simulativen Ermittlung der optimalen Betriebstemperatur während zyklischer Belastungen. Die Abschnitte für EV-Phase und Hybrid-Phase sind angelehnt an die Tests von Profil 4 und Profil 13.

## Ergebnisse

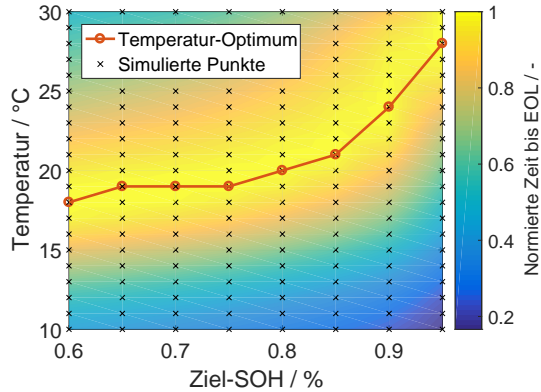
Die optimale Betriebstemperatur, welche sich aus dem Maximum der erreichbaren Zyklierungszeit bis Erreichen eines festgelegten SOH ergibt, lässt sich aus der Darstellung in Abb. 5.10a bestimmen. Zur besseren Visualisierung mit der Farbskala wurden die Zyklierungszeiten unterschiedlicher Tempe-

raturen für einen SOH jeweils auf den Maximalwert der unterschiedlichen Temperaturen normiert. Die absoluten erreichbaren Zeiten bis EOL werden selbstverständlich mit niedrigerem SOH auch länger. Zunächst fällt auf, dass mit höherem Ziel-SOH auch höhere Temperaturen vorteilhaft für die Entwicklung der intrinsischen Kapazität sind. Für den Ziel-SOH 95 % liegt die ermittelte optimale Temperatur bei ca. 28 °C, bei SOH 60 % bei ca. 18 °C. Letzteres entspricht in etwa auch dem experimentell ermitteltem Wert aus Abb. 4.16 von ca. 19 °C. Dieser Zusammenhang scheint zunächst nicht sinnvoll zu erscheinen, zumal mit höheren Temperaturen Alterungsreaktionen beschleunigt ablaufen. Abb. 5.10b kann zur Klärung dieses Umstandes beitragen. Es zeigt farblich hervorgehoben das simulierte Verhältnis von Lithiumverlust zu Kathodenverlust. Die blau hinterlegten Bereiche zeigen höhere zu erwartende Kathodenverluste, in den grünlich-gelb gefärbten Bereichen sind die Lithiumverluste anteilmäßig stärker ausgeprägt. Für höhere Ziel-SOHs sind folglich Kathodenverluste tolerierbar und können zu einem gewissen Teil intrinsische Kapazitätsverluste abpuffern. Für dynamische Kapazitäten muss dies jedoch nicht unbedingt zutreffen, vor allem falls Kathodenverluste eine überproportional hohe Innenwiderstandserhöhung verursachen. Dies ist zum aktuellen Zeitpunkt nicht ausschließbar. Die vorliegenden Messergebnisse zeigen eine stärkere Korrelation des Innenwiderstands mit Lithiumverlusten als mit den beobachteten Kathodenverlusten, siehe hierzu auch Abb. 4.9 und Abb. 4.27. Dies kann sich allerdings von Zelltyp zu Zelltyp unterscheiden und muss im Einzelfall geprüft werden.

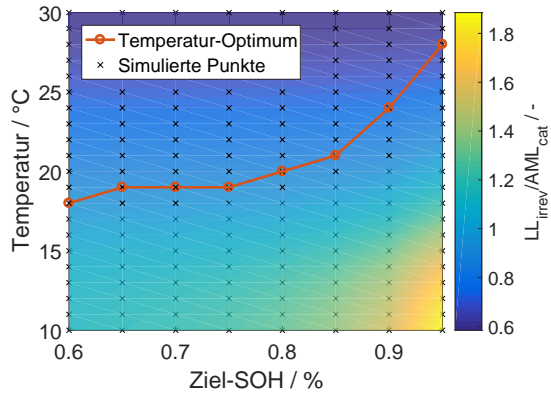
### 5.3.3 Hypothetische Feldverteilung

Im vorhergehenden Abschnitt wurde ein stark vereinfachtes sowie überwiegend zyklisches Belastungsprofil erstellt, für welches simulativ die optimale Betriebstemperatur hinsichtlich der intrinsischen Zellkapazität ermittelt wurde. Für eine Aussage über die Lebensdauer eines hypothetischen Kunden ist das Profil, wie in Abb. 5.9 abgebildet, nicht geeignet. Es fehlen z.B. Stand- bzw. Parkzeiten. Außerdem spielt der Einsatzort des Fahrzeuges eine Rolle, vor allem





(a) Simulativ ermittelte, optimale Betriebstemperatur für ein Wochenprofil nach Abb. 5.9.



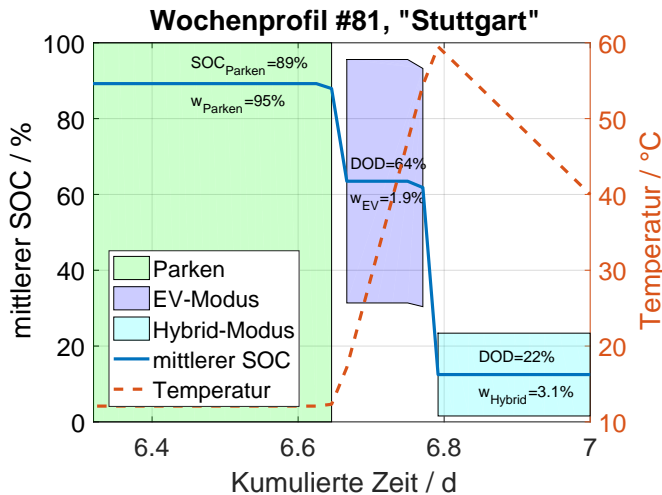
(b) Zugrundeliegendes Verhältnis der simulierten Alterungsmechanismen von Lithiumverlusten zu Kathodenaktivmaterialverlusten.

**Abbildung 5.10:** Ermittlung einer optimalen Betriebstemperatur für ein spezifisches Belastungsprofil. Je nach Ziel-SOH ergibt sich ein anderes optimales Verhältnis von Lithiumverlusten zu Kathodenverlusten.

aufgrund klimatischer Umgebungsbedingungen. Der nächste logische Schritt in Richtung Lebensdauerprädiktion für Lithium-Ionen-Batteriesysteme ist folglich, mit realitätsnahen Profilen als Input das Alterungsmodell zu speisen. Hierin besteht zugleich die Herausforderung: Möchte man unterschiedliche Fahrertypen bewerten, sind auch Kenntnisse über deren Fahrverhalten erforderlich. Reale, zeitlich aufgelöste Fahrdaten einzelner Kunden, sind unter anderem aus Datenschutzgründen nicht vorhanden. Außerdem fallen enorme Datenmengen an, sollten zeitlich aufgelöste Profile verwendet werden. Die nächste Abstraktionsstufe sind sogenannte Lastkollektive. Diese lassen sich zum einen besser anonymisieren, zum anderen wird weitaus weniger Speicher benötigt. Prinzipiell werden dabei einzelne Events von Fahrern gezählt und klassifiziert, z.B. Energiedurchsätze bei bestimmten Temperaturen und Ladezuständen, Parkzeiten, usw. Liegen mehrere Datensätze von unterschiedlichen Fahrzeugen vor, können für unterschiedliche Regionen auch aussagekräftige Statistiken zu Belastungsprofilen erstellt werden. Natürlich handelt es sich auch bei Lastkollektiven um sensible Daten, auch aus Sicht eines Automobilherstellers. Darum wird im Folgenden zunächst die Erstellung einer hypothetischen Feldverteilung von einfachen Lastkollektiven erklärt. Diese basiert auf wenigen simplen Annahmen gekoppelt mit zufällig zusammengesetzten Belastungsabschnitten für Parken, EV-Modus und Hybrid-Modus. Der Fokus liegt also auf dem Aufzeigen und Erklären der Methodik. Die Methodik kann auf reale Kollektive übertragen werden, mit den synthetisch erstellten Datensätzen sind aber keinerlei Rückschlüsse auf tatsächlich auftretende Feldverteilungen möglich. Gerade hierin liegt auch der Vorteil solcher innovativer und digitaler Absicherungsmethoden. Zu frühen Entwicklungsständen können mit geringem Einsatz an Ressourcen unterschiedlichste Szenarien durchgespielt werden. Je früher man damit mögliche kritische Nutzungsfälle identifizieren kann, umso kostengünstiger sind auch anfallende Korrekturmaßnahmen.

## Monte-Carlo-Studie zur Erstellung einer hypothetischen Feldverteilung

Mit Hilfe der MATLAB-Funktion *rand* zur Generierung von gleichverteilten Zufallszahlen im Intervall  $[0, 1]$  werden die Parameter zur Beschreibung der Belastungskollektive in festgelegten Grenzen variiert. Die Temperaturen in den Phasen *Parken*, *EV-Fahrt* und *Hybrid-Fahrt* sowie alle weiteren dafür relevanten Parameter und Gleichungen zur Erstellung der Verteilung sind im Folgenden aufgelistet.



**Abbildung 5.11:** Ausschnitt eines einwöchigen Belastungsprofils, welches im Rahmen der Monte-Carlo-Studie erstellt wurde. In den Übergängen der Abschnitte werden relevante Größen linear interpoliert. Im Anschluss wird mit Gl. (5.1) bis Gl. (5.5) integriert und gemittelt, um mittlere Degradationsraten nach Gl. (5.6) bis Gl. (5.7) zu ermitteln.

### Temperaturen:

Zur Erstellung der hypothetischen Feldverteilung von Belastungsprofilen wurden zunächst die klimatischen Randbedingungen durch Wahl einer Region

festgelegt. Es wurde die mittlere Temperatur eines Monats der Region Stuttgart aus dem Jahr 2018 als Umgebungstemperatur  $\bar{T}_{\text{Amb}}$  gewählt, wie sie online auf [wetterkontor.de](http://wetterkontor.de) [157] aufrufbar ist. Die Zyklierungsphasen sind jeweils über eine Start- und Endtemperatur festgelegt. Um wie im realen Betrieb auch Aufwärm- und Abkühlphasen mit unterschiedlichen Temperaturen abzudecken, wird die Temperatur dazwischen linear interpoliert. Der Temperaturverlauf für das Beispielprofil ist auch in Abb. 5.11 dargestellt. Die sich global einstellende Verweildauerverteilung für Temperatur ist in Abb. 5.12d aufgezeigt. Die Verteilung der mittleren Ladungsdurchsätze über der Temperatur wird in Abb. 5.12g dargestellt. Aufgrund der hohen Parkanteile werden die Zellen die meiste Zeit im Bereich zwischen  $-5\text{ °C}$  bis  $25\text{ °C}$  gelagert. Die zyklische Alterung für die hypothetische Feldverteilung hingegen findet überwiegend im Temperaturbereich von  $40\text{ °C}$  bis  $60\text{ °C}$  statt.

Konstante Zelltemperatur während Parkphase.

$$T^{\text{Parken}} = \bar{T}_{\text{Amb}} + (\text{rand} - 0.5) \cdot 5 \text{ K} \quad (5.8)$$

Zelltemperatur zu Beginn einer EV-Phase.

$$T_{\text{Start}}^{\text{EV}} = T^{\text{Parken}} \quad (5.9)$$

Zelltemperatur zum Ende einer EV-Phase.

$$T_{\text{Ende}}^{\text{EV}} = 60\text{ °C} \quad (5.10)$$

Zelltemperatur zu Beginn einer Hybrid-Phase.

$$T_{\text{Start}}^{\text{Hybrid}} = T_{\text{Ende}}^{\text{EV}} \quad (5.11)$$

Zelltemperatur zum Ende einer Hybrid-Phase.

$$T_{\text{Ende}}^{\text{Hybrid}} = 40\text{ °C} \quad (5.12)$$

**SOCs:**

Es wird eine steigende Wahrscheinlichkeit für hohe Stand-SOCs angenommen, da viele Kunden die Parkzeiten zum Laden nutzen. Zudem ist es wahrscheinlicher, dass auch bei längeren Standzeiten das Fahrzeug mit einem höheren SOC abgestellt wird, um Mobilität zu jedem Zeitpunkt zu gewährleisten. Insgesamt ergibt sich dadurch eine lineare Verweildauerdichteverteilung über den SOC-Verlauf bzw. eine quadratisch ansteigende kumulierte Verweildauerdistribution, wie aus Abb. 5.12e ersichtlich ist. Betrachtet man die Ladungsdurchsatzverteilung in Abb. 5.12h, so ergibt sich eine bimodale Verteilung über dem mittleren SOC mit lokalen Maxima bei 10 % SOC sowie 60 % SOC. Ähnlich, jedoch etwas breiter verteilt, gestaltet sich auch die Ladungsdurchsatzverteilung über dem DOD in Abb. 5.12i

Mittlerer konstanter Ladezustand während der Parkphasen.

$$SOC^{\text{Parken}} = \sqrt{\text{rand}} \quad (5.13)$$

Obere SOC-Grenze der EV-Phasen.

$$SOC_{\text{max}}^{\text{EV}} = 0.95 + (\text{rand} - 0.5) \cdot 0.1 \quad (5.14)$$

Untere SOC-Grenze der EV-Phasen.

$$SOC_{\text{min}}^{\text{EV}} = 0.25 + (\text{rand} - 0.5) \cdot 0.3 \quad (5.15)$$

Obere SOC-Grenze der Hybrid-Phasen.

$$SOC_{\text{max}}^{\text{Hybrid}} = 0.15 + (\text{rand}) \cdot 0.1 \quad (5.16)$$

Untere SOC-Grenze der Hybrid-Phasen.

$$SOC_{\text{min}}^{\text{Hybrid}} = 0.11 + (\text{rand} - 1.0) \cdot 0.1 \quad (5.17)$$

**Zeitlich gemittelte Zyklenströme (C-Rate):**

Obwohl die Stromrate nicht direkt in die Alterungsmodellierung in dieser Arbeit einfließt, werden im Folgenden mittlere Lade- und Entladestromraten definiert. Jedoch gibt es auch ohne stromratenabhängige Alterung einen indirekten Zusammenhang, da sich die zeitliche Dauer eines äquivalenten Vollzyklus aus den C-Raten berechnet. Dadurch variiert der kalendarische Alterungsanteil während den Belastungsabschnitten.

Mittlere Ladestromrate in EV-Phasen.

$$I_{\text{ch}}^{\text{EV}} = 1 \text{ h}^{-1} + (\text{rand} - 0.5) \text{ h}^{-1} \quad (5.18)$$

Mittlere Entladestromrate in EV-Phasen.

$$I_{\text{dch}}^{\text{EV}} = 2.5 \text{ h}^{-1} + (\text{rand} - 0.5) \text{ h}^{-1} \quad (5.19)$$

Mittlere Ladestromrate in Hybrid-Phasen.

$$I_{\text{ch}}^{\text{Hybrid}} = 1 \text{ h}^{-1} + (\text{rand} - 0.5) \text{ h}^{-1} \quad (5.20)$$

Mittlere Entladestromrate in Hybrid-Phasen.

$$I_{\text{dch}}^{\text{Hybrid}} = 3 \text{ h}^{-1} + (\text{rand} - 0.5) \text{ h}^{-1} \quad (5.21)$$

**Äquivalente Vollzyklen pro Tag:**

Über die Anzahl an äquivalenten Vollzyklen pro Tag wird das Verhältnis von kalendarischer zu zyklischer Alterung festgelegt. Außerdem ergibt sich daraus das Verhältnis von EV-Phasen zu Hybrid-Phasen. Wie aus Gl. (5.23) ersichtlich wird, wird ein direkter Zusammenhang von EV und Hybridanteilen angenommen. Die Idee ist, dass Kunden mit höherem EV-Verbrauch generell höhere Fahrleistungen haben und daher auch öfters in den Hybridmodus wechseln. Die ladungsdurchsatzbezogene Aufteilung der simulierten Kunden zwischen EV- und Hybrid-Phasen ist aus Abb. 5.12a und Abb. 5.12b ersichtlich. Die sich daraus ergebende Kundenverteilung für Park-Anteile ist in Abb. 5.12c

aufgetragen. Abb. 5.12f zeigt die entsprechende Verteilung der Parkzeiten, hochgerechnet auf eine Einsatzdauer von 10 Jahren. Es ergibt sich ein relativ hoher Anteil an mittleren Parkzeiten von 95 % der Gesamtzeit und umgekehrt somit mittlere Fahrzeiten von etwa 1 h 12 min pro Tag.

Mittlere äquivalente Vollzyklen pro Tag in EV-Phasen.

$$EFC^{EV} = (0.5 + (\text{rand} - 0.5)) \cdot 0.33 \text{ d}^{-1} \quad (5.22)$$

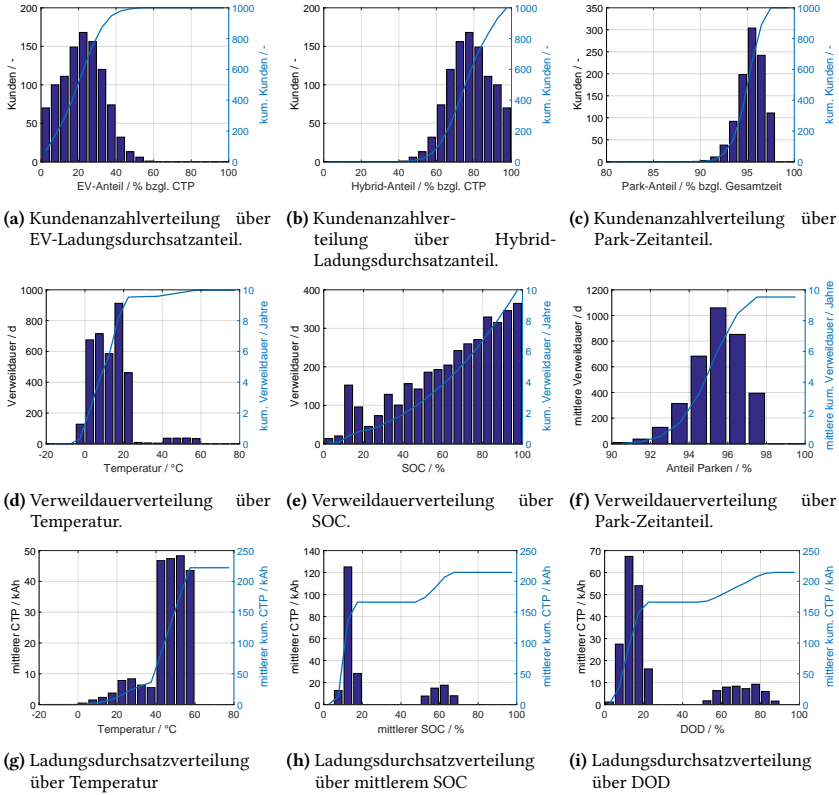
Mittlere äquivalente Vollzyklen pro Tag in Hybrid-Phasen.

$$EFC^{\text{Hybrid}} = 0.1 \text{ d}^{-1} + EFC^{EV} \cdot (0.5 + (\text{rand} - 0.5)) \quad (5.23)$$

### Ergebnisse der Monte-Carlo-Studie

Die Auswertung der Monte-Carlo-Studie liefert wertvolle Einblicke in die prognostizierte Zellalterung und deren mögliche Auswirkungen auf das zukünftige Feldverhalten. Selbstverständlich sind solche früh generierten Aussagen noch sehr sensibel für Änderungen in der Zellchemie oder etwa der Messdatenbasis. Dennoch können binnen kürzester Zeit zahlreiche belastbare, qualitative Aussagen generiert werden, die sonst nur mit zeit- und kostenaufwendigen Zelltests zugänglich sind. Des Weiteren ermöglicht eine Simulationsroutine, welche statistische Feldverteilungen ausgibt, auch das nachträgliche Anlernen an reale Felddaten. Somit wird eine kontinuierliche Präzisierung von Feldprognosen ermöglicht.

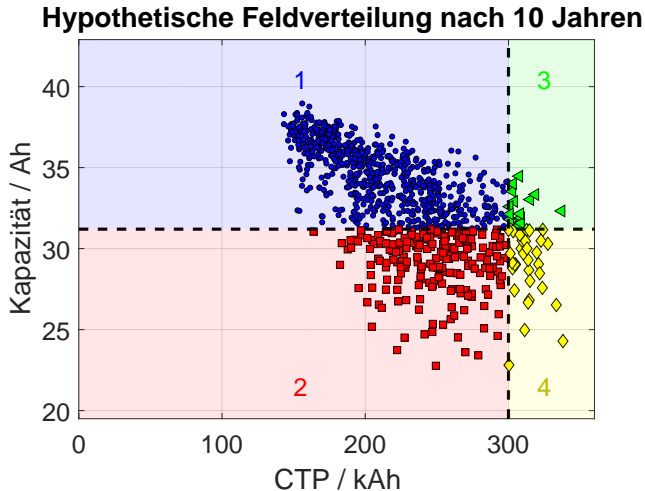
Abb. 5.13 zeigt zunächst alle simulierten Kapazitäten zum Zeitpunkt nach 10 Jahren. Es wird für dieses hypothetische Feld angenommen, dass für diesen Zeitraum eine Batteriekapazität von mindestens 80 % der initialen Kapazität garantiert werden soll. Außerdem wird eine obere Ladungsdurchsatzgrenze von 300 kAh angenommen. Bei einem geringeren CTP innerhalb von 10 Jahren bei gleichzeitigem Unterschreiten der kritischen EOL-Kapazität bildet dies einen möglichen Garantiefall. Die Zahlenwerte sind frei gewählt und spiegeln



**Abbildung 5.12:** Übersicht der Belastungskollektive, welche im Rahmen der Monte-Carlo-Studie aus 1000 Belastungsprofilen zusammengesetzt wurden.



keine realen Anwendungsfälle wider. Eine weitere Betrachtung von möglichen finanziellen Aspekten bei Ausfällen in einem Feld wird in dieser Arbeit nicht vorgenommen.

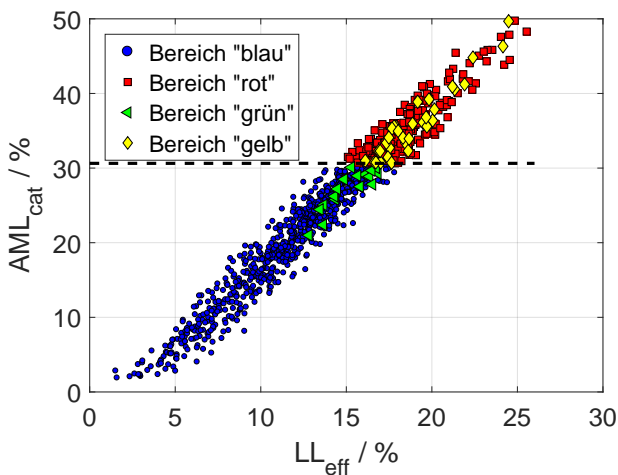


**Abbildung 5.13:** Momentaufnahme der simulierten Kapazitäten des Feldes nach 10 Jahreszyklen. Rot: CTP nicht erreicht. Gelb: CTP erreicht, Kapazität unterschritten. Blau: Zeitkriterium erfüllt. Grün: CTP erreicht, Zeitkriterium erfüllt.

Zur besseren Visualisierung der Zusammenhänge von Lastkollektiven mit physikalisch-chemischen Degradationsparametern werden die zugrundeliegenden Belastungsprofile entsprechend den Farbmarkierungen einzelner Fraktionen aus Abb. 5.13 weiterhin farblich gekennzeichnet.

Abb. 5.14 zeigt das Verhältnis von Kathodenverlust und Lithiumverlust. Zunächst fällt auf, dass es keine klare Trennung zwischen den Punkten aus dem grünen und blauen Bereich sowie dem roten und gelben Bereich gibt. Sehr wohl jedoch gibt es eine fast horizontale Trennlinie für das betrachtete System bei etwa 30 % Kathodenverlust. Zellen mit  $AML_{cat} > 30\%$  unterschreiten überwiegend die gewählte SOH-Grenze von 80 %. Eine Schlussfolgerung, die sich daraus ziehen lässt, ist, dass das Modellsystem bei den gewählten Umwelt- und

Betriebsbedingungen im Falle erhöhter Kathodenverluste die Anforderungen an die Batteriekapazität nicht mehr vollständig erfüllen kann und somit den kritischen, limitierenden Fall darstellt. Bei dem in Abschnitt 5.3.4 beschriebenen methodischen Vorgehen werden mögliche Stellschrauben identifiziert, um vor allem die hohen aufgetretenen Kathodenverluste im Rahmen einer Anpassung der Betriebsstrategie zu minimieren. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die wohl naheliegende Lösung, den Herstellungsprozess von Kathoden selbst zu optimieren, hier nicht diskutiert wird. Es sollen ausschließlich Anpassungen berücksichtigt werden, die mit vorgegebener Zellchemie realisierbar sind und mit minimalem technischen Aufwand umsetzbar wären.



**Abbildung 5.14:** Simuliertes Verhältnis von Aktivmaterialverlust Kathode zu Lithiumverlust. Kritisch sind die roten und gelben Profile mit hoher Kathodendegradation.

### 5.3.4 Optimierung der Betriebsstrategie

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt wurde, gilt es nun möglichst effektive Maßnahmen zur Optimierung der Betriebsstrategie zu definieren und hinsichtlich der erwartbaren Lebensdauer simulativ zu bewerten. Daher wird zunächst überprüft, in welcher Phase es zu erhöhter Kathodendegradation kommt. Dies kann in zyklischem Betrieb oder aufgrund kalendarischer Alterung auftreten. Ein detailliertes Modell, wie es in dieser Arbeit erstellt wurde, liefert die nötigen Einblicke. Das simulierte Feld ist in Abb. 5.15 über den zyklischen und kalendarischen Anteilen von  $AM L_{\text{cat}}$  aufgespannt. Als zusätzliche Hilfestellung zur rein optischen und somit sehr subjektiven Bewertung des aufgespannten Felds, wurde für jede farblich markierte Fraktion die geschätzte Kerndichteverteilung *kernel density estimation* (KDE) nach Gl. (5.24) [158] für die jeweilige Dimension im betrachteten Achsenabschnitt berechnet:

$$KDE(x) = \frac{1}{nh} \sum_{j=1}^n K\left(\frac{x - X_j}{h}\right) \quad (5.24)$$

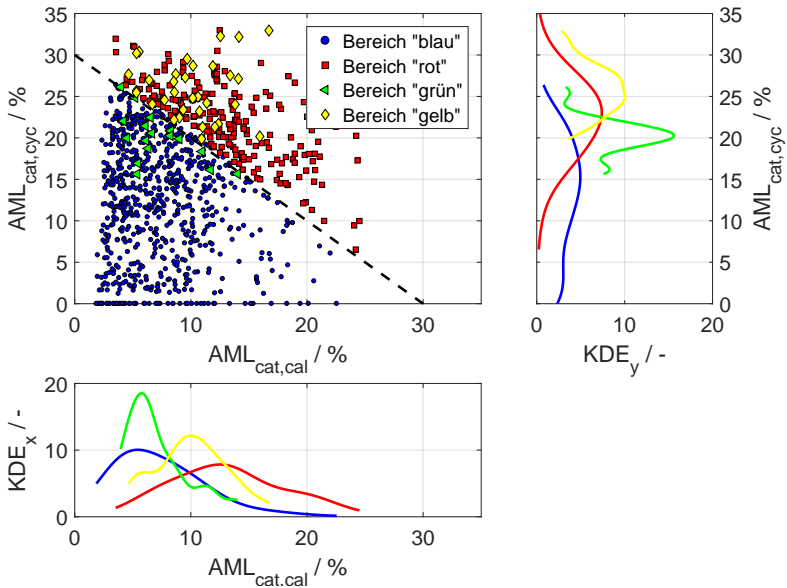
mit einer stetigen Funktion  $K(x)$ , welche hier analog zur Dichteverteilung einer Standardnormalverteilung gewählt wurde:

$$K(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-0.5x^2} \quad (5.25)$$

nach [158].  $X_j \in X$  sind die jeweiligen Koordinaten eines Profils  $j$  aus einer Menge von insgesamt  $n$  Datenpunkten.  $h$  ist ein Parameter zur Skalierung der Verteilungsbreite. Dieser wurde empirisch bestimmt nach Gl. (5.26):

$$h = \frac{\max(X) - \min(X)}{10} \quad (5.26)$$

Gibt es eindeutig identifizierbare Trends, so müssen auch die Peaks der KDE zueinander versetzt sein. Überlappen diese jedoch stark oder sind sehr flach, gibt es zunächst keine direkt ableitbare Handlungsempfehlung zur Optimierung.



**Abbildung 5.15:** Verteilung der farblich markierten Fraktionen über kalendarischen und zyklischen Anteilen des Kathodenverlusts. Neben den Achsen ist die Schätzung der Kerndichteverteilung der jeweiligen Fraktion aufgetragen, um charakteristische Optimierungspotentiale aufzuzeigen.

### **Bewertung zyklisch-kalendarsich**

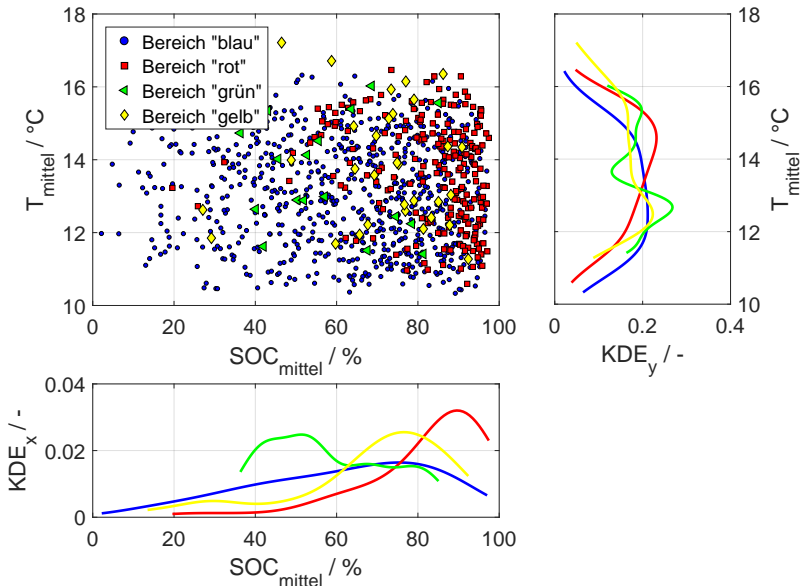
Betrachtet man nun die Verteilung in Abb. 5.15, so zeigt sich, dass die Peaks der grünen und roten Fraktion für  $KDE_y$  relativ nahe beieinander liegen, aber stark ausgeprägt sind. Eine Änderung, welche zur Minimierung der zyklischen Degradation in der Kathode führt, hat somit einen signifikanten Einfluss auf mögliche Ausfälle im Feld. Für den kalendarischen Anteil sind ebenfalls Peaks für  $KDE_x$  ausgeprägt, jedoch flacher. Auch die Minimierung der kalendarischen Alterungsanteile hat positive Auswirkungen auf die Lebensdauer. Um entsprechende Maßnahmen abzuleiten, werden als nächstes Einflussfaktoren auf die kalendarische Alterung weiter untersucht. Jedoch ist stets zu bedenken, dass Änderungen zugunsten der Lebensdauer oftmals negative Auswirkungen auf Performance oder Kosten haben. Diese Wechselwirkungen werden im Folgenden nicht betrachtet.

### **Bewertung Temperatur-Ladezustand**

Abb. 5.16 zeigt die Verteilung im hypothetischen Feld aufgespannt über der zeitlich gemittelten Temperatur und des Ladezustands. Da über die Zeit gemittelt wurde, dominieren in diesem Fall die kalendarischen Einflüsse die Verteilung im Diagramm. Deshalb ist auch der positiv zu bewertende Trend hin zu tieferen Mitteltemperaturen ausgeprägt. Allerdings kann auf die Temperatur während Standzeiten wenig Einfluss genommen werden, da diese zum Großteil von den klimatischen Gegebenheiten des Einsatzortes abhängen. Für den reinen Fahrbetrieb liegt die aus Alterungssicht ideale Temperatur des betrachteten Systems nach Abb. 5.10a im Bereich von etwa  $25^\circ\text{C}$  -  $30^\circ\text{C}$  und somit über den mittleren Umgebungstemperaturen der gewählten Klimazone Stuttgart. Einen Beitrag zur längeren Einsatzdauer kann ein optimiertes Kühlsystem der Batterie leisten, in dem man beispielsweise die Temperaturspitzen unter zyklischer Belastung reduziert.

Allerdings ist auch eine Verringerung der kalendarischen Anteile durch Senkung des Park-SOCs zu erwarten. Als Beispielfall: Schafft man es, den Kunden mit geeigneten Maßnahmen zu motivieren, Fahrzeuge nicht auf 100 % SOC

vollgeladen für längere Zeit abzustellen, kann dies den Anteil stark degradierter Batterien im Feld reduzieren. Denkbar sind Anwendungen für Kunden zur Optimierung von Ladestrategien und Fahrtenplanung, ähnlich der *smart EQ control app* [159, 160]. Eine Möglichkeit wäre, dass erst kurz vor Fahrtantritt die Batterie bei Bedarf vollgeladen wird.



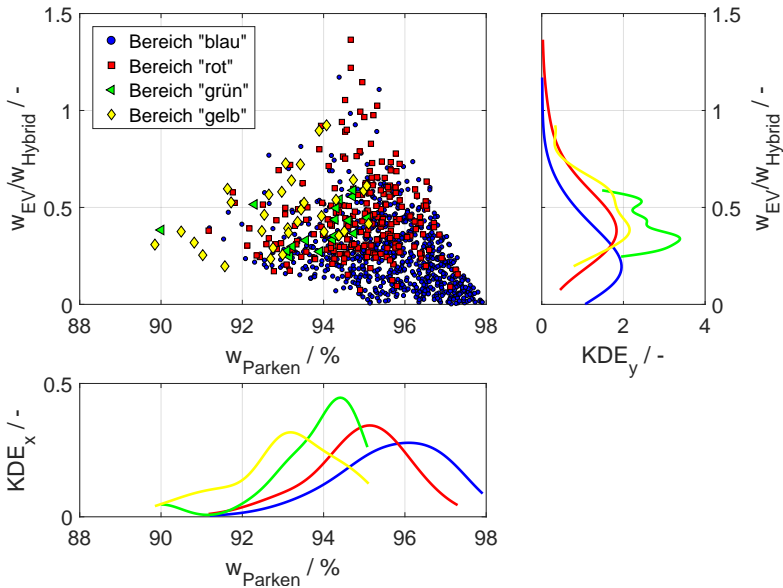
**Abbildung 5.16:** Verteilung der farblich markierten Fraktionen über mittlerer Temperatur und mittlerem SOC. Eindeutige Optimierungspotentiale gibt es hin zu niedrigeren mittleren SOC und Temperaturen.

### **Bewertung Anteile EV/Hybrid-Parken**

Schon etwas schwieriger gestaltet sich die Optimierung, wenn man sich das Zusammenwirken von Park- und zyklischen Anteilen in Abb. 5.17 anschaut. Zudem sind die zyklischen Anteile durch ein Verhältnis von EV- zu Hybrid-Anteilen charakterisiert. Interessant erscheint zunächst die Tatsache, dass grün markierte Profile niedrigere Parkzeiten aufweisen als rot markierte Profile, obwohl ja während des Fahrtbetriebs stärkere Degradation zu erwarten ist als im Stand. Hier spielt die Definition der Bereiche eine wichtige Rolle: Als grün werden nur Profile markiert, welche auch Ladungsdurchsätze  $>300$  kWh aufweisen. Dementsprechend sind in dieser Klasse auch nur Kunden mit höherem Fahranteil vertreten, welche aber z.B. die erhöhten zyklischen Degradationsanteile durch einen niedrigeren Park-SOC kompensieren können. Der Großteil des Feldes wird aber durch die blau markierten Profile beschrieben. Diese legen nahe, dass sich ein niedrigerer EV-Anteil positiv auswirkt. Im nächsten Schritt kann also über Anpassungen des Betriebsfensters diskutiert werden, welche diesen Anteil beeinflussen. Reduziert man EV-Anteile, müssen zeitlich gesehen im gleichen Maße Hybridanteile erhöht werden. Die Parkanteile an sich können und sollen nicht angepasst werden, da der Kunde ja selbst festlegt, wie viel gefahren und geparkt wird. Dies verdeutlicht nochmals das komplexe Zusammenspiel unterschiedlichster Wertungsfaktoren, die es bei der digitalen Auslegung zu berücksichtigen gilt. Schließlich steht primär der Kunde und dessen Bedürfnisse im Vordergrund.

### **Bewertung EV-Betriebsfenster**

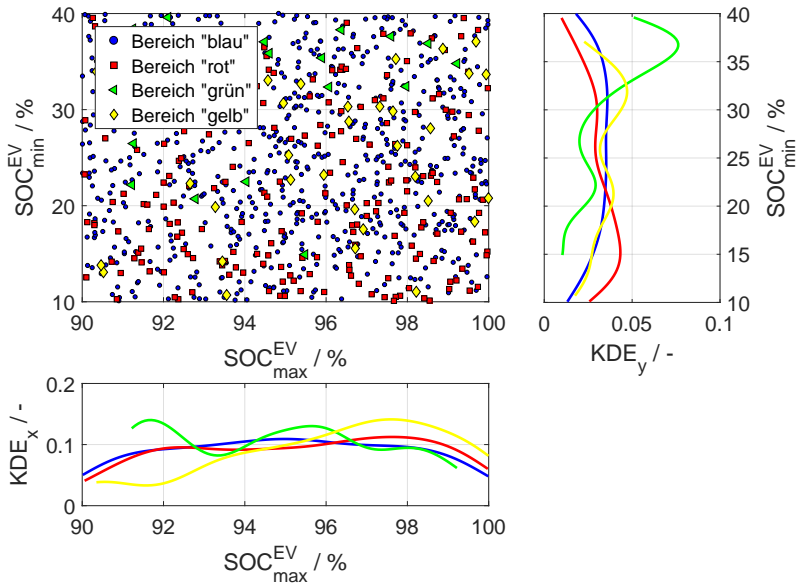
Bei Betrachtung von Abb. 5.18 werden die Vorteile eines methodischen Vorgehens mit Hilfe der KDE-Funktionen deutlich. Die einzelnen Verteilungen streuen breit über den betrachteten Bereich, welcher durch den minimalen  $SOC_{\min}^{EV}$  und maximalen  $SOC_{\max}^{EV}$  aufgespannt wird. Jedoch lässt sich z.B. für die kritische rot markierte Kundenfraktion ein Trend hin zu engeren SOC-Grenzen für das EV-Betriebsfenster festmachen. Dies ist gleichbedeutend mit einem geringeren DOD.



**Abbildung 5.17:** Verteilung der farblich markierten Fraktionen über Parkanteil sowie dem Verhältnis von EV zu Hybrid.

Wie die zuvor beschriebenen und identifizierten Trends auch, lässt sich dies auch bereits während der Parametrierung oder der qualitativen Auswertung von Alterungstest feststellen. Der große Vorteil der auf ausführlichen Simulationsstudien basierenden Simulationsmethodik gegenüber konventioneller Auslegungsmethodiken ist jedoch die schnelle und kostengünstige Möglichkeit zur Bewertung und quantitativen Abschätzung möglicher Optimierungsschritte. Im darauffolgenden letzten Abschnitt dieses Kapitels mit Schwerpunkt von möglichen Anwendungen physikalisch-chemisch motivierter Halbzellenalterungsmodellen wird eine Kombination von Optimierungsschritten a priori festgelegt und mittels Monte-Carlo Studie erneut simuliert, um die Ver-





**Abbildung 5.18:** Verteilung der farblich markierten Fraktionen über minimalem und maximalem SOC der EV-Phase. Die Schätzung der Kerndichteverteilung zeigt Optimierungspotentiale für Lebensdauer bei der Einschränkung des EV-SOC-Bereichs.

besserungspotentiale gegenüber der initialen hypothetischen Feldverteilung aufzuzeigen.

### Ergebnisse der Optimierung

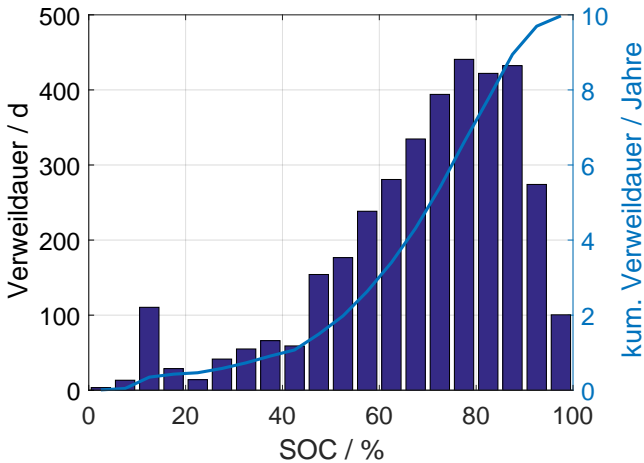
Die optimierte Feldverteilung weist folgende Änderungen im Vergleich zu den Ausgangsparametern aus Abschnitt 5.3.3 auf:

- Anpassung der SOC-Standzeitverteilung von einer ursprünglich linearen Verteilung hin zu einer angepassten Weibull-Verteilung mit Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $p(s)$  nach Gl. (5.27) [161] resultierend in der Gesamt-SOC-Verteilung in Abb. 5.19.

$$p(s) = \frac{\kappa}{\nu} \left( \frac{1-s}{\nu} \right)^{\kappa-1} \exp \left[ - \left( \frac{1-s}{\nu} \right)^{\kappa} \right] \quad (5.27)$$

mit den Formparametern  $\kappa = 1.8$  und  $\nu = \frac{1}{3}$ .

- Reduzierung der maximalen Betriebstemperatur der EV-Phase um 5 K von 60 °C auf 55 °C.
- Reduzierung des mittleren EV-Ladungsdurchsatzes um 5 % bei gleichzeitiger Erhöhung des Hybrid-Ladungsdurchsatzes um 5 %
- Absenken von  $SOC_{\max}^{EV}$  um 5 % von 95 % auf 90 %, entspricht einer Reduzierung des mittleren DODs.

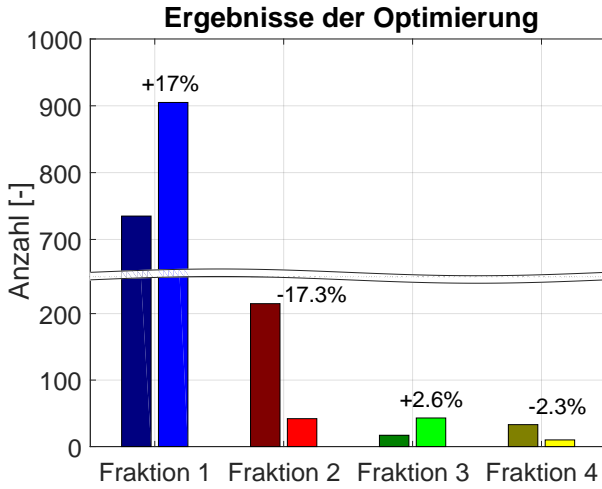


**Abbildung 5.19:** SOC im Feld nach Weibull-Verteilung. Mittels geeigneter Maßnahmen könnte der maximale Park-SOC verringert werden. Denkbar sind z.B. Maßnahmen zum zeitgerechten Vollladen des Fahrzeuges kurz vor einer geplanten Fahrt.

Mit entsprechend angepassten Randbedingungen wurden erneut 1000 zufällig generierte Kunden für die Klimazone Stuttgart erstellt und mit Hilfe der

beschleunigten Alterungsberechnung nach Abschnitt 5.3.1 simuliert. Das Resultat, welches neben den relativen Änderungen durch die optimierte Betriebsstrategie auch die absolute Anzahl der jeweiligen Kundenfraktion beinhaltet, ist in Abb. 5.20 abgebildet. Für weitere Darstellungen der Ergebnisse wird auf Abb. A36-Abb. A35 verwiesen. Die Werte bestätigen, dass mit den vier abgeleiteten Optimierungsmaßnahmen und den gewählten Fraktionierungskriterien die Anteile der kritischen roten Fraktion 2 deutlich reduziert werden konnten, was im gesamten Feld 17.3 % entspricht. Ein Großteil dieser hypothetischen Kunden landet danach in der blauen Fraktion 1. Der Zuwachs der grünen Fraktion 3 beträgt 2.6 %, welche zuvor aufgrund der höheren Schädigung bei ähnlichen Ladungsdurchsätzen überwiegend in der gelben Fraktion 4 anzusiedeln gewesen wären.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Monte-Carlo Studien eine geeignete Methode zur qualitativen Bewertung von Optimierungsmaßnahmen im Feld darstellen. Um diese effizient durchführen zu können, sind jedoch möglichst einfache Degradationsmodelle nötig. Eine Möglichkeit zur beschleunigten Berechnung physikalisch-chemischer Alterungsmodelle ist die vorgestellte Methodik zur linearisierten, gemittelten Berechnung von sich periodisch wiederholenden Profilen. Zudem bietet in Zukunft der Abgleich mit der wachsenden Datenbasis an realen Felddaten eine Möglichkeit, entsprechende Alterungsmodelle laufend zu verifizieren und gegebenenfalls auch anzupassen, um vermehrt quantitative Aussagen generieren zu können. Damit wird sichergestellt, dass über den Lebenszyklus des Batteriesystems eine kontinuierliche Verbesserung der prognostizierten Lebensdauer erreicht wird.



**Abbildung 5.20:** Ergebnisse der Optimierung. Durch die Maßnahmen ist theoretisch eine Reduktion der Ausfallrate (Fraktion 2) um ca. 17.3% möglich. Die geteilte Y-Achse ist bei der Interpretation zu beachten.

## 6 Zusammenfassung und Fazit

### 6.1 Inhaltliche Zusammenfassung der Dissertation

Um sich einen Zugang zur bearbeiteten Thematik der physikalisch-chemischen Modellierung von Lithium-Ionen-Batteriesystemen zu verschaffen, wird zu Beginn auf Literatur und Grundlagen eingegangen. Schnell wird klar, dass allein durch die Anzahl an potentiellen Materialkombinationen in Lithium-Ionen-Zellen sich ein nahezu unbegrenzt ausgedehntes Feld an möglichen Degradationsmechanismen mitsamt Wechselwirkungen aufspannt. Um die Vielfalt zu reduzieren, werden daher ausschließlich Zellsysteme auf Basis von Graphit/NMC Elektroden mit  $\text{LiPF}_6$ -haltigem Elektrolyten detailliert betrachtet. Diese bilden den aktuellen Stand der Technik ab und entwickelte Methoden lassen sich auf funktional verwandte Zelltechnologie übertragen. Auch mittelfristig werden vergleichbare Systeme auf Basis von Graphit-Anoden und Interkalationskathoden mit Übergangsmetalloxidpartikel einen großen Teil des Marktes abdecken, wengleich auch vielversprechende Alternativen, wie z.B. Zellen mit Siliziumanoden oder Feststoffelektrolyt, stetig an Marktreife gewinnen.

Die Idee des weiteren Vorgehens ist, die dank Literatur bereits vorhandenen Zugänge zur Modellierung relevanter physikalisch-chemischer Degradationsmechanismen zunächst eindeutig und allgemeingültig zu beschreiben. In weiteren Schritten werden die vorhandenen Potentiale bezüglich der Parametrie-

rung physikalisch-chemischer Modelle sowie digitaler Simulationsstudien zur Optimierung der Lebensdauer aufgezeigt. Dabei werden überwiegend modellbasierte und nicht-invasive Analysemethoden angewandt und entwickelt. Als Datenbasis zum Aufbau der neuen Parametrierungsmethodik dienen zunächst ältere kalendarische Alterungsmessdaten aus einer unternehmensinterner Datenbank. In einem weiteren Schritt werden zur Modellerstellung erhobene Daten einer zyklischen Degradationsuntersuchung mit optimiertem Testingablauf ausgewertet. Der Versuchsaufbau wurde so entworfen, dass die mit Konstantstromzyklen beaufschlagten Zellen möglichst homogen gealtert sind. Ein massiver mechanischer Aluminium-Spann-plattenaufbau mit Druckfedern gewährleistet eine gleichmäßige Druckverteilung sowie möglichst gradienffreie Temperaturen auf der Zelloberfläche. Bei den Zellen handelt es sich um großformatige Pouchzellen, wie sie z.B. in Fahrzeugen mit Hybridantrieb eingesetzt werden können.

Besonderes Augenmerk wurde auf den reversiblen Kapazitätseffekt gelegt, welcher durch überdimensionierte Anodenlagen verursacht wird. Dieser Effekt bewirkt, dass auf Zeitskalen von Stunden bis hin zu Monaten, Lithium im aktiven Zellbereich reversibel in den Überhang ein- oder ausgelagert wird. Dadurch werden Schwankungen in der messbaren Kapazität oder des coulombischen Wirkungsgrades hervorgerufen. Dieser Effekt muss in Messdaten zur Erstellung physikalisch-chemischer Modelle berücksichtigt und gegebenenfalls korrigiert werden, da er keinen Degradationsmechanismus im eigentlichen Sinne darstellt. Folglich wird in dieser Arbeit und der zugehörigen Publikation ein Modell zur Ermittlung der reversiblen Lithiumverluste für die direkte Kopplung mit irreversiblen Halbzellen-Degradationsmodellen vorgestellt. Dieses 0D-Überhangmodell ist in der Berechnung einfach gehalten, damit auch transiente Simulationen über Zeiträume von mehreren Jahren mit begrenzten Rechenressourcen im Zeitbereich von wenigen Minuten bis Stunden berechnet werden können. Mit Hilfe eines quantitativen Modells zur Beschreibung der reversiblen Kapazität werden die später auf Alterung untersuchten Daten korri-

giert. Somit lassen sich eventuell aufgetretene Ausreißer durch unplanmäßige Lagerphasen bei variablem Ladezustand erklären und korrigieren.

Die irreversiblen Verluste bestehen neben Lithiumverlusten auch aus Verlusten der nutzbaren Interkalationsplätze im Elektrodenmaterial, verallgemeinert den effektiven Aktivmaterialverlusten. Dadurch können im Modell die Verlustarten unabhängig voneinander variieren und mit relativ einfachen zugrundeliegenden semi-empirischen Modellfunktionen können auch nichtlineare Kapazitätsverläufe erklärt werden. Im Vergleich zu bestehenden Alterungsmodellen, z.B. basierend auf einfachen mathematischen Daten-Regressionen, gestaltet sich die Parametrierung umfangreicher. Es wird gezeigt, dass die abgeleiteten Modelle gleichwertige Ergebnisse im Vergleich zu empirischen Modellen liefern und auch bei begrenzt verfügbaren Messdaten nachträglich auf Datensätze angewandt werden können. Um eine eindeutige und möglichst realitätsnahe Alterung zu prognostizieren, ist es jedoch unerlässlich, bereits bei der Messplanung entsprechende Testabschnitte für eine differentielle Spannungsanalyse (DVA) bzw. inkrementelle Kapazitätsanalyse (ICA) vorzusehen, wie es bei der ausgedehnten zyklischen Messmatrix praktiziert wurde. Erst dadurch können die physikalisch-chemisch basierten Degradationsmodelle ihr volles Potential entfalten. Es ist dadurch möglich, Vorhersagen zur Entwicklung der Form einer Ruhespannungskennlinie durchzuführen. Diese hat wiederum Einfluss auf die theoretisch nutzbaren intrinsischen Energiemengen in einer Zelle.

Die genannten Analysemethoden DVA und ICA lassen sich automatisieren, benötigen jedoch gut auf die Datenstruktur abgestimmte Optimierungsroutinen. Außerdem versagen herkömmliche Fitting-Algorithmen für DVA und ICA im Falle zunehmend inhomogener Alterungseffekte. Deshalb wird eine entsprechende Methode vorgestellt, mit welcher unter der Annahme von örtlich unterschiedlichen Lithiumkonzentrationen in großformatigen Pouchzellen eine gewichtete quasi-OCV-Kurve berechnet werden kann. Dadurch lassen sich auch mit geeigneten Optimierungsverfahren im Falle inhomogener Alterungszustände die einzelnen Verlustanteile quantifizieren. Zudem wird durch Einführung des entsprechend quantitativ beschriebenen Parameters für die

Inhomogenität ein weiterer Faktor zugänglich gemacht, welcher hilft, den Zustand einer großformatigen gealterten Lithium-Ionen-Zelle zu beschreiben. Nach abgeschlossener Analyse sind die Haupteinflussfaktoren auf kalendari-sche und zyklische Degradation von Lithium-Ionen-Zellen bekannt. Neben Temperatur wurde, vergleichbar mit anderer Literatur, die Zyklentiefe als wich-tiger Einflussfaktor identifiziert. Für die SOC-Abhängigkeit der zyklischen Alterung ergaben sich jedoch teils konträre beobachtbare Abhängigkeiten. Dies kann zum Großteil auf die durchgeführte Bereinigung der reversiblen Überhangeffekte sowie auf den optimierten Messaufbau mit mechanischer Verspannung zurückgeführt werden. Definierte Workflows zum Anpassen der Modelle wurden vorgestellt, wodurch andere Zellchemien und Geometrien gleichermaßen berechnet werden können.

Im Anschluss an die vollständige Parametrierung und Validierung der Modelle wird die resultierende Temperaturabhängigkeit der Schädigungen genauer betrachtet. Vor allem der effektive Verlust von Lithium-Interkalationsplätzen im Kathodenmaterial kann je nach vorgesehener Abschaltgrenze der gealterten Zellen auch positive Einflüsse auf die intrinsische Kapazität haben. Dadurch kann sich die optimale Betriebstemperatur verschieben. Im Anwendungsfall ist dies relevant für den Einsatz der Fahrzeuge in unterschiedlichen Klimazonen. In einer umfassenden Simulationsstudie mittels Monte-Carlo-Simulationen und hypothetischen Feldverteilungen wird zudem der hohe Nutzen der Auf-trennung in einzelne physikalisch-chemische Mechanismen deutlich. Je nach Zelltyp und verwendeten Materialien können unterschiedliche Verluste den lebensdauerlimitierenden Fall bilden. Mit entsprechenden Lebensdauerprogno-sen können somit gezielter Maßnahmen identifiziert werden, um gegebenen-falls die Lebensdauer zu optimieren. Bedenkt man, dass eine rein experimen-telle Optimierung der Lebensdauer mit Iterationsschleifen womöglich mehrere Jahre in Anspruch nimmt, stellen die zusätzlich durch Modelle gewonnenen qualitativen Kenntnisse einen enormen Vorteil dar. Durch Anwendung geeig-ner Modellvereinfachungen konnte die Rechenzeit stark reduziert werden.



Dadurch lassen sich schnell unterschiedliche Betriebsstrategien und deren tendenzielle Auswirkung auf die Lebensdauer beurteilen.

Für zukünftige Zelltechnologien kann die entwickelte Methodik wertvolle Einblicke in das Degradationsverhalten von Zellen liefern. Prinzipiell können beliebige, bereits in der Literatur vorgestellte Modelle, auf den Berechnungsansatz der Halbzellenalterung übertragen werden. Zur stetigen Verbesserung von Lebensdauerprognosen wird mit Sicherheit auch der immer größer werdende Datenbestand an realen Felddaten beitragen. Wie im Abschnitt der Parametrierung gezeigt wird, verringert sich mit zunehmender Anzahl an Parametrierungsdaten auch der maximale Modellfehler für die Inter- und Extrapolation. Denkbar ist neben einer Parametrierung mit zeitreihenbasierten Labordaten auch das Antrainieren auf Lastkollektive und statistische Verteilungen. Neben der Beantwortung zahlreicher interessanter Fragestellungen, zeigt diese Arbeit weitere interdisziplinäre Forschungsbereiche mit potentiellen Synergieeffekten auf, z.B. hinsichtlich maschinellen Lernverfahren und der Kopplung an detailliertere physikalisch-chemische Degradationsmodelle. Dabei werden Modelle die reale Absicherung der Batteriekomponenten vorerst nicht ersetzen können, aber sie werden vor allem zur gezielten Kostenminimierung im Testingbedarf beitragen und das Risiko für reale Ausfälle im Feld minimieren und kalkulierbarer machen.

## 6.2 Ergebnisse kompakt

**Die Haupteinflussfaktoren auf die Degradation der in dieser Arbeit betrachteten Lithium-Ionen-Zellen sind bekannt und in einem Lebensdauermodell abgebildet.**

- ✓ 0D-Anodenüberhangmodell zur Beschreibung reversibler Kapazitätseffekte  
(Abschnitt 4.2.5)
- ✓ kalendarisches Degradationsmodell für Zelltyp A, NMC-111  
(Abschnitt 4.3.3)

- ✓ zyklisches Degradationsmodell für Zelltyp B, NMC-622 + NMC-111 (Abschnitt 4.4.5)

**Es gibt einen eindeutig definierten Workflow zur Analyse der Messdaten und anschließenden Parametererstellung der Lebensdauermodelle.**

- ✓ Verluste durch Halbzellenfitting, u.a. mittels *differential voltage analysis* (Abschnitt 4.4.3)
- ✓ quantitative Beschreibung von inhomogenen Lithiumverteilungen in großformatigen Pouchzellen durch nicht-invasive Methoden (Abschnitt 3.5.4)
- ✓ Anodenüberhangmodell und Parametrierungsmethodik (Abschnitt 4.2.4)
- ✓ Korrektur der Degradationswerte aufgrund reversiblen Anodenüberhangs bei Parametrierung für kalendarische und zyklische Messdaten (Abschnitt 4.3.2, Abschnitt 4.4.4)

**Mit Hilfe des Modells und der Messdatenbasis lassen sich qualitativ die Einflüsse der Umwelt- und Betriebsbedingungen auf die Lebensdauer der Zellen vorhersagen.**

- ✓ Einfluss der Temperatur und des Ladezustands bei kalendarischer Alterung für Zelltyp A (Abschnitt 4.3.1, Abschnitt 5.3.3)
- ✓ Einfluss der Temperatur, des Ladezustands und der Zyklentiefe für Zelltyp B bei Konstantstrombelastungsprofilen (Abschnitt 4.4.3, Abschnitt 5.3.2, Abschnitt 5.3.3)
- ✓ keine signifikante Abhängigkeit der zyklischen Degradation von der Entladestromrate (Abschnitt 4.4.3 - Variation Entladestromrate)

---

**Das Modell beschreibt Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Zelle hinreichend genau, um z.B. Änderungen des Elektrodenbalancings und der Ruhespannungskurve über die Lebensdauer zu beschreiben.**

- ✓ Erklärung von abflachenden Peaks in DVA-Kurven durch inhomogene Lithiumverteilungen innerhalb der Zelle  
(Abschnitt 3.3.2)
- ✓ nichtinvasive Identifizierung erhöhter Kathodendegradation bei hoher Zyklentiefe durch DVA  
(Abschnitt 4.4.3 - Variation DOD)
- ✓ Inhomogenitäten der Lithiumverteilung in Verbindung mit Lithium-Plating bei tiefen Temperaturen  
(Abschnitt 4.4.3 - Variation Temperatur)
- ✓ Korrelation der Entwicklung des Innenwiderstands mit Verlust an zyklierbarem Lithium  
(Abschnitt 4.4.3, Abschnitt 4.3.2)

**Ergebnisse können dafür verwendet werden, komplexe Simulationsstudien durchzuführen und Auswirkungen von Schritten zur Lebensdaueroptimierung auf das Verhalten im Feld zu bewerten.**

- ✓ Methode zur Modelllinearisierung für beschleunigte Berechnung der Degradation über lange Zeiträume  
(Abschnitt 5.3.1)
- ✓ Monte-Carlo-Studie auf Basis eines hypothetischen Feldes mit Belastungskollektiven  
(Abschnitt 5.3.3)
- ✓ Maßnahmen zur Optimierung einer vereinfachten Betriebsstrategie eines Hybridfahrzeuges  
(Abschnitt 5.3.4)

- ✓ Evaluierung der optimierten Betriebsstrategie und direkter Vergleich mit nicht-optimierten Ergebnissen  
(Abschnitt 5.3.4)

### **Ausblick auf zukünftige Entwicklungsarbeiten:**

- ▣ Parametrierung der Modelle zusätzlich mit realen Felddaten und Belastungskollektiven
- ▣ Prüfung auf Synergieeffekte mit maschinellen Lernverfahren
- ▣ Weitere Auftrennung der Alterungseffekte und deren Einflüsse auf halbzellenspezifische Alterung; z.B. quantitative Elektrolytzersetzung, Gasung, Lithium-Plating

## **6.3 Publikationen, Patente und sonstige Arbeiten**

### **Publikationen als Erstautor**

Quantification of aging mechanisms and inhomogeneity in cycled lithium-ion cells by differential voltage analysis

Fath, Johannes Philipp; Dragicevic, Daniel; Bittel, Laura; Nuhic, Adnan; Sieg, Johannes; Hahn, Severin; Alsheimer, Lennart; Spier, Bernd; Wetzel, Thomas  
Journal of Energy Storage, 2019, DOI: 10.1016/j.est.2019.100813

The influence of the anode overhang effect on the capacity of lithium-ion cells – a 0D-modeling approach

Fath, Johannes Philipp; Alsheimer, Lennart; Storch, Mathias; Stadler, Jochen; Bandlow, Jochen; Hahn, Severin; Riedel, Ralf; Wetzel, Thomas  
Journal of Energy Storage, 2020, DOI: 10.1016/j.est.2020.101344

### **Publikationen als Co-Autor**

Local degradation and differential voltage analysis of aged lithium-ion pouch cells

Sieg, Johannes; Storch, Mathias; Fath, Johannes Philipp; Nuhic, Adnan; Bandlow, Jochen; Spier, Bernd; Sauer, Dirk Uwe  
Journal of Energy Storage, 2020, DOI: 10.1016/j.est.2020.101582

### **Konferenzbeitrag ModVal**

Thermal-Electrochemical Modelling Approach to Study the Influence of Inhomogeneous Current Distributions  
Fath, Johannes Philipp; Patel, Keyur; Dragicevic, Daniel; Wetzels, Thomas  
Posterpräsentation, 12-13 April 2018 in Aarau

### **Beim Patentamt eingereichte Anmeldungen**

Verfahren zum Bestimmen einer Reichweite eines zumindest teilweise elektrisch betriebenen Kraftfahrzeugs in Abhängigkeit eines Anodenüberhangeffekts, sowie elektronische Recheneinrichtung  
Fath, Johannes Philipp; Alsheimer, Lennart; Storch, Mathias; Stadler, Jochen; Hahn, Severin; Bandlow, Jochen  
Anmeldenummer DE102019007506A1

Verfahren zum Bestimmen eines Ladezustands mittels eines hinterlegten Ladezustandsmodells in Abhängigkeit eines Anodenüberhangeffekts, sowie elektronische Recheneinrichtung  
Fath, Johannes Philipp; Alsheimer, Lennart; Bernreuter, Peter; Sieg, Johannes; Nuhic, Adnan  
Anmeldenummer DE102019007509A1

Verfahren zum Bestimmen eines Gesundheitszustands eines elektrischen Energiespeichers mittels eines hinterlegten Kapazitätsmodells in Abhängigkeit eines Anodenüberhangeffekts sowie elektronische Recheneinrichtung  
Fath, Johannes Philipp; Bandlow, Jochen; Sieg, Johannes; Bernreuter, Peter

Anmeldenummer DE102019007510A1

### **Betreute Abschlussarbeiten**

Masterarbeit: Thermal Modeling of a Lithium-Ion Cell and Coupling with Physical-Chemical Cell Model for Simulation with Aging Effects

Patel, Keyur

TU Kaiserslautern 2018, Department of Electrical and Computer Engineering

Bachelorarbeit: Experimentelle Charakterisierung einer gealterten Lithium-Ionen-Zelle zur Bestimmung von Parametern eines elektrochemischen Zellmodells

Bittel, Laura

Hochschule Heilbronn 2018, Verfahrens- und Umwelttechnik,

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Produktionskosten und volumetrische Energiedichten nach Berg et al. [7] für unterschiedliche Kathodenmaterialien in Kombination mit einer Graphit-Anode. Die Abkürzungen sind dem Abkürzungsverzeichnis zu entnehmen. . . . .	3
1.2	„Digitaler Zwilling“: virtuelle Nachbildung eines materiellen Gebildes. Die ursprüngliche Verwendung stammt aus der Optimierung von Produktionsprozessen. Das Prinzip ist in Verbindung mit künstlicher Intelligenz (KI) auch auf Lebewesen übertragbar [10]. . . . .	5
2.1	Prinzipdarstellung der Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle am Beispiel des Entladevorgangs. . . . .	10
2.2	Unterschiedliche Zelltypen (a-c) und mögliche Wickel- bzw. Stapelmöglichkeiten der einzelnen Elektrodenlagen (d-f). . . .	11
2.3	Schematische Darstellung der Orbitalstruktur im Graphit. . . .	15
2.4	Anodenpotential einer C/24-Entladung mit den eingezeichneten Phasenübergängen nach [31] und deren Darstellung nach dem Daumas-Hérol-Modell [32] . . . . .	16
2.5	Schichtstruktur von NMC-Materialien nach [38] . . . . .	17
2.6	Halbzellenpotentiale für unterschiedliche NMC-Typen. . . . .	18
2.7	Strukturformeln von häufig verwendeten Lösungsmittelkomponenten in Elektrolyten zur Anwendung in Lithium-Ionen-Zellen: (a) EC, (b) PC, (c) EMC, (d) DMC und (e) DEC. . . . .	21

2.8	Strukturformeln von möglichen Elektrolyt-Additiven: (a) VC, (b) VEC und (c) VES. . . . .	22
2.9	Halbzellenpotentiale $\phi_{an}$ (blau) und $\phi_{cat}$ (rot) von Zelltyp B aufgetragen über dem jeweiligen Lithiierungsgrad $\xi_{el}$ sowie aus deren Differenz resultierende Ruhespannungskennlinie der Vollzelle (schwarz) mit zugehöriger SOC-Achse. Eine ähnliche Darstellungsweise wird auch von Birkel et al. [57] verwendet. . . . .	24
2.10	Strompuls aus einem RPT des Zelltyps B zur Bestimmung der Widerstandsänderung über die Alterung. Die gesamte Pulsdauer betrug 30 s. Zur Auswertung in Kapitel 4 wurde der Widerstand nach 10 s herangezogen. . . . .	34
2.11	Diffusionslimitierungs-Modell sowie das Elektronen-Tunnel-Modell nach [82] zur Beschreibung des transienten SEI-Wachstums. . . . .	38
2.12	Schematische Darstellung des SEI-Cracking Modells nach Laregoiti et al. [84] . . . . .	40
2.13	Übersicht möglicher Ursachen von effektiven Aktivmaterialverlusten und Lithiumverlusten in Anode (c)-(d) und Kathode (f)-(h). (a) und (e) zeigen jeweils den ungealterten Referenzzustand zu BOL. . . . .	47
3.1	Ableitung der regelmäßig im RPT gemessenen Spannungsverläufe einer C10-Entladung. . . . .	57
3.2	Modellergebnisse für inhomogene Lithiumverteilungen. . . . .	60
3.3	Darstellung des Überhangs. Der Anodenüberhang (gelb) ist hier aus Darstellungsgründen im Vergleich zur Aktivfläche (grün) überproportional groß abgebildet. . . . .	67
3.4	Darstellung der lateralen Lithium-Ausgleichsprozesse in der Anode für die beiden Fälle der Befüllung (oben) und Entleerung (unten) des Anodenüberhangs. Liegt das Gleichgewicht (GGW) wie im oberen Bild auf einem Plateau, sind Ausgleichsprozesse langsamer und Inhomogenitäten wahrscheinlicher. . . . .	69



---

3.5	Aufteilung des Überhangs in die einzelnen Flächenanteile mit Index $p = 1, 2, \dots, 4$ . Zusätzlich kann der Stapelversatz berücksichtigt werden, wodurch sich die Randüberhänge weiter aufteilen in Bereiche mit unterschiedlichen Flächen und charakteristischen Längen. . . . .	76
3.6	Simulative Variation des Lithiumverlusts anhand eines Modells von Zelltyp B. . . . .	82
3.7	Simulative Variation des Anodenverlusts anhand eines Modells von Zelltyp B. . . . .	84
3.8	Simulative Variation des Kathodenverlusts anhand eines Modells von Zelltyp B. . . . .	86
4.1	Übersicht zu den durchgeführten Messungen, Messdaten aus unternehmensinternem Datenbestand und Informationen zu Zelltypen. . . . .	96
4.2	Links: Prinzipieller Aufbau mit Abmessungen der Elektrodencoins und des resultierenden Anodenüberhangs. Rechts: Ablaufschema für den Bau der Experimentalzellen von Zellöffnung, über Lagenpreparation hin zur Drei-Elektroden-Experimentalzelle vom Typ „PAT-Cell“ (EL-Cell GmbH). . . . .	99
4.3	Vergleich von Simulation und Kapazitätsmessungen aus Überhangexperimenten mit unterschiedlich konfigurierten Experimentalzellen [129]. . . . .	102
4.4	Kapazitätswerte sowie Simulation für Experimentalzellen mit $r_{\text{cat}} = 7.5 \text{ mm}$ , entsprechend der Konfiguration 2 [129]. . . . .	104
4.5	Vergleich des hochskalierten Modells auf Basis von superpositionierten Überhangbereichen mit dem aufintegrierten Ladungsdurchsatz einer Pouchzelle während einer mehrtägigen CV-Phase [129]. Dieser Ladungsdurchsatz korreliert nach [89] entsprechend mit der reversiblen Kapazität der Zelle. . . . .	109

4.6 Kapazitätsverlauf für Profil 4 mit Kapazitäts-Überschwinger zwischen den ersten beiden RPTs. Verursacht wird das Ansteigen der nutzbaren Kapazität durch eine längere Testunterbrechung und Lagerphase bei niedrigem SOC. Für die Ansicht des vergrößerten Ausschnitts, siehe Abb. 4.7 . . . . . 110

4.7 Zoom-In von Abb. 4.6: Vergleich der simulierten Kapazitätswerte (Linien, blau) mit gemessenen C-10-Kapazitäten (X-Markierung) einer langen Lagerphase bei niedrigem SOC (Linie, rot). Die Simulation muss mit Gleichung 4.3 und Gleichung 4.4 um den Betrag der irreversiblen Alterung näherungsweise korrigiert werden. . . . . 111

4.8 Übersicht der Kapazitätsverläufe während kalendarischer Alterung bei unterschiedlichen Lagerungsbedingungen (a-c). Die jeweils unbeachteten Vergleichskurven sind grau eingefärbt. (d) zeigt eine Designskizze des betreffenden Zelltyps A. . . . . 116

4.9 Korrelationsanalyse für den Verlauf des relativen Widerstandsanstiegs mit unterschiedlichen Verlusten. Eine Exponentialfunktion zeigt sich als gute Näherung für die Verläufe, wobei generell eine bessere Korrelation mit den ermittelten Werten für Lithiumverluste erreicht wird. . . . . 123

4.10 Beispiel für die Auftrennung der Daten in Parametrierungs- und Validierungsdaten nach  $t_{Param} = 180$  d. . . . . 125

4.11 Verläufe der Fehlerfunktionen MaxE und RMSE für Bereich 2 und Bereich 3. Mit ausreichend langer Testdauer kann der MaxE der Vorhersage deutlich reduziert werden. Für  $t_{param} = 215$  d gilt in etwa  $MaxE_2 \approx MaxE_3$ , was als Kriterium für die Mindesttestdauer herangezogen werden kann. . . . . 126

4.12 Die Interpolation zwischen den Punkten erfolgt mittels radialer Basisfunktionen [145]. . . . . 127

---

4.13	Grafische Darstellung der kalendarischen Degradationsraten des Lithiumverlusts $k_{L,cal}$ und des Kathodenaktivmaterialverlusts $k_{cat,cal}$ in Abhängigkeit von der Temperatur und des SOCs. . . . .	129
4.14	Zelle vom Typ B aus zyklischer Messmatrix. . . . .	135
4.15	Übersicht der Verluste für Profile mit variabler Temperatur. . .	140
4.16	Abschätzung der effektiven Aktivierungsenergien für Hoch- und Tieftemperatur-Alterung analog zu Waldmann et al. [11]. Es wurden nur die miteinander vergleichbaren Profile mit $SOC_{max} = 55\%$ betrachtet. . . . .	142
4.17	DVA-Kurven und Breite der Lithiumverteilung für Profile mit variabler Temperatur. . . . .	144
4.18	Übersicht der Verluste für Profile mit variablem DOD. . . . .	145
4.19	DVA-Kurven und Breite der Lithiumverteilung für Profile mit variablem DOD. . . . .	149
4.20	Übersicht der Verluste für Profile mit variablem SOC. . . . .	150
4.21	DVA-Kurven und Breite der Lithiumverteilung für Profile mit variablem SOC. . . . .	153
4.22	Übersicht der Verluste für die Profile mit variabler Entladestromrate. . . . .	154
4.23	DVA-Kurven und Breite der Lithiumverteilung für die Profile mit variabler Entladestromrate. . . . .	156
4.24	Übersicht der Verluste für die Profile mit variabler Entladestromrate. . . . .	157
4.25	Aus 30 s langen 50 A-Pulsen bei $SOC = 50\%$ berechnete Innenwiderstandsverläufe für BOL (schwarz) und EOT (farbig) der SOC-Variationen bei 45 °C. Die Verläufe überschneiden sich für die unterschiedlichen Profile und zeigen keine charakteristischen Auffälligkeiten. . . . .	158
4.26	DVA-Kurven und Breite der Lithiumverteilung für Profile mit variabler Entladestromrate. . . . .	160

---

4.27	Korrelationsanalyse für den Verlauf des 10s-Innenwiderstands bei der zyklischen Alterung von Zelltyp B (Marker und durchgezogene Linie) im direkten Vergleich mit den Fit-Ergebnissen aus der kalendarischen Alterung (gepunktete Linie) mit Zelltyp A. . . . .	162
4.28	Flussdiagramm zur Parametrierung und Modellerstellung, vergleichbar mit dem Vorgehen von Hoog et al. [66]. . . . .	163
4.29	Korrektur der zyklischen Alterung um Anodenüberhang und kalendarische Alterungsanteile am Beispiel von Zelle 4, zyklisiert mit Profil 5. . . . .	165
4.30	Korrektur der zyklischen Alterung um den Anodenüberhang-effekt und die kalendarischen Alterungsanteile am Beispiel von Zelle 26, Profil 13. . . . .	167
4.31	Trennung von kalendarischer und zyklischer Alterung im hohen und tiefen Temperaturbereich. . . . .	169
4.32	Direkter Vergleich von Simulation und Daten nach erfolgter globaler Optimierung der zyklischen Alterungsrate. Als jeweiliger y-Offset wurden die initial aus DVA ermittelten Verluste für $\vec{\lambda}$ verwendet. . . . .	171
4.33	Validierung der Inter- und Extrapolationsfähigkeit des zyklischen Degradationsmodells an Beispiel Profil 4 . . . . .	173
4.34	Validierung der Inter- und Extrapolationsfähigkeit des zyklischen Degradationsmodells an Beispiel Profil 7 . . . . .	174
4.35	Sensitivitätsanalyse der Kapazitätsänderung $\Delta C$ zum Zeitpunkt EOT mit variablen Verlusten $\lambda \pm \Delta\lambda$ . . . . .	176
4.36	Grafische Darstellung der zyklischen Degradationsraten des Lithiumverlusts $k_{cyc}^{LL}$ und des Kathodenaktivmaterialverlusts $k_{cyc}^{AML,cat}$ in Abhängigkeit des DODs und des SOCs. . . . .	178

- 
- 5.1 Berechnete Kapazitätsverläufe. Umlagerung von 4.19 V auf 2.6 V (rot) und entsprechend umgekehrter Fall von 2.6 V auf 4.19 V (blau). Aufgrund der sehr hohen Spannungsdifferenz zwischen  $U_{\min}$  und  $U_{\max}$  treten starke Unterschiede im Anodenlithiierungsgrad auf, die sich anfangs jedoch schnell abbauen. . . . . 181
- 5.2 Verläufe des Lithiierungsgrades für unterschiedliche Überhang-Bereiche. Für den Fall, dass der Überhang entladen wird (gelb-magenta), läuft der Ausgleich der Lithiierungsgrade schneller und vollständiger ab als im umgekehrten Fall (blau-grün). . . . 182
- 5.3 Berechnete Kapazitätsverläufe. Umlagerung von 4.16 V auf 3.6 V (rot) und entsprechend umgekehrter Fall von 3.6 V auf 4.16 V (blau). Aufgrund der Spannungslage auf Anodenplateaus bleibt auch über längere Zeit eine Kapazitätsdifferenz „*Plateau*“ relativ zum GGW bestehen. . . . . 183
- 5.4 Verläufe des Lithiierungsgrades für unterschiedliche Überhang-Bereiche. In beiden Fällen reicht die relativ niedrige Potentialdifferenz auf den Zwei-Phasen-Plateaus der Anode nicht für eine vollständige Angleichung der Lithiierungsgrade im betrachteten Zeitfenster aus. . . . . 185
- 5.5 Abschätzung des Einflusses von Überhangeffekten auf Quasi-OCV-Messungen (durchgezogene Linie) mit unterschiedlichen Vorlagerungszuständen. Selbst bei C/100-Entlade-Kapazitäten sind Einflüsse auf die messbare Kapazität bzw. auf die effektiven Lithiumverluste (gestrichelt) zu erwarten. . . . . 186
- 5.6 Abschätzung des Einflusses von Überhangeffekten bei unterschiedlichen Vorlagerungen auf den SOC-Bestimmungsfehler. Da sich die Form der SOC-OCV-Kurve ändert, gibt es systematische Fehler bei der Ladezustandsbestimmung. . . . . 188

5.7	Einwöchiger Ausschnitt des Validierungsprofils. Das Profil dient zur Validierung der Linearisierungsmethodik. Die Methode stellt damit einen wichtigen Schritt in Richtung beschleunigte digitale Auslegung von Batterien hinsichtlich der aufgetretenen Degradation dar. . . . .	191
5.8	Vergleich der berechneten Verluste von nichtlinearem und partiell linearisiertem Modell zur beschleunigten Berechnung der Zelldegradation. . . . .	193
5.9	Einwöchiges Belastungsprofil zur simulativen Ermittlung der optimalen Betriebstemperatur während zyklischer Belastungen. Die Abschnitte für EV-Phase und Hybrid-Phase sind angelehnt an die Tests von Profil 4 und Profil 13. . . . .	195
5.10	Ermittlung einer optimalen Betriebstemperatur für ein spezifisches Belastungsprofil. Je nach Ziel-SOH ergibt sich ein anderes optimales Verhältnis von Lithiumverlusten zu Kathodenverlusten. . . . .	197
5.11	Ausschnitt eines einwöchigen Belastungsprofils, welches im Rahmen der Monte-Carlo-Studie erstellt wurde. In den Übergängen der Abschnitte werden relevante Größen linear interpoliert. Im Anschluss wird mit Gleichung 5.1 bis Gleichung 5.5 integriert und gemittelt, um mittlere Degradationsraten nach Gleichung 5.6 bis Gleichung 5.7 zu ermitteln. . . . .	199
5.12	Übersicht der Belastungskollektive, welche im Rahmen der Monte-Carlo-Studie aus 1000 Belastungsprofilen zusammengesetzt wurden. . . . .	204
5.13	Momentaufnahme der simulierten Kapazitäten des Feldes nach 10 Jahreszyklen. Rot: CTP nicht erreicht. Gelb: CTP erreicht, Kapazität unterschritten. Blau: Zeitkriterium erfüllt. Grün: CTP erreicht, Zeitkriterium erfüllt. . . . .	205

---

5.14	Simuliertes Verhältnis von Aktivmaterialverlust Kathode zu Lithiumverlust. Kritisch sind die roten und gelben Profile mit hoher Kathodendegradation. . . . .	206
5.15	Verteilung der farblich markierten Fraktionen über kalendarischen und zyklischen Anteilen des Kathodenverlusts. Neben den Achsen ist die Schätzung der Kerndichtevertelung der jeweiligen Fraktion aufgetragen, um charakteristische Optimierungspotentiale aufzuzeigen. . . . .	208
5.16	Verteilung der farblich markierten Fraktionen über mittlerer Temperatur und mittlerem SOC. Eindeutige Optimierungspotentiale gibt es hin zu niedrigeren mittleren SOC's und Temperaturen. . . . .	210
5.17	Verteilung der farblich markierten Fraktionen über Parkanteil sowie dem Verhältnis von EV zu Hybrid. . . . .	212
5.18	Verteilung der farblich markierten Fraktionen über minimalem und maximalem SOC der EV-Phase. Die Schätzung der Kerndichtevertelung zeigt Optimierungspotentiale für Lebensdauer bei der Einschränkung des EV-SOC-Bereichs. . . . .	213
5.19	SOC im Feld nach Weibull-Verteilung. Mittels geeigneter Maßnahmen könnte der maximale Park-SOC verringert werden. Denkbar sind z.B. Maßnahmen zum zeitgerechten Vollladen des Fahrzeuges kurz vor einer geplanten Fahrt. . . . .	214
5.20	Ergebnisse der Optimierung. Durch die Maßnahmen ist theoretisch eine Reduktion der Ausfallrate (Fraktion 2) um ca. 17.3 % möglich. Die geteilte Y-Achse ist bei der Interpretation zu beachten. . . . .	216

A1	Vergleich zweier lokaler kalendarischer Alterungsfits für das empirische Modell (gepunktete Linie) und ein lokal optimiertes Halbzellenalterungsmodell (durchgezogene Linie). Das physikalisch-chemisch fundierte HZM beschreibt sowohl abknicken als auch reversible Anteile, hat aber auch mehr Freiheitsgrade. . . . .	264
A2	$t_{Param} = 60$ d . . . . .	265
A3	$t_{Param} = 240$ d . . . . .	266
A4	Vergleich der Stromprofile mit unterschiedlichen Entladeströmen: 1C (Profil 1, blau), 3C (Profil 2, rot) und 5C (Profil 3, gelb). . . . .	267
A5	Vergleich des Ladungsdurchsatzes der Profile mit unterschiedlichen Entladeströmen. . . . .	268
A6	Vergleich der Stromprofile mit unterschiedlichem DOD: 20 % (Profil 1, blau) und 80 % (Profil 4, rot). . . . .	269
A7	Vergleich des Ladungsdurchsatzes der Profile mit unterschiedlichem DOD. . . . .	270
A8	Strom-Spannungsverhalten am Beispiel (a) der Zelle 2 und (b) der Zelle 1. . . . .	271
A9	Elektrische Leistung und Temperatur des mittleren Stromsensors am Beispiel (a) der Zelle 2 und (b) der Zelle 1. Das Messrauschen des Temperatursensors wurde mit Hilfe der MATLAB-Funktion <i>smooth</i> in der Darstellung reduziert. . . .	272
A10	Strom-Spannungsverhalten am Beispiel (a) der Zelle 14 und (b) der Zelle 8. . . . .	273
A11	Elektrische Leistung und Temperatur des mittleren Stromsensors am Beispiel am Beispiel (a) der Zelle 14 und (b) der Zelle 8. Das Messrauschen des Temperatursensors wurde mit Hilfe der MATLAB-Funktion <i>smooth</i> in der Darstellung reduziert. .	274



---

A12	Kapazitätsverläufe für unterschiedliche Profile mit 20 % DOD im mittleren SOC-Bereich bis max. 55 % bei Temperaturen zwischen 0 °C bis 60 °C. . . . .	275
A13	Kapazitätsverläufe für Profile mit 20 % DOD und 80 % DOD bei 30 °C. . . . .	276
A14	Kapazitätsverläufe für Profile mit 20 % DOD bei 30 °C und unterschiedlichen SOC-Bereichen. . . . .	277
A15	Kapazitätsverläufe für Profile mit 20 % DOD bei 30 °C im mittleren SOC-Bereich bis 55 % für 1C, 3C und 5C Entladepulse. . . . .	278
A16	Zusätzliche SOC-Variation mit DOD 20 % bei 45 °C. . . . .	279
A17	Alle Widerstände aus den RPTs für 50 A Strompulse bei einem SOC von 50 %. . . . .	280
A18	DVA Profil 1 . . . . .	281
A19	DVA Profil 2 . . . . .	282
A20	DVA Profil 3 . . . . .	283
A21	DVA Profil 4 . . . . .	284
A22	DVA Profil 5 . . . . .	285
A23	DVA Profil 6 . . . . .	286
A24	DVA Profil 7 . . . . .	287
A25	DVA Profil 8 . . . . .	288
A26	DVA Profil 9 . . . . .	289
A27	DVA Profil 10 . . . . .	290
A28	DVA Profil 11 . . . . .	291
A29	DVA Profil 12 . . . . .	292
A30	DVA Profil 13 . . . . .	293
A31	Validierung der Extrapolationsfähigkeit mit Daten aus der DVA von Profil 7. . . . .	294
A32	Validierung der Extrapolationsfähigkeit mit Daten aus der DVA von Profil 4. . . . .	295

A33	Grafische Darstellung der zyklischen Degradationsraten des Lithiumverlusts $k_{cyc}^{LL}$ und des Kathodenaktivmaterialverlusts $k_{cyc}^{AML,cat}$ in Abhängigkeit des DODs und des SOCs. . . . .	296
A34	Grafische Darstellung der zyklischen Degradationsraten des Lithiumverlusts $k_{cyc}^{LL}$ und des Kathodenaktivmaterialverlusts $k_{cyc}^{AML,cat}$ in Abhängigkeit des DODs und des SOCs. . . . .	297
A35	Momentaufnahme der simulierten Kapazitäten des optimierten Feldes nach 10 Jahreszyklen. Grau hinterlegt die ursprünglichen Ergebnisse der nicht-optimierten Betriebsstrategie. Rot: CTP nicht erreicht. Gelb: CTP erreicht, Kapazität unterschritten. Blau: Zeitkriterium erfüllt. Grün: CTP erreicht, Zeitkriterium erfüllt. . . . .	298
A36	Übersicht der optimierten Belastungskollektive, welche im Rahmen der Monte-Carlo-Studie aus 1000 Belastungsprofilen zusammengesetzt wurden. . . . .	299
B1	Erzeugter Plot aus dem Matlab-Code-Beispiel 1. . . . .	302
B2	Erzeugter Plot aus dem Matlab-Code-Beispiel 2. . . . .	304
B3	Erzeugter Plot aus dem Matlab-Code-Beispiel 3. . . . .	306
B4	Erzeugte Plots aus dem Matlab-Code-Beispiel 4. . . . .	309
B5	Erzeugter Plot aus dem Matlab-Code-Beispiel 5. . . . .	311
B6	Erzeugte Plots aus dem Matlab-Code-Beispiel 6. . . . .	316

# Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht der Vor- und Nachteile von Graphit als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Zellen . . . . .	16
3.1	Pseudo-Code für das Pattern-Search Optimierungsmodul [119].	65
4.1	Messmatrix . . . . .	100
4.2	Basisparameter des 0D-Überhangmodells für Experimentalzellen und Pouchzelle Typ B [129]. . . . .	107
4.3	Parameter für die Verteilung der charakteristischen Überhangelemente des 0D-Überhangmodells von Pouchzelle Typ B. . .	108
4.4	Messmatrix mit qualitativer Bewertung des Kapazitätsverlustes der zugrundeliegenden kalendarischen Alterungstests von Zelltyp A nach Gleichung 4.5. . . . .	115
4.5	Basisparameter für Zelltyp A . . . . .	118
4.6	Ergebnisse der ICP-OES-Analyse von Kathodenmaterial, welches in Zelltyp B zum Einsatz kam [37, 148]. . . . .	131
4.7	Daten für Zelltyp B . . . . .	133
4.8	Messmatrix der zyklischen Alterungsmessung . . . . .	138
4.9	Ermittelte Parameter für Arrhenius-Funktion der kalendarischen und zyklischen Alterung. . . . .	170



# Literatur

- [1] A. Clerc. *Physique et chimie populaires. T. 2 / par Alexis Clerc*. Paris: Bibliothèque nationale de France, 1881-1883. URL: <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k2027516/f372.item.r=Monsieur%20Trouv> (besucht am 19.02.2020).
- [2] L. Jumau. *Célébration du centenaire de Gaston Planté, 1834-1934*. Bibliothèque nationale de France, 1934. URL: <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k904049/f31.image>.
- [3] VDA. *Grafik Fächerstrategie: Elektromobilität: Infografik Faecherstrategie*. Hrsg. von VDA. URL: <https://www.vda.de/de/themen/innovation-und-technik/elektromobilitaet/startseite-elektromobilitaet.html> (besucht am 05.09.2020).
- [4] VDA. *Grafik Antriebstechnologien: Elektromobilität: Antriebstechnologien.2019-04-29-11-45-06.png*. Hrsg. von VDA. URL: <https://www.vda.de/de/themen/innovation-und-technik/elektromobilitaet/startseite-elektromobilitaet.html> (besucht am 22.04.2020).
- [5] M. Lowe et al. "Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles: the U.S. Value Chain". In: 2010 (2010). DOI: 10.13140/RG.2.1.1421.0324.
- [6] F. Torabi und P. Ahmadi. "Battery technologies". In: *Simulation of Battery Systems*. Elsevier, 2020, S. 1–54. ISBN: 9780128162125. DOI: 10.1016/B978-0-12-816212-5.00005-2.

- [7] E. Berg et al. “Rechargeable Batteries Grasping for the Limits // Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 2015 // 162.14 (2015), A2468–A2475. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0081514jes.
- [8] A. C. Jussani, J. T. C. Wright und U. Ibusuki. “Battery global value chain and its technological challenges for electric vehicle mobility”. In: *RAI Revista de Administração e Inovação* 14.4 (2017), S. 333–338. ISSN: 18092039. DOI: 10.1016/j.rai.2017.07.001.
- [9] 1000-zitate.de - Heraklit. *Panta-rhei*. Hrsg. von 1000-zitate.de. 520 - 460 v. Chr. URL: <https://1000-zitate.de/10208/Alles-fliesst-nichts-bleibt-Panta-rhei.html> (besucht am 20.02.2020).
- [10] A. El Saddik. “Digital Twins: The Convergence of Multimedia Technologies”. In: *IEEE MultiMedia* 25.2 (2018), S. 87–92. ISSN: 1070-986X. DOI: 10.1109/MMUL.2018.023121167.
- [11] T. Waldmann et al. “Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study”. In: *Journal of Power Sources* 262 (2014), S. 129–135. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.
- [12] S. L. Hahn et al. “Quantitative validation of calendar aging models for lithium-ion batteries”. In: *Journal of Power Sources* 400 (2018), S. 402–414. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.019.
- [13] Z. Mao et al. “Calendar Aging and Gas Generation in Commercial Graphite/NMC-LMO Lithium-Ion Pouch Cell”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.14 (2017), A3469–A3483. ISSN: 0013-4651.
- [14] I. Baghdadi et al. “Lithium battery aging model based on Dakin’s degradation approach”. In: *Journal of Power Sources* 325 (2016), S. 273–285. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.036.

- 
- [15] V. V. Kharton. *Solid state electrochemistry*. Weinheim und Chichester: Wiley-VCH, 2009-<2011>. ISBN: 3527326383.
- [16] R. Korthauer. *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018. ISBN: 978-3-662-53069-6. DOI: 10.1007/978-3-662-53071-9.
- [17] G. Nazri und G. Pistoia. *Lithium batteries: Science and technology*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. ISBN: 1402076282.
- [18] T. C. Bach et al. “Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression”. In: *Journal of Energy Storage* 5 (2016), S. 212–223. DOI: 10.1016/j.est.2016.01.003.
- [19] A. Pfrang et al. “Long-term cycling induced jelly roll deformation in commercial 18650 cells”. In: *Journal of Power Sources* 392 (2018), S. 168–175. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.065.
- [20] A. S. Mussa et al. “Inhomogeneous active layer contact loss in a cycled prismatic lithium-ion cell caused by the jelly-roll curvature”. In: *Journal of Energy Storage* 20 (2018), S. 213–217. DOI: 10.1016/j.est.2018.09.012.
- [21] V. Müller et al. “Study of the influence of mechanical pressure on the performance and aging of Lithium-ion battery cells”. In: *Journal of Power Sources* 440 (2019), S. 227148. ISSN: 03787753.
- [22] F. Salinas et al. “A second life for li-ion cells rescued from notebook batteries”. In: *Journal of Energy Storage* 24 (2019), S. 100747. DOI: 10.1016/j.est.2019.04.021.
- [23] ecomento.de. *So sehen Teslas Elektroauto-Batteriezellen von Innen aus*. Hrsg. von ecomento.de. 2017. URL: <https://ecomento.de/2017/03/23/so-sehen-teslas-elektroauto-batteriezellen-von-innen-aus/> (besucht am 20.02.2020).

- [24] R. Schröder, M. Aydemir und G. Seliger. “Comparatively Assessing different Shapes of Lithium-ion Battery Cells”. In: *Procedia Manufacturing* 8 (2017), S. 104–111. ISSN: 23519789. DOI: 10 . 1016 / j . promfg . 2017 . 02 . 013.
- [25] C. Kupper et al. “End-of-Life Prediction of a Lithium-Ion Battery Cell Based on Mechanistic Aging Models of the Graphite Electrode”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.14 (2018), A3468–A3480. ISSN: 0013-4651. DOI: 10 . 1149 / 2 . 0941814jes.
- [26] M. Broussely et al. “Main aging mechanisms in Li ion batteries”. In: *Journal of Power Sources* 146.1-2 (2005), S. 90–96. ISSN: 03787753. DOI: 10 . 1016 / j . jpowsour . 2005 . 03 . 172.
- [27] S. Batool et al. “Assessment of the electrochemical behaviour of silicon@carbon nanocomposite anode for lithium-ion batteries”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 832 (2020), S. 154644. ISSN: 092583-88. DOI: 10 . 1016 / j . jallcom . 2020 . 154644.
- [28] M. Winter. “Graphites for Lithium-Ion Cells: The Correlation of the First-Cycle Charge Loss with the Brunauer-Emmett-Teller Surface Area”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 145.2 (1998), S. 428. ISSN: 0013-4651. DOI: 10 . 1149 / 1 . 1838281.
- [29] D. Jena. “Graphene”. In: *Encyclopedia of Nanotechnology*. Hrsg. von B. Bhushan. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, S. 968–978. ISBN: 978-90-481-9751-4. DOI: 10 . 1007 / 978 - 90 - 481 - 9751 - 4 { \textunderscore } 373.
- [30] M. D. Levi und D. Aurbach. “The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling”. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421.1-2 (1997), S. 79–88. ISSN: 15726657. DOI: 10 . 1016 / S0022 - 0728 (96) 04832 - 2.



- [31] M. Hess. “Kinetics and stage transitions of graphite for lithium-ion batteries”. Diss. ETH Zurich, 2013. DOI: 10 . 3929 / ETHZ - A - 010000442.
- [32] V. A. Sethuraman et al. “Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation”. In: *Journal of Power Sources* 195.11 (2010), S. 3655–3660. ISSN: 03787753. DOI: 10 . 1016 / j . jpowsour . 2009 . 12 . 034.
- [33] B. F. Song, A. Dhanabalan und S. L. Biswal. “Evaluating the capacity ratio and prelithiation strategies for extending cyclability in porous silicon composite anodes and lithium iron phosphate cathodes for high capacity lithium-ion batteries”. In: *Journal of Energy Storage* 28 (2020), S. 101268. DOI: 10 . 1016 / j . est . 2020 . 101268.
- [34] B. Mercier-Guyon et al. “Influence of electrolyte composition on high energy lithium metal cells”. In: *Solid State Ionics* 350 (2020), S. 115321. ISSN: 01672738. DOI: 10 . 1016 / j . ssi . 2020 . 115321.
- [35] W. Qi et al. “Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: principle, recent progress and future perspectives”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 5.37 (2017), S. 19521–19540. ISSN: 2050-7488. DOI: 10 . 1039 / C7TA05283A.
- [36] Interne Daten. *Kathodenmaterial Zelltyp A*. Hrsg. von Mercedes-Benz AG. 2020.
- [37] Interne Daten. *ICP-OES an Kathodenmaterial Zelltyp B*. Hrsg. von Mercedes-Benz AG. 2018.
- [38] J. T. Warner. “The Cathodes”. In: *Lithium-Ion Battery Chemistries*. Elsevier, 2019, S. 99–114. ISBN: 9780128147788. DOI: 10 . 1016 / B978 - 0 - 12 - 814778 - 8 . 00005 - 3.
- [39] W. Liu et al. “Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries”. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 54.15 (2015), S. 4440–4457. ISSN: 1521-3773. DOI: 10 . 1002 / anie . 201409262.

- [40] J. Kasnatscheew et al. "Do Increased Ni Contents in  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC) Electrodes Decrease Structural and Thermal Stability of Li Ion Batteries? A Thorough Look by Consideration of the Li + Extraction Ratio". In: *ACS Applied Energy Materials* 2.11 (2019), S. 7733–7737. ISSN: 2574-0962. DOI: 10.1021/acsaem.9b01440.
- [41] S. S. Zhang. "A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries". In: *Journal of Power Sources* 164.1 (2007), S. 351–364. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065.
- [42] Y. Kraemer, A. Hintennach und M. Meiler. "Experimental Investigation of the Influence of the Electrolyte Composition on the Ageing Behavior of Separators in Lithium-Ion Cells". In: *ECS Transactions* 66.9 (2015), S. 159–167. ISSN: 1938-6737. DOI: 10.1149/06609.0159ecst.
- [43] Yvonne Krämer. *Dissertation: Experimentelle Untersuchungen von Alterungsmechanismen in großformatigen Lithium-Ionen Zellen*. Ulm, 2017. DOI: 10.18725/OPARU-4429.
- [44] C. R. Yang, Y. Y. Wang und C. C. Wan. "Composition analysis of the passive film on the carbon electrode of a lithium-ion battery with an EC-based electrolyte". In: *Journal of Power Sources* 72.1 (1998), S. 66–70. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02655-4.
- [45] D. Aurbach. "Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries". In: *Journal of Power Sources* 89.2 (2000), S. 206–218. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00431-6.
- [46] P. Porion et al. "Comparative study on transport properties for LiFAP and LiPF<sub>6</sub> in alkyl-carbonates as electrolytes through conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements". In: *Electrochimica Acta* 114 (2013), S. 95–104. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.10.015.

- [47] G. E. Blomgren. "Electrolytes for advanced batteries". In: *Journal of Power Sources* 81-82 (1999), S. 112–118. ISSN: 03787753. DOI: 10 . 1016/S0378-7753(99)00188-3.
- [48] J. TARASCON und D. GUYOMARD. "New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon Li-ion cells". In: *Solid State Ionics* 69.3-4 (1994), S. 293–305. ISSN: 01672738. DOI: 10 . 1016/0167-2738(94)90418-9.
- [49] N. Amann et al. "Komponenten des Hybridantriebs". In: *Kraftfahrzeug-Hybridantriebe*. Hrsg. von K. Reif, K.-E. Noreikat und K. Borgeest. Bd. 28. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2012, S. 75–299. ISBN: 978-3-8348-0722-9. DOI: 10 . 1007 / 978 - 3 - 8348 - 2050 - 1{\textunderscore}3.
- [50] T. R. Jow et al., Hrsg. *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*. Modern Aspects of Electrochemistry. New York, NY: Springer New York, 2014. ISBN: 978-1-4939-0301-6. DOI: 10 . 1007 / 978 - 1 - 4939 - 0302 - 3.
- [51] T. KITAGAWA et al. "Application of Fluorine-containing Solvents to  $\text{LiCoO}_2$  Cathode in High Voltage Operation". In: *Electrochemistry* 78.5 (2010), S. 345–348. ISSN: 1344-3542. DOI: 10 . 5796/electrochemistry.78.345.
- [52] R. Bernhard, M. Metzger und H. A. Gasteiger. "Gas Evolution at Graphite Anodes Depending on Electrolyte Water Content and SEI Quality Studied by On-Line Electrochemical Mass Spectrometry". In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.10 (2015), A1984–A1989. ISSN: 0013-4651. DOI: 10 . 1149/2 . 0191510jes.
- [53] J. Collins et al. "Carbon surface functionalities and SEI formation during Li intercalation: Carbon, 92, 193-244". In: (2015). DOI: 10 . 1016/J.CARBON.2015.04.007.

- [54] W. Yao et al. "Vinyl ethylene sulfite as a new additive in propylene carbonate-based electrolyte for lithium ion batteries". In: *Energy & Environmental Science* 2.10 (2009), S. 1102. ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/b905162g.
- [55] V. M. Schmidt. *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*. Weinheim: Wiley, 2003. ISBN: 9783527299584. DOI: 10.1002/3527602143. URL: <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/bookhome/108563465>.
- [56] S. Tippmann. *Modellierung und experimentelle Charakterisierung des Degradationsverhaltens durch Lithium-Plating an Lithium-Ionen-Zellen unter automobilen Betriebsbedingungen: Dissertation*. [1. Auflage]. Berichte aus der Energietechnik. Universität Stuttgart, 2016 // 2015. ISBN: 978-3844042948.
- [57] C. R. Birkl et al. "Degradation diagnostics for lithium ion cells". In: *Journal of Power Sources* 341 (2017), S. 373–386. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [58] A. Heintz. *Thermodynamik der Mischungen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. ISBN: 978-3-662-49923-8. DOI: 10.1007/978-3-662-49924-5.
- [59] G. Milazzo. "Elektrochemie". In: (1952). DOI: 10.1007/978-3-7091-7574-3.
- [60] S. Du et al. "Study on the thermal behaviors of power lithium iron phosphate (LFP) aluminum-laminated battery with different tab configurations". In: *International Journal of Thermal Sciences* 89 (2015), S. 327–336. ISSN: 12900729. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2014.11.018.
- [61] W. Vielstich und W. Schmickler. *Zum Stofftransport bei stromdurchflossener Elektrode*. DOI: 10.1007/978-3-642-95956-1{\textunderscore}7.

- 
- [62] J. T. Warner. "Lithium-ion battery operation". In: *Lithium-Ion Battery Chemistries*. Elsevier, 2019, S. 43–77. ISBN: 9780128147788. DOI: 10.1016/B978-0-12-814778-8.00003-X.
- [63] M. Torchio et al. "LIONSIMBA: A Matlab Framework Based on a Finite Volume Model Suitable for Li-Ion Battery Design, Simulation, and Control". In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.7 (2016), A1192–A1205. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0291607jes.
- [64] J. T. Warner. "Overview and comparison of different lithium-ion chemistries". In: *Lithium-Ion Battery Chemistries*. Elsevier, 2019, S. 79–97. ISBN: 9780128147788. DOI: 10.1016/B978-0-12-814778-8.00004-1.
- [65] F. Torabi und P. Ahmadi. "Fundamentals of batteries". In: *Simulation of Battery Systems*. Elsevier, 2020, S. 55–81. ISBN: 9780128162125. DOI: 10.1016/B978-0-12-816212-5.00006-4.
- [66] J. de Hoog et al. "Combined cycling and calendar capacity fade modeling of a Nickel-Manganese-Cobalt Oxide Cell with real-life profile validation". In: *Applied Energy* 200 (2017), S. 47–61. ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.05.018.
- [67] M. Petzl, M. Kasper und M. A. Danzer. "Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study". In: *Journal of Power Sources* 275 (2015), S. 799–807. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.065.
- [68] F. M. Kindermann et al. "A SEI Modeling Approach Distinguishing between Capacity and Power Fade". In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.12 (2017), E287–E294. ISSN: 0013-4651.
- [69] M. Ecker et al. "Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data". In: *Journal of Power Sources* 215 (2012), S. 248–257. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.012.

- [70] J. Schmalstieg et al. "A holistic aging model for Li(NiMnCo)O<sub>2</sub> based 18650 lithium-ion batteries". In: *Journal of Power Sources* 257 (2014), S. 325–334. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.012.
- [71] H.-G. Schweiger et al. "Comparison of several methods for determining the internal resistance of lithium ion cells". In: *Sensors (Basel, Switzerland)* 10.6 (2010), S. 5604–5625. DOI: 10.3390/s100605604.
- [72] J. Vetter et al. "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries". In: *Journal of Power Sources* 147.1-2 (2005), S. 269–281. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [73] C. Schlasza et al. "Review on the aging mechanisms in Li-ion batteries for electric vehicles based on the FMEA method". In: *2014 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)* (2014), S. 1–6. DOI: 10.1109/ITEC.2014.6861811.
- [74] J. Liu et al. "Effect of electrolyte additives in improving the cycle and calendar life of graphite/Li<sub>1.1</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> Li-ion cells". In: *Journal of Power Sources* 174.2 (2007), S. 852–855. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.225.
- [75] R. Dedryvère et al. "Surface film formation on electrodes in a Li-CoO<sub>2</sub>/graphite cell: A step by step XPS study". In: *Journal of Power Sources* 174.2 (2007), S. 462–468. ISSN: 03787753.
- [76] S. J. An et al. "The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling". In: *Carbon* 105 (2016), S. 52–76. ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.
- [77] A. M. Andersson und K. Edström. "Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite". In: *Journal of The Electrochemical Society* 148.10 (2001), A1100–A1109. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1397771.

- [78] H.-L. Zhang et al. "New insight into the solid electrolyte interphase with use of a focused ion beam". In: *The journal of physical chemistry. B* 109.47 (2005), S. 22205–22211. ISSN: 1520-6106. DOI: 10 . 1021 / jp053311a.
- [79] R. Petibon, L. M. Rotermund und J. R. Dahn. "Evaluation of phenyl carbonates as electrolyte additives in lithium-ion batteries". In: *Journal of Power Sources* 287 (2015), S. 184–195. ISSN: 03787753. DOI: 10 . 1016 / j . jpowsour . 2015 . 04 . 012.
- [80] H. J. Ploehn, P. Ramadass und R. E. White. "Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells". In: *Journal of The Electrochemical Society* 151.3 (2004), A456–A462. ISSN: 0013-4651. DOI: 10 . 1149 / 1 . 1644601.
- [81] M. Broussely et al. "Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions". In: *Journal of Power Sources* 97-98 (2001), S. 13–21. ISSN: 03787753. DOI: 10 . 1016 / S0378 - 7753 (01)00722 - 4.
- [82] D. Li et al. "Li2015\_Tunneling // Modeling the SEI-Formation on Graphite Electrodes in LiFePO<sub>4</sub> Batteries". In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.6 (2015), A858–A869. ISSN: 0013-4651. DOI: 10 . 1149 / 2 . 0161506jes.
- [83] K. Dai et al. "The transformation of graphite electrode materials in lithium-ion batteries after cycling". In: *Journal of Power Sources* 298 (2015), S. 349–354. ISSN: 03787753. DOI: 10 . 1016 / j . jpowsour . 2015 . 08 . 055.
- [84] I. Laresgoiti et al. "Modeling mechanical degradation in lithium ion batteries during cycling: Solid electrolyte interphase fracture". In: *Journal of Power Sources* 300 (2015), S. 112–122. ISSN: 03787753. DOI: 10 . 1016 / j . jpowsour . 2015 . 09 . 033.

- [85] V. A. Sethuraman et al. “Real-time stress measurements in lithium-ion battery negative-electrodes”. In: *Journal of Power Sources* 206 (2012), S. 334–342. ISSN: 03787753. DOI: 10 . 1016 / j . jpowsour . 2012 . 01 . 036.
- [86] N. Lin et al. “Understanding the crack formation of graphite particles in cycled commercial lithium-ion batteries by focused ion beam - scanning electron microscopy”. In: *Journal of Power Sources* 365 (2017), S. 235–239. ISSN: 03787753.
- [87] M. Lewerenz und D. U. Sauer. “Evaluation of cyclic aging tests of prismatic automotive LiNiMnCoO<sub>2</sub>-Graphite cells considering influence of homogeneity and anode overhang”. In: *Journal of Energy Storage* 18 (2018), S. 421–434. DOI: 10 . 1016 / j . est . 2018 . 06 . 003.
- [88] S. Käbitz et al. “Cycle and calendar life study of a graphite | Li-NMC 111 Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization”. In: *Journal of Power Sources* 239 (2013), S. 572–583. ISSN: 03787753. DOI: 10 . 1016 / j . jpowsour . 2013 . 03 . 045.
- [89] T. Hüfner et al. “Lithium flow between active area and overhang of graphite anodes as a function of temperature and overhang geometry”. In: *Journal of Energy Storage* 24 (2019), 100790. DOI: 10 . 1016 / j . est . 2019 . 100790.
- [90] M. Lewerenz et al. “Irreversible calendar aging and quantification of the reversible capacity loss caused by anode overhang”. In: *Journal of Energy Storage* 18 (2018), S. 149–159. DOI: 10 . 1016 / j . est . 2018 . 04 . 029.
- [91] B. Gyenes et al. “Understanding Anomalous Behavior in Coulombic Efficiency Measurements on Li-Ion Batteries”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.3 (2014), A278–A283. ISSN: 0013-4651.



- [92] T. Dagger et al. "Performance tuning of lithium ion battery cells with area-oversized graphite based negative electrodes". In: *Journal of Power Sources* 396 (2018), S. 519–526. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.043.
- [93] H. Honbo et al. "Electrochemical properties and Li deposition morphologies of surface modified graphite after grinding". In: *Journal of Power Sources* 189.1 (2009), S. 337–343. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.08.048.
- [94] B. Epding et al. "Investigation of significant capacity recovery effects due to long rest periods during high current cyclic aging tests in automotive lithium ion cells and their influence on lifetime". In: *Journal of Energy Storage* 22 (2019), S. 249–256. DOI: 10.1016/j.est.2019.02.015.
- [95] T. Waldmann, B.-I. Hogg und M. Wohlfahrt-Mehrens. "Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review". In: *Journal of Power Sources* 384 (2018), S. 107–124. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.063.
- [96] X.-G. Yang et al. "Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging". In: *Journal of Power Sources* 360 (2017), S. 28–40. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.110.
- [97] B. P. Matadi et al. "Effects of Biphenyl Polymerization on Lithium Deposition in Commercial Graphite/NMC Lithium-Ion Pouch-Cells during Calendar Aging at High Temperature". In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.6 (2017), A1089–A1097. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0631706jes.
- [98] S. Zhang, K. Xu und T. Jow. "Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells". In: *Electrochimica Acta* 48.3 (2002), S. 241–246. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00620-5.

- [99] C.-K. Huang et al. "The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells". In: *Journal of The Electrochemical Society* 147.8 (2000), S. 2893. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1393622.
- [100] J. Sieg et al. "Fast charging of an electric vehicle lithium-ion battery at the limit of the lithium deposition process". In: *Journal of Power Sources* 427 (2019), S. 260–270. ISSN: 03787753.
- [101] M. Lewerenz, A. Warnecke und D. U. Sauer. "Post-mortem analysis on LiFePO<sub>4</sub> |Graphite cells describing the evolution & composition of covering layer on anode and their impact on cell performance". In: *Journal of Power Sources* 369 (2017), S. 122–132. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.003.
- [102] M. Storch et al. "Post-mortem analysis of calendar aged large-format lithium-ion cells: Investigation of the solid electrolyte interphase". In: *Journal of Power Sources* 443 (2019), S. 227243. ISSN: 03787753.
- [103] M. Kerlau et al. "Studies of local degradation phenomena in composite cathodes for lithium-ion batteries". In: *Electrochimica Acta* 52.17 (2007), S. 5422–5429. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.02.085.
- [104] H. Liu et al. "Intergranular Cracking as a Major Cause of Long-Term Capacity Fading of Layered Cathodes". In: *Nano letters* 17.6 (2017), S. 3452–3457.
- [105] G. Sun et al. "On the fragmentation of active material secondary particles in lithium ion battery cathodes induced by charge cycling". In: *Extreme Mechanics Letters* 9 (2016), S. 449–458. ISSN: 23524316.
- [106] Y. Ruan et al. "Structural evolution and capacity degradation mechanism of Li Ni<sub>0.6</sub> Mn<sub>0.2</sub> Co<sub>0.2</sub> O<sub>2</sub> cathode materials". In: *Journal of Power Sources* 400 (2018), S. 539–548. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.056.

- [107] M. Börner et al. “Degradation effects on the surface of commercial LiNi 0.5 Co 0.2 Mn 0.3 O 2 electrodes”. In: *Journal of Power Sources* 335 (2016), S. 45–55. ISSN: 03787753.
- [108] P. Yan et al. “Intragranular cracking as a critical barrier for high-voltage usage of layer-structured cathode for lithium-ion batteries”. In: *Nature Communications* 8 (2017), S. 14101.
- [109] J. A. Gilbert, I. A. Shkrob und D. P. Abraham. “Transition Metal Dissolution, Ion Migration, Electrocatalytic Reduction and Capacity Loss in Lithium-Ion Full Cells”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.2 (2016), A389–A399. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1111702jes.
- [110] F. Lin et al. “Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries”. In: *Nature Communications* 5 (2014), 3529 EP –.
- [111] M. Evertz et al. “Unraveling transition metal dissolution of Li 1.04 Ni 1/3 Co 1/3 Mn 1/3 O 2 (NCM 111) in lithium ion full cells by using the total reflection X-ray fluorescence technique”. In: *Journal of Power Sources* 329 (2016), S. 364–371. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.099.
- [112] A. J. Smith et al. “Interpreting High Precision Coulometry Results on Li-ion Cells”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158.10 (2011), A1136–A1142. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.3625232.
- [113] T. F. Fuller, M. Doyle und J. Newman. “Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 1994.141 (1994). ISSN: 0013-4651.
- [114] T. R. Ashwin, A. McGordon und P. A. Jennings. “A mass transfer based variable porosity model with particle radius change for a Lithium-ion battery”. In: *Electrochimica Acta* 232 (2017), S. 203–214. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.02.129.

- [115] R. Narayanrao, M. M. Joglekar und S. Inguva. "A Phenomenological Degradation Model for Cyclic Aging of Lithium Ion Cell Materials". In: *Journal of The Electrochemical Society* 160.1 (2013), A125–A137. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.013302jes.
- [116] R. D. Deshpande und D. M. Bernardi. "Modeling Solid-Electrolyte Interphase (SEI) Fracture: Coupled Mechanical/Chemical Degradation of the Lithium Ion Battery". In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.2 (2017), A461–A474. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0841702jes.
- [117] N. Legrand et al. "Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling". In: *Journal of Power Sources* 245 (2014), S. 208–216. ISSN: 03787753.
- [118] J. Wang et al. "Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel–cobalt–manganese oxide + spinel manganese oxide positives: Part 1, aging mechanisms and life estimation". In: *Journal of Power Sources* 269.Supplement C (2014), S. 937–948. ISSN: 03787753.
- [119] J. P. Fath et al. "Quantification of aging mechanisms and inhomogeneity in cycled lithium-ion cells by differential voltage analysis". In: *Journal of Energy Storage* 25 (2019), S. 100813. DOI: 10.1016/j.est.2019.100813.
- [120] I. Bloom, J. Christophersen und K. Gering. "Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells". In: *Journal of Power Sources* 139.1-2 (2005), S. 304–313. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.07.022.
- [121] I. Bloom et al. "Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells". In: *Journal of Power Sources* 157.1 (2006), S. 537–542. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.07.054.

- [122] M. Lewerenz et al. “Differential voltage analysis as a tool for analyzing inhomogeneous aging: A case study for LiFePO<sub>4</sub> | Graphite cylindrical cells”. In: *Journal of Power Sources* 368 (2017), S. 57–67. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.09.059.
- [123] P. Keil und A. Jossen. “Calendar Aging of NCA Lithium-Ion Batteries Investigated by Differential Voltage Analysis and Coulomb Tracking”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.1 (2016), A6066–A6074. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0091701jes.
- [124] J. Sieg et al. “Local degradation and differential voltage analysis of aged lithium-ion pouch cells”. In: *Journal of Energy Storage* 30 (2020), S. 101582. DOI: 10.1016/j.est.2020.101582.
- [125] K. Ando, T. Matsuda und D. Imamura. “Degradation diagnosis of lithium-ion batteries with a LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> blended cathode using dV/dQ curve analysis”. In: *Journal of Power Sources* 390 (2018), S. 278–285. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.043.
- [126] M. Dubarry et al. “Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I: Initial characterizations”. In: *Journal of Power Sources* 196.23 (2011), S. 10328–10335. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.077.
- [127] M. Lewerenz, P. Dechent und D. U. Sauer. “Investigation of capacity recovery during rest period at different states-of-charge after cycle life test for prismatic Li (Ni<sub>1/3</sub> Mn<sub>1/3</sub> Co<sub>1/3</sub>) O<sub>2</sub>-graphite cells”. In: *Journal of Energy Storage* 21 (2019), S. 680–690. DOI: 10.1016/j.est.2019.01.004.
- [128] L. Wen et al. “Free Pattern Search for global optimization”. In: *Applied Soft Computing* 13.9 (2013), S. 3853–3863. ISSN: 15684946. DOI: 10.1016/j.asoc.2013.05.004.

- [129] J. P. Fath et al. “The influence of the anode overhang effect on the capacity of lithium-ion cells – a 0D-modeling approach”. In: *Journal of Energy Storage* 29 (2020), S. 101344. DOI: 10.1016/j.est.2020.101344.
- [130] J. P. Fath et al. “Verfahren zum Bestimmen eines Ladezustands mittels eines hinterlegten Ladezustandsmodells in Abhängigkeit eines Anodenüberhangeffekts, sowie elektronische Recheneinrichtung”. Pat. DE102019007509A1. 2020. URL: <https://register.dpma.de/DPMAregister/pat/register?AKZ=1020190075099> (besucht am 20.07.2020).
- [131] J. P. Fath et al. “Verfahren zum Bestimmen einer Reichweite eines zumindest teilweise elektrisch betriebenen Kraftfahrzeugs in Abhängigkeit eines Anodenüberhangeffekts, sowie elektronische Recheneinrichtung”. Pat. DE102019007506A1. 2020. URL: <https://register.dpma.de/DPMAregister/pat/register?AKZ=1020190075064> (besucht am 20.07.2020).
- [132] J. P. Fath et al. “Verfahren zum Bestimmen eines Gesundheitszustands eines elektrischen Energiespeichers mittels eines hinterlegten Kapazitätsmodells in Abhängigkeit eines Anodenüberhangeffekts sowie elektronische Recheneinrichtung”. Pat. DE102019007510A1. 2020. URL: <https://register.dpma.de/DPMAregister/pat/register?AKZ=1020190075102> (besucht am 20.07.2020).
- [133] M. Lewerenz, A. Warnecke und D. U. Sauer. “Introduction of capacity difference analysis (CDA) for analyzing lateral lithium-ion flow to determine the state of covering layer evolution”. In: *Journal of Power Sources* 354 (2017), S. 157–166. ISSN: 03787753.
- [134] G. F. Kennell und R. W. Evitts. “Two-Dimensional Lithium-Ion Battery Modeling with Electrolyte and Cathode Extensions”. In: *Advances in Chemical Engineering and Science* 02.04 (2012), S. 423–434. ISSN: 2160-0392. DOI: 10.4236/aces.2012.24052.

- [135] T. Arens. “15 - Vektorräume - Schauplätze der linearen Algebra”. In: *Mathematik*. Hrsg. von T. Arens. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl., 2010, S. 502–504. ISBN: 9783827417589.
- [136] S. Schwunk et al. “Particle filter for state of charge and state of health estimation for lithium–iron phosphate batteries”. In: *Journal of Power Sources* 239 (2013), S. 705–710. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.058.
- [137] C. Ma et al. “State of health prediction for lithium-ion batteries using multiple-view feature fusion and support vector regression ensemble”. In: *International Journal of Machine Learning and Cybernetics* 10.9 (2019), S. 2269–2282. ISSN: 1868-8071. DOI: 10.1007/s13042-018-0865-y.
- [138] E. Sarasketa-Zabala et al. “Realistic lifetime prediction approach for Li-ion batteries”. In: *Applied Energy* 162 (2016), S. 839–852. ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.115.
- [139] K. Backhaus et al. *Multivariate Analysemethoden*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. ISBN: 978-3-662-46075-7. DOI: 10.1007/978-3-662-46076-4.
- [140] R. Deshpande et al. “Battery Cycle Life Prediction with Coupled Chemical Degradation and Fatigue Mechanics”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.10 (2012), A1730–A1738. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.049210jes.
- [141] Diplom-Ingenieur Stefan Robert Käbitz aus Nordhorn. “Untersuchung der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien mittels Elektroanalytik und elektrochemischer Impedanzspektroskopie: Dissertation”. In: *RWTH Aachen* (2016). URL: <http://publications.rwth-aachen.de/record/680923> (besucht am 20.07.2020).
- [142] EL-Cell GmbH. *New separator for PAT insulation sleeves*. Hrsg. von EL-Cell GmbH. 2017. URL: <https://el-cell.com/new-separator-for-pat-insulation-sleeves>.

- [143] U. Schadeck et al. “Flexible, Heat-Resistant, and Flame-Retardant Glass Fiber Nonwoven/Glass Platelet Composite Separator for Lithium-Ion Batteries”. In: *Energies* 11.4 (2018), S. 999. DOI: 10 . 3390/en11040999.
- [144] Interne Daten. *Kalendarische Alterungsmessung Zelltyp A: Auswertung der 1C Kapazitäten und 10s Widerstand in Entladerichtung im RPT*. Hrsg. von Mercedes-Benz AG. 2017.
- [145] Alex Chirokov. *Scattered Data Interpolation and Approximation using Radial Base Functions*. Hrsg. von MathWorks File Exchange. 2006. URL: [https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/10056-scattered-data-interpolation-and-approximation-using-radial-base-functions?s\\_tid=prof\\_contriblnk](https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/10056-scattered-data-interpolation-and-approximation-using-radial-base-functions?s_tid=prof_contriblnk) (besucht am 21.05.2020).
- [146] M. Storch et al. “Temperature and concentration gradient caused inhomogeneous lithium plating in large-format lithium- ion cells: Manuscript submitted for publication”. 2020.
- [147] X. Zhang et al. “Electrochemical-electrical-thermal modeling of a pouch-type lithium ion battery: An application to optimize temperature distribution”. In: *Journal of Energy Storage* 11 (2017), S. 249–257. DOI: 10 . 1016/j . est . 2017 . 03 . 008.
- [148] Laura Bittel. *Bachelorarbeit (unveröffentlicht): Experimentelle Charakterisierung einer gealterten Lithium Ionen Zelle zur Bestimmung von Parametern eines elektrochemischen Zellmodells*. Hochschule Heilbronn, 2018.
- [149] Interne Daten. *EDX an Kathodenmaterial Zelltyp B*. Hrsg. von Mercedes-Benz AG. 2020.
- [150] J. Cannarella und C. B. Arnold. “Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells”. In: *Journal of Power Sources* 245 (2014), S. 745–751. ISSN: 03787753. DOI: 10 . 1016/j . jpowsour . 2013 . 06 . 165.



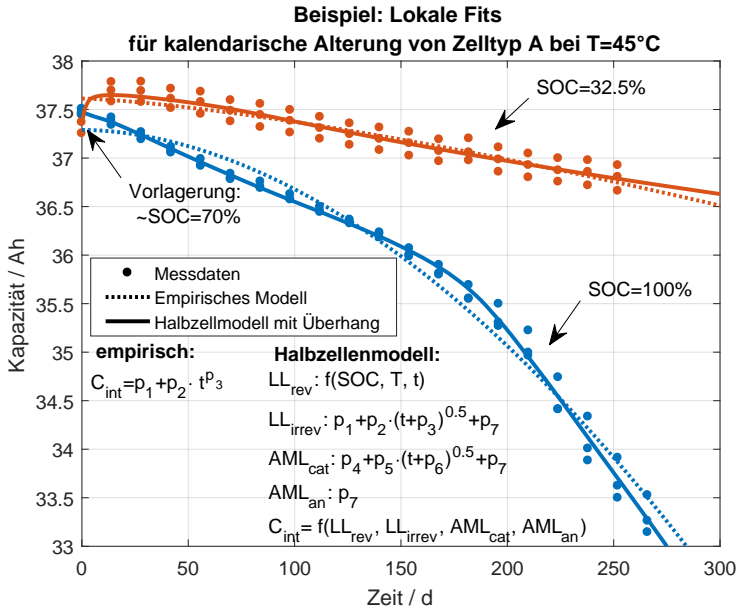
- [151] Interne Daten. "Bildmaterial (bearbeitet): Neuwertige Zelle für zyklische Alterung". In: (2016).
- [152] J. Self et al. "Survey of Gas Expansion in Li-Ion NMC Pouch Cells". In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.6 (2015), A796–A802. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0081506jes.
- [153] Y. Cho, P. Oh und J. Cho. "A new type of protective surface layer for high-capacity Ni-based cathode materials: nanoscaled surface pillaring layer". In: *Nano letters* 13.3 (2013), S. 1145–1152. DOI: 10.1021/nl304558t.
- [154] J.-M. Lim et al. "Intrinsic Origins of Crack Generation in Ni-rich Li-Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> Layered Oxide Cathode Material". In: *Scientific reports* 7 (2017), S. 39669.
- [155] D. Werner et al. "Inhomogeneous Temperature Distribution Affecting the Cyclic Aging of Li-Ion Cells. Part II: Analysis and Correlation". In: *Batteries* 6.1 (2020), S. 12. DOI: 10.3390/batteries6010012.
- [156] M. Kim et al. "Data-efficient parameter identification of electrochemical lithium-ion battery model using deep Bayesian harmony search". In: *Applied Energy* 254 (2019), S. 113644. ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.113644.
- [157] wetterkontor.de. *Monats- und Jahreswerte für Stuttgart*. Hrsg. von wetterkontor.de. 2020. URL: <https://www.wetterkontor.de/de/wetter/deutschland/monatswerte-station.asp> (besucht am 17.03.2020).
- [158] E. Parzen. "On Estimation of a Probability Density Function and Mode". In: *The Annals of Mathematical Statistics* 33.3 (1962), S. 1065–1076. ISSN: 0003-4851. DOI: 10.1214/aoms/1177704472.

- [159] Daimler Global Media Site. 2020. URL: <https://media.daimler.com/marsMediaSite/de/instance/ko/Intelligente-App-fuer-smart-EQ-fortwo-und-smart-EQ-forfour-smart-EQ-control-App-Der-perfekte-digitale-Begleiter.xhtml?oid=41416338> (besucht am 27. 05. 2020).
- [160] smart. *smart EQ control App*. 2020. URL: <https://www.smart.com/de/de/eq-control-app> (besucht am 27. 05. 2020).
- [161] X. Jia. "Reliability analysis for Weibull distribution with homogeneous heavily censored data based on Bayesian and least-squares methods". In: *Applied Mathematical Modelling* 83 (2020), S. 169–188. ISSN: 0307904X. DOI: 10.1016/j.apm.2020.02.013.

# Anhang A

## Anhang A: Kapitel 4

### Beispiel: Empirischer Fit vs. Halbzellenmodell, kalendarische Alterung



**Abbildung A1:** Vergleich zweier lokaler kalendarischer Alterungsfits für das empirische Modell (gepunktete Linie) und ein lokal optimiertes Halbzellenalterungsmodell (durchgezogene Linie). Das physikalisch-chemisch fundierte HZM beschreibt sowohl abknicken als auch reversible Anteile, hat aber auch mehr Freiheitsgrade.

## Auftrennung der Daten in Parametrierungs- und Validierungsabschnitte

Die farbliche Unterteilung der Kurven gibt die Auftrennung und Verwendung der jeweiligen Daten wieder. Bereich 1 (blau): geht nicht in Residuenbildung mit ein. Bereich 2 (rot): Parametrierung, berücksichtigt für Residuenbildung der nichtlinearen Optimierungsroutine. Bereich 3 (gelb): Validierung, Abweichung liefert Maß für Extrapolationsgüte.

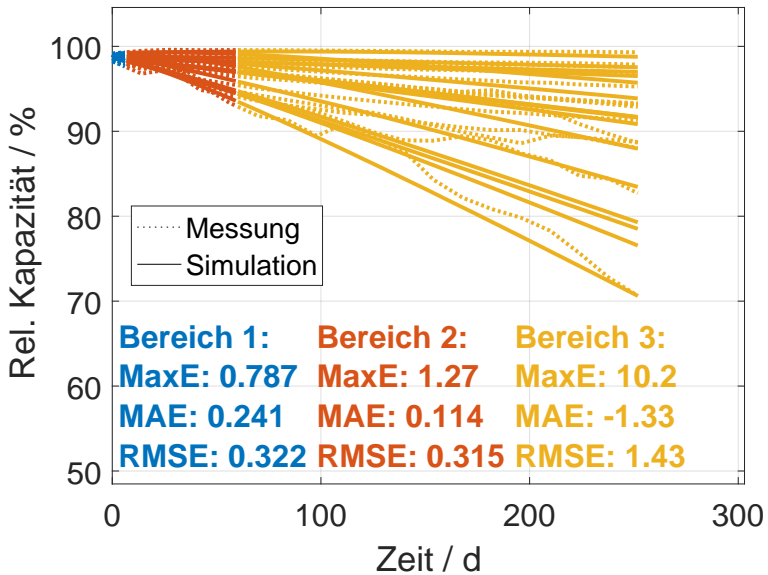


Abbildung A2:  $t_{Param} = 60$  d

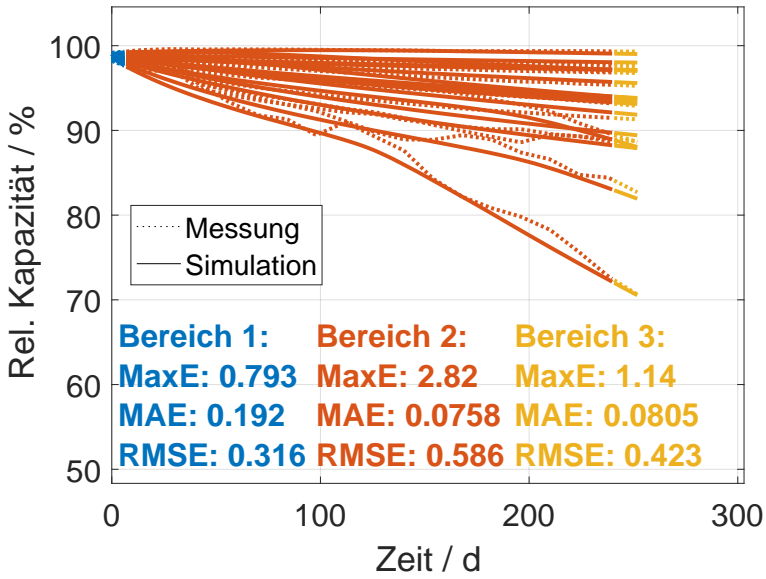
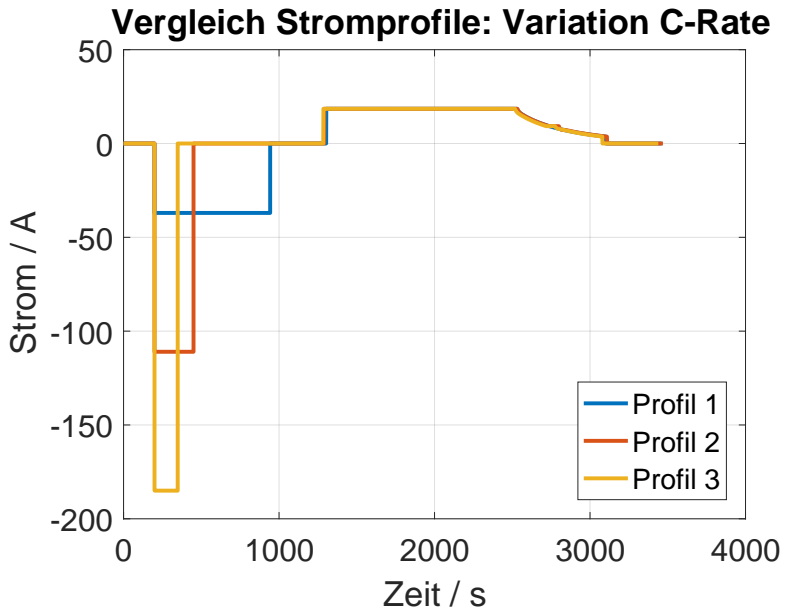
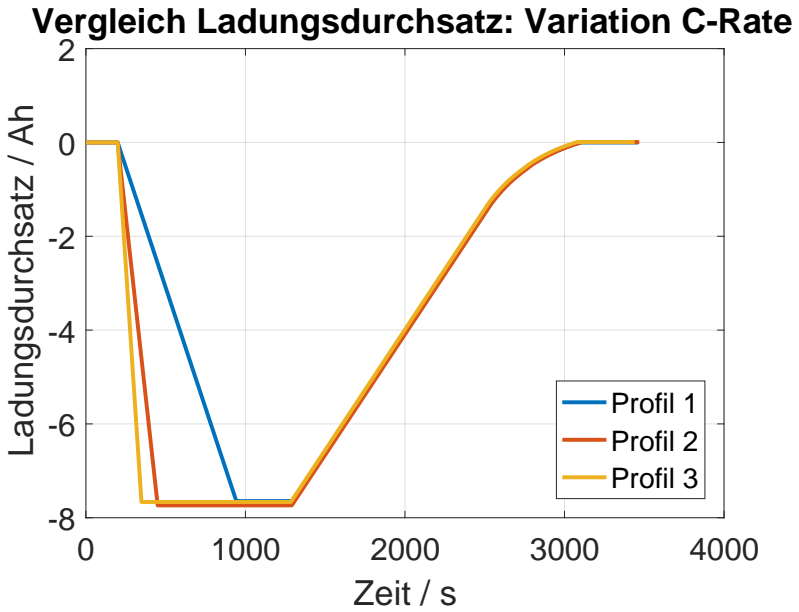


Abbildung A3:  $t_{param} = 240$  d

## Stromprofile aus zyklischer Alterung

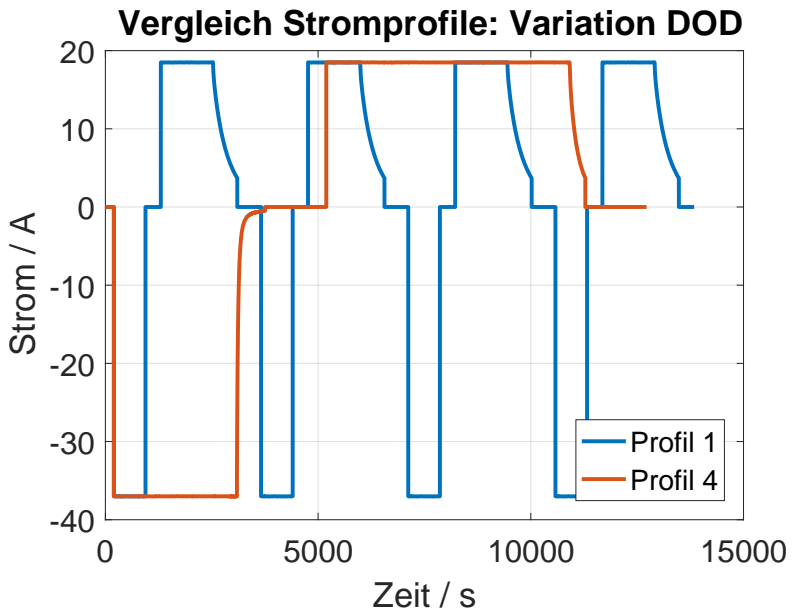


**Abbildung A4:** Vergleich der Stromprofile mit unterschiedlichen Entladeströmen: 1C (Profil 1, blau), 3C (Profil 2, rot) und 5C (Profil 3, gelb).



**Abbildung A5:** Vergleich des Ladungsdurchsatzes der Profile mit unterschiedlichen Entladeströmen.





**Abbildung A6:** Vergleich der Stromprofile mit unterschiedlichem DOD: 20 % (Profil 1, blau) und 80 % (Profil 4, rot).

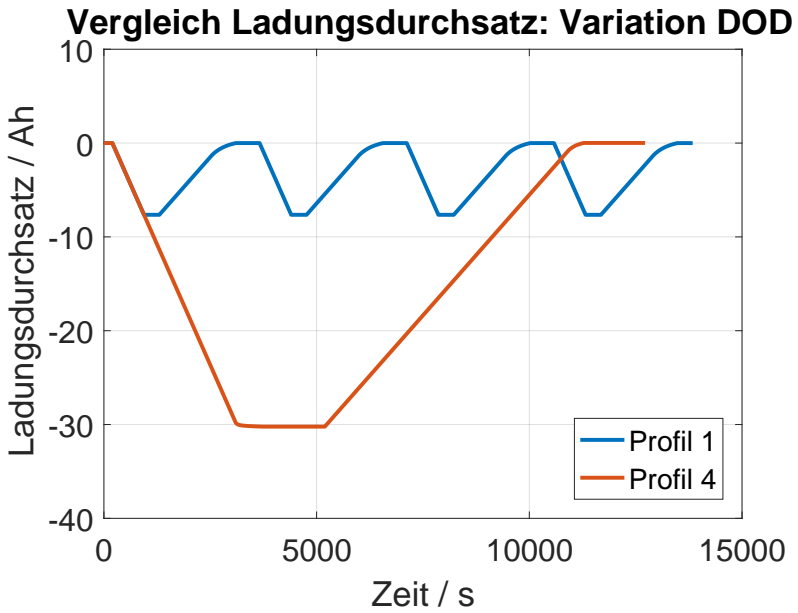
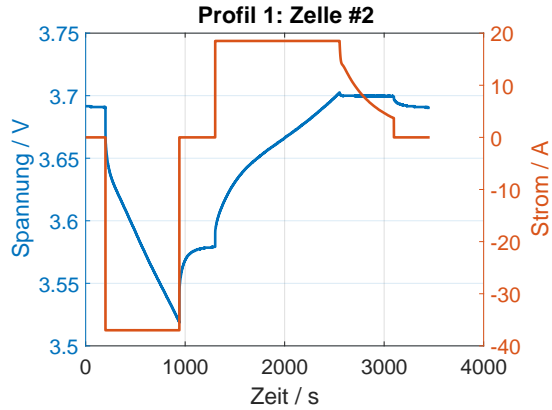
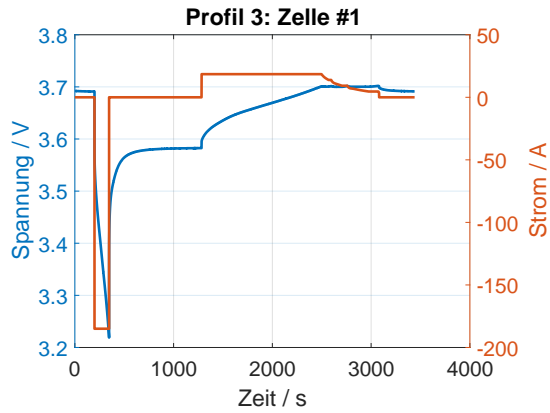
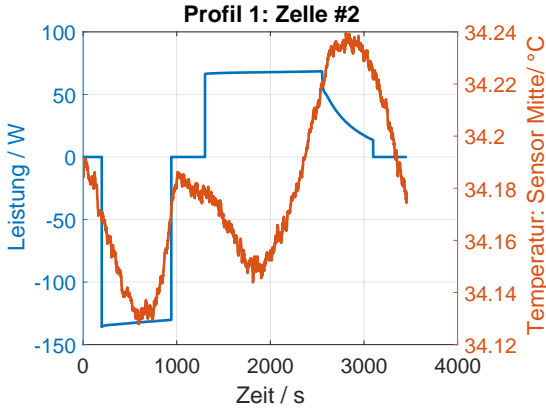
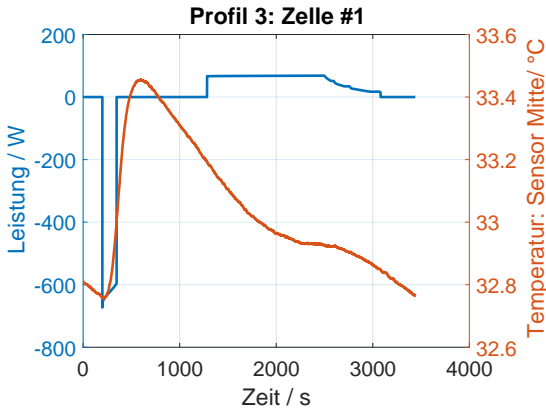


Abbildung A7: Vergleich des Ladungsdurchsatzes der Profile mit unterschiedlichem DOD.

(a) Profil 1, Zelle 2 mit C-rate  $I=1\text{ h}^{-1}$ (b) Profil 2, Zelle 1 mit C-rate  $I=5\text{ h}^{-1}$ **Abbildung A8:** Strom-Spannungsverhalten am Beispiel (a) der Zelle 2 und (b) der Zelle 1.

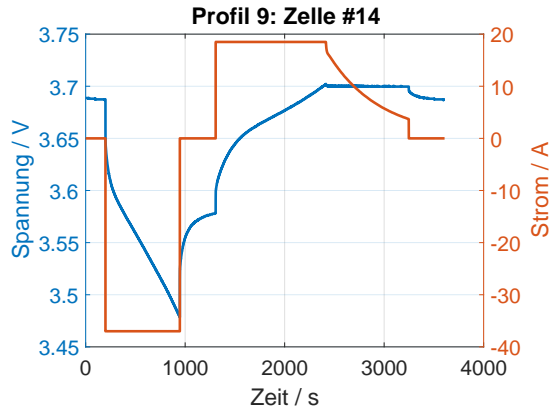
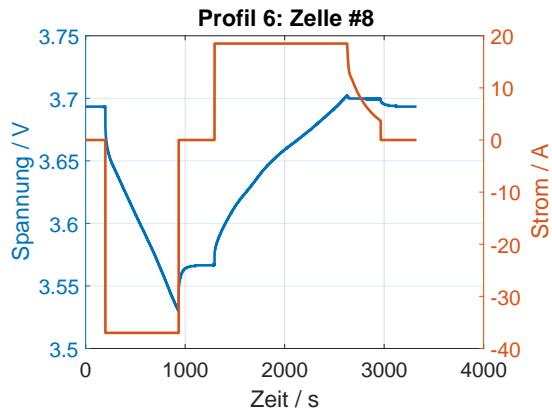


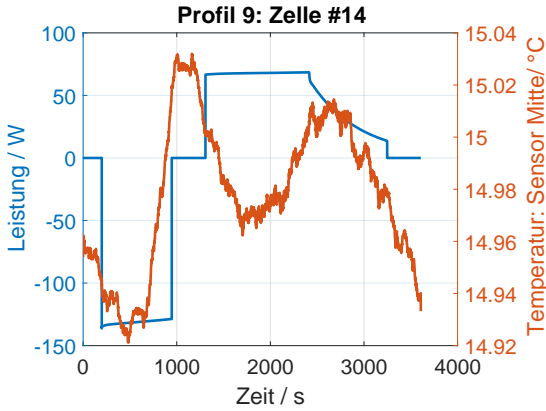
(a) Profil 1, Zelle 2 mit C-rate  $I=1 \text{ h}^{-1}$



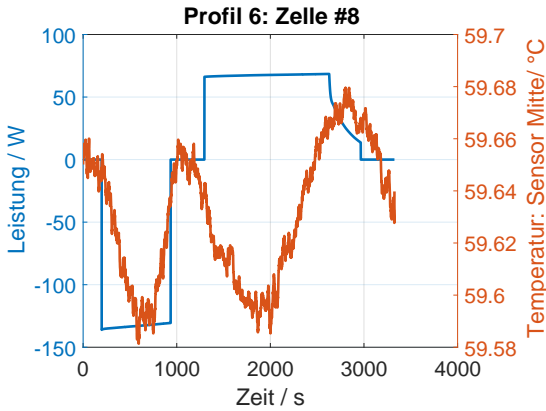
(b) Profil 2, Zelle 1 mit C-rate  $I=5 \text{ h}^{-1}$

**Abbildung A9:** Elektrische Leistung und Temperatur des mittleren Stromsensors am Beispiel (a) der Zelle 2 und (b) der Zelle 1. Das Messrauschen des Temperatursensors wurde mit Hilfe der MATLAB-Funktion *smooth* in der Darstellung reduziert.

(a) Profil 9, Zelle 14 bei Klimaschranktemperatur  $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) Profil 6, Zelle 8 bei Klimaschranktemperatur  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ **Abbildung A10:** Strom-Spannungsverhalten am Beispiel (a) der Zelle 14 und (b) der Zelle 8.



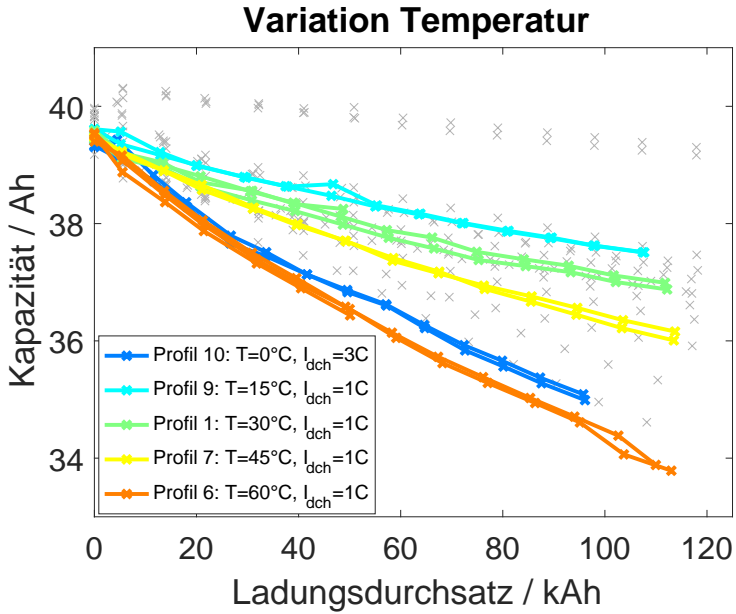
(a) Profil 9, Zelle 14 bei Klimaschranktemperatur  $T=15^{\circ}\text{C}$



(b) Profil 6, Zelle 8 bei Klimaschranktemperatur  $T=60^{\circ}\text{C}$

**Abbildung A11:** Elektrische Leistung und Temperatur des mittleren Stromsensors am Beispiel am Beispiel (a) der Zelle 14 und (b) der Zelle 8. Das Messrauschen des Temperatursensors wurde mit Hilfe der MATLAB-Funktion *smooth* in der Darstellung reduziert.

## Messdaten zyklische Alterung



**Abbildung A12:** Kapazitätsverläufe für unterschiedliche Profile mit 20% DOD im mittleren SOC-Bereich bis max. 55% bei Temperaturen zwischen 0 °C bis 60 °C.

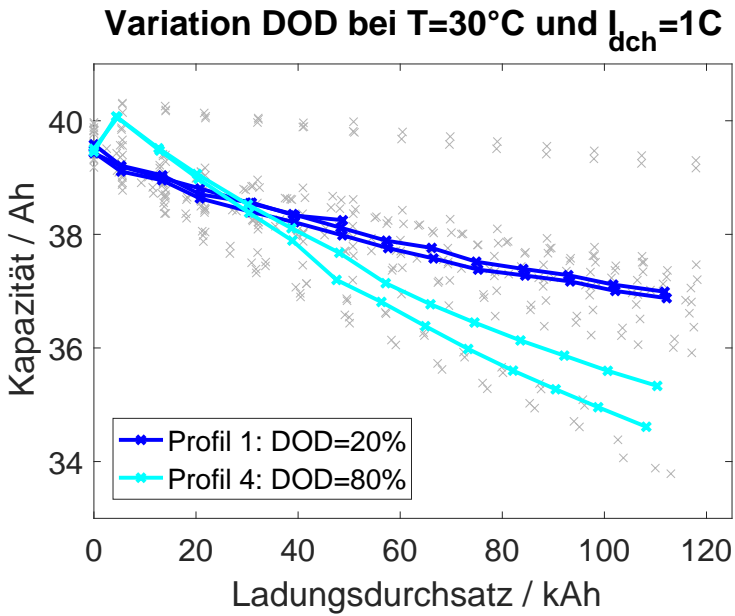
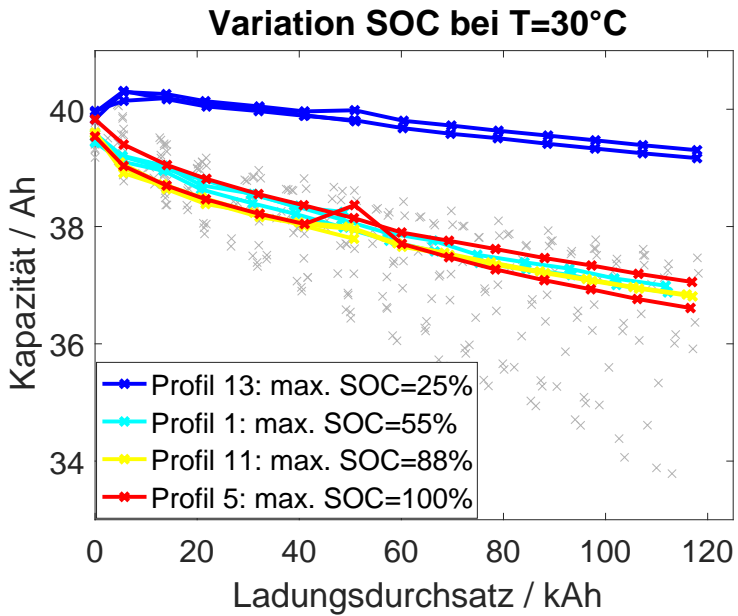
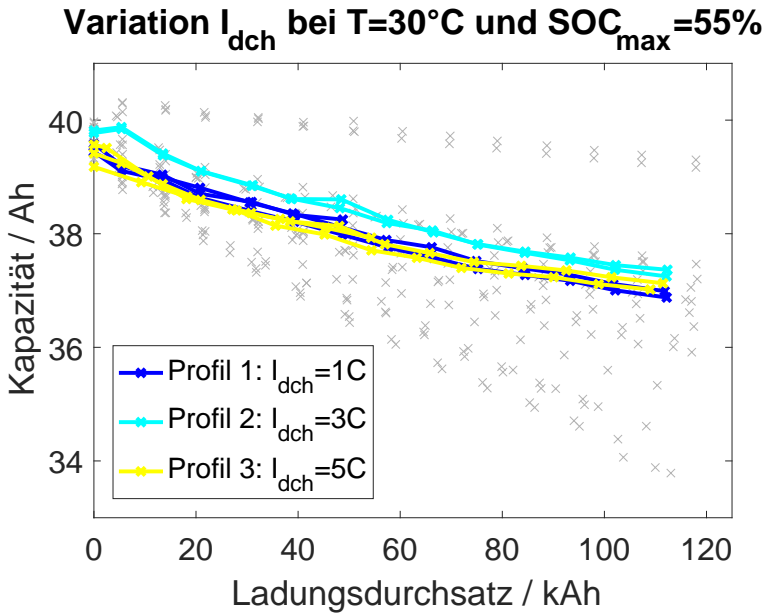


Abbildung A13: Kapazitätsverläufe für Profile mit 20 % DOD und 80 % DOD bei 30 °C.

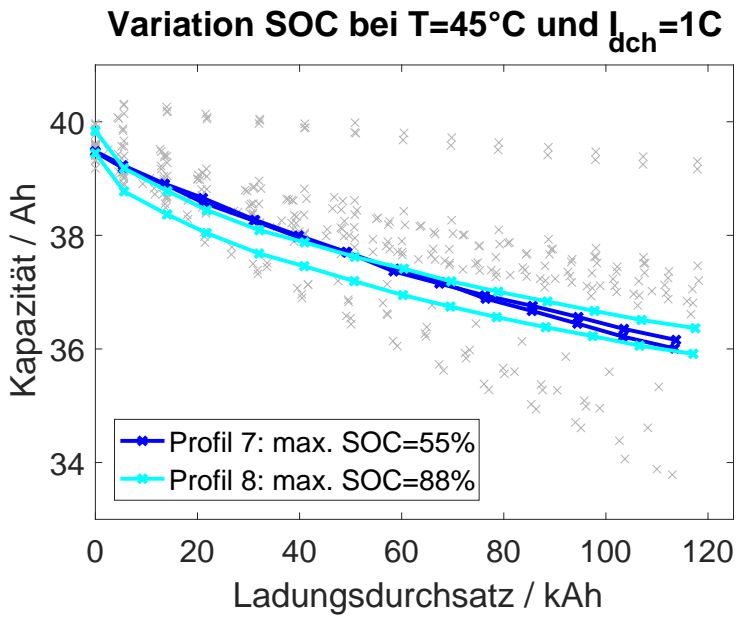




**Abbildung A14:** Kapazitätsverläufe für Profile mit 20 % DOD bei 30 °C und unterschiedlichen SOC-Bereichen.



**Abbildung A15:** Kapazitätsverläufe für Profile mit 20 % DOD bei  $30^{\circ}\text{C}$  im mittleren SOC-Bereich bis 55 % für 1C, 3C und 5C Entladepulse.



**Abbildung A16:** Zusätzliche SOC-Variation mit DOD 20% bei 45°C.

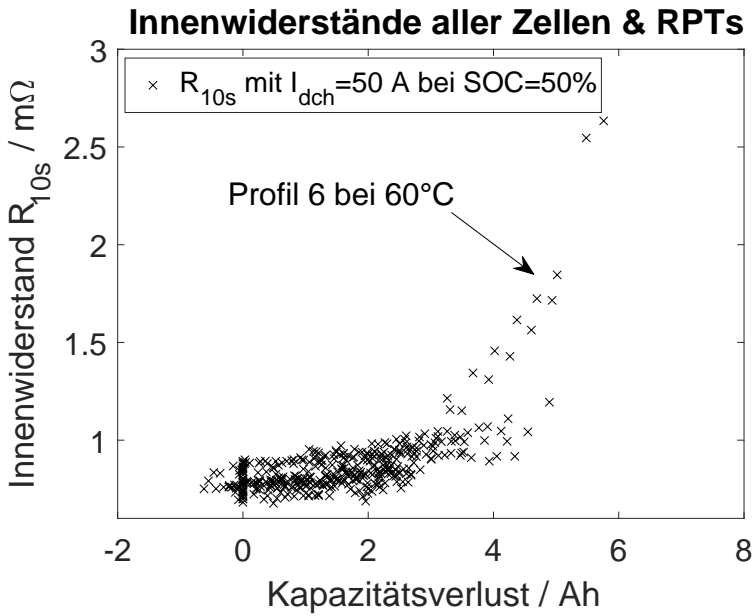
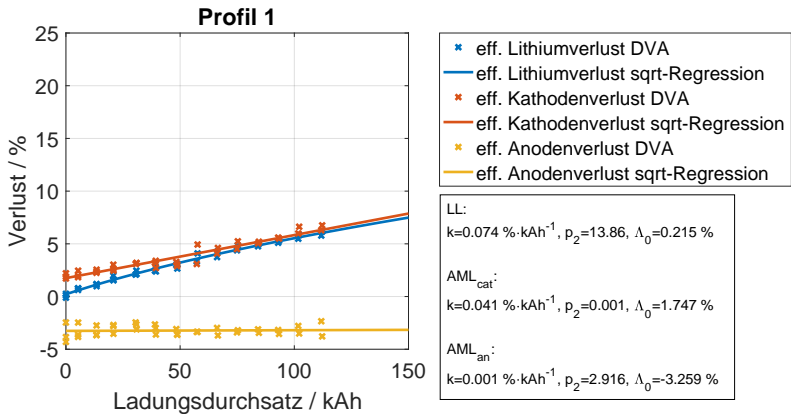
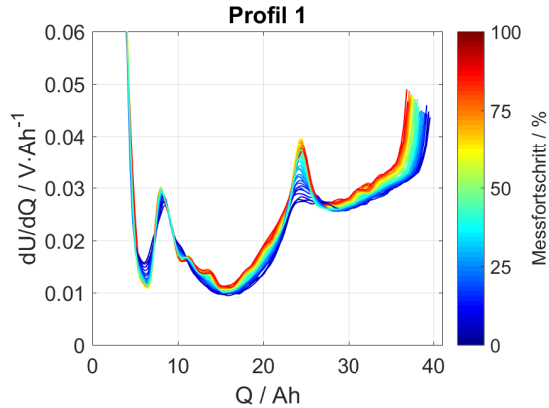
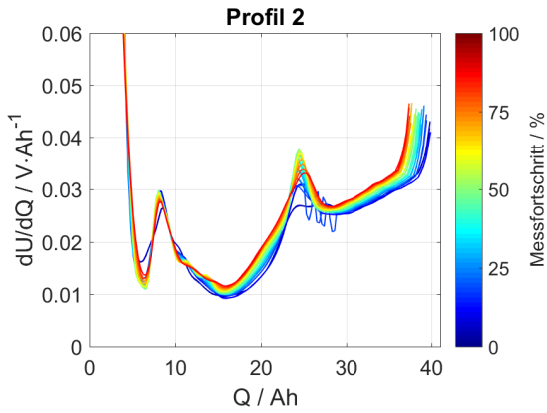


Abbildung A17: Alle Widerstände aus den RPTs für 50 A Strompulse bei einem SOC von 50 %.

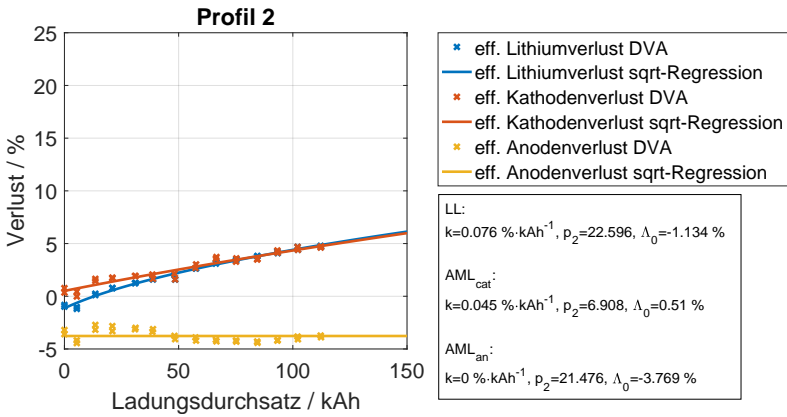
## DVA und Verluste



**Abbildung A18: DVA Profil 1**

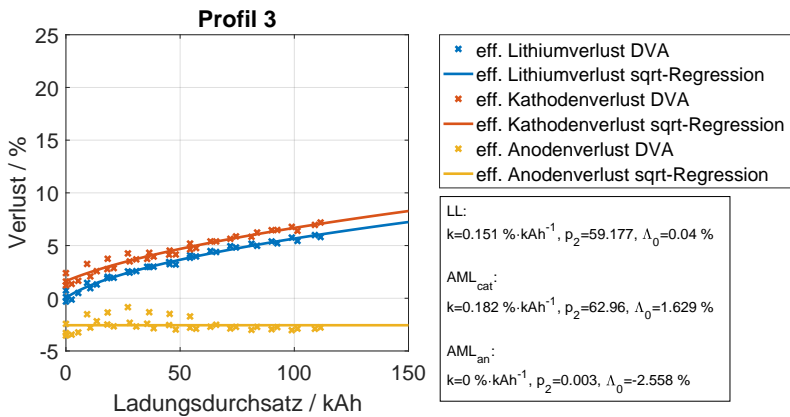
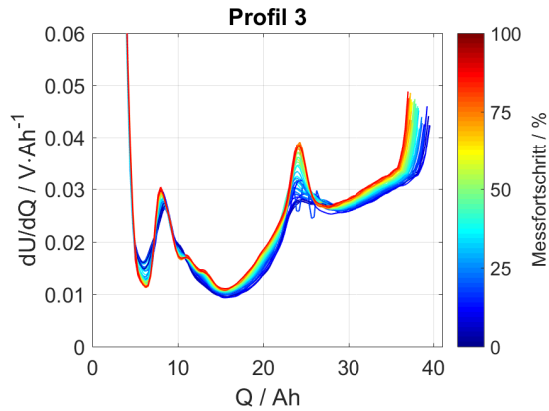


(a) DVA-Daten

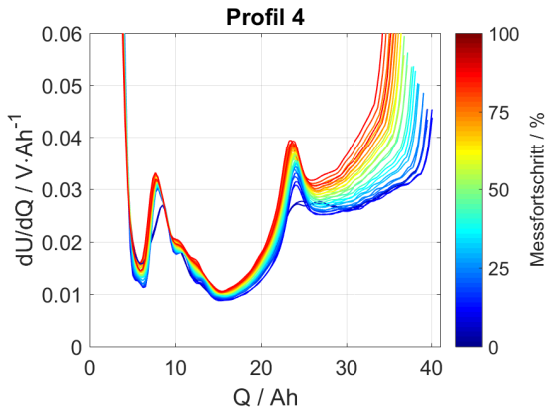


(b) Verluste aus DVA-Fitting

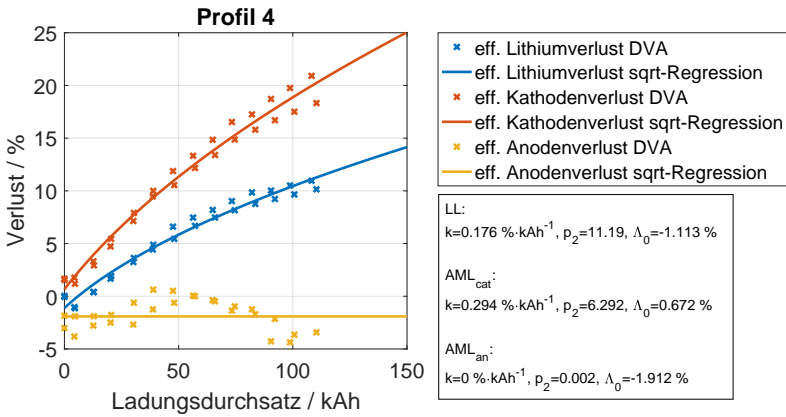
**Abbildung A19:** DVA Profil 2



**Abbildung A20:** DVA Profil 3



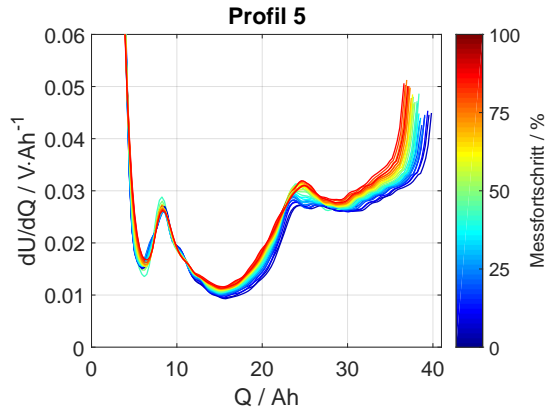
(a) DVA-Daten



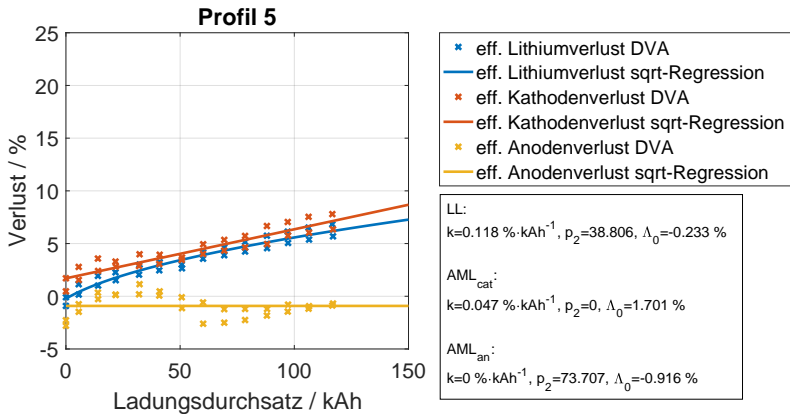
(b) Verluste aus DVA-Fitting

**Abbildung A21: DVA Profil 4**



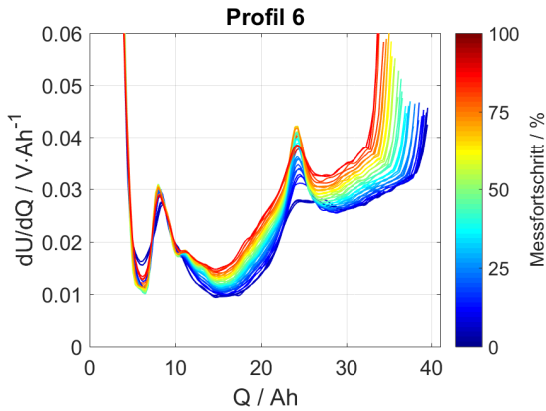


(a) DVA-Daten

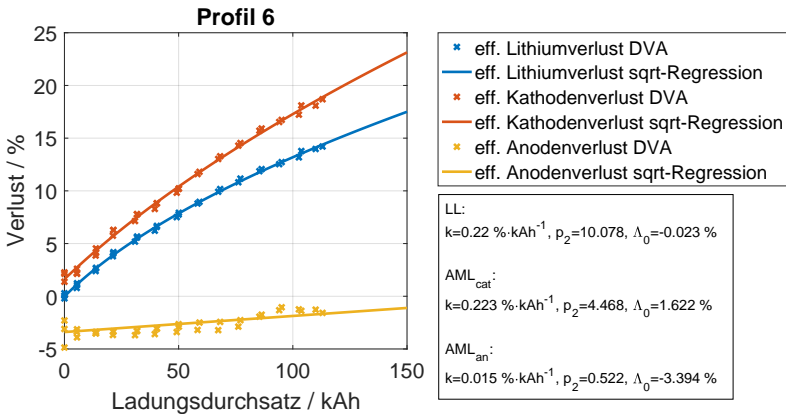


(b) Verluste aus DVA-Fitting

Abbildung A22: DVA Profil 5

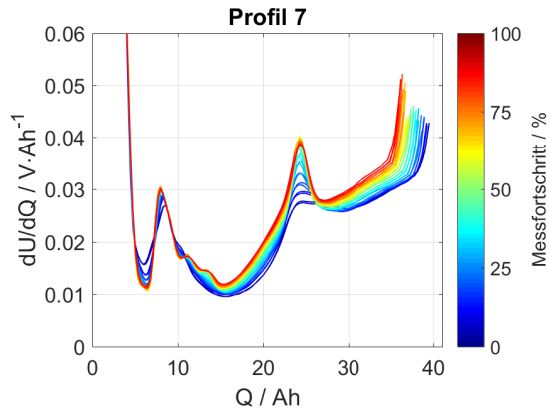


(a) DVA-Daten

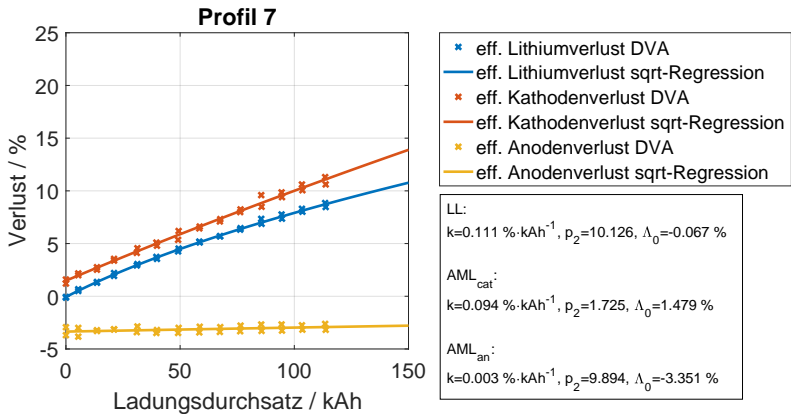


(b) Verluste aus DVA-Fitting

Abbildung A23: DVA Profil 6

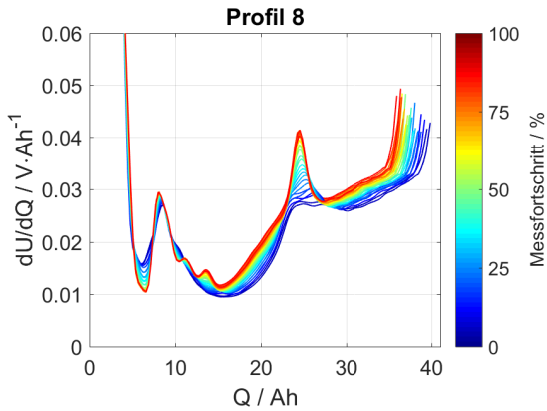


(a) DVA-Daten

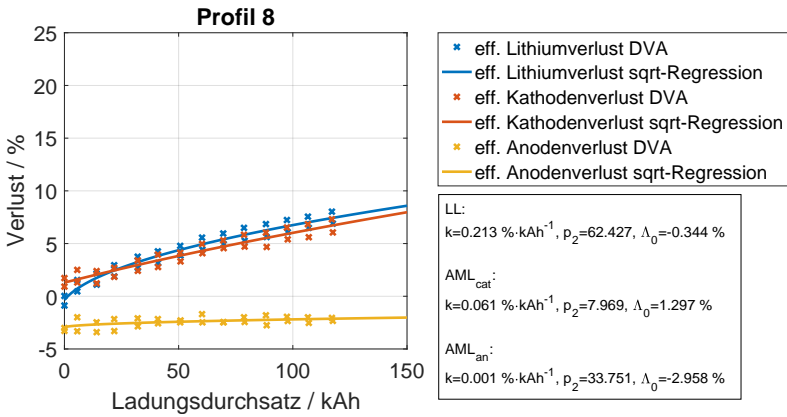


(b) Verluste aus DVA-Fitting

Abbildung A24: DVA Profil 7

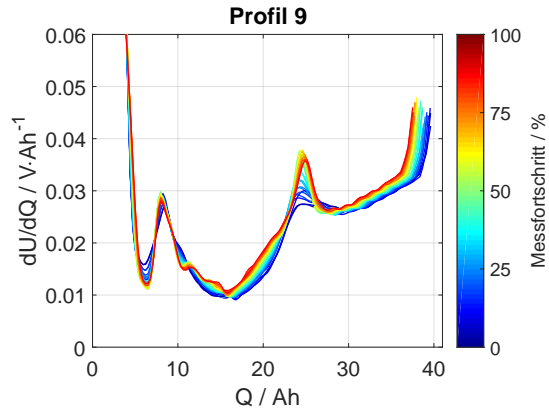


(a) DVA-Daten

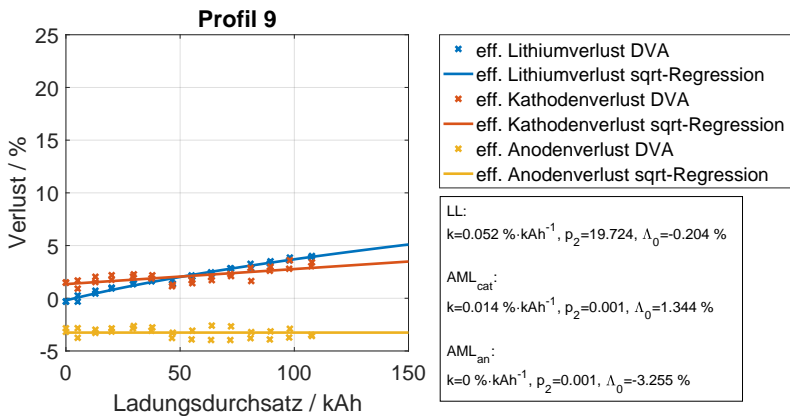


(b) Verluste aus DVA-Fitting

**Abbildung A25: DVA Profil 8**

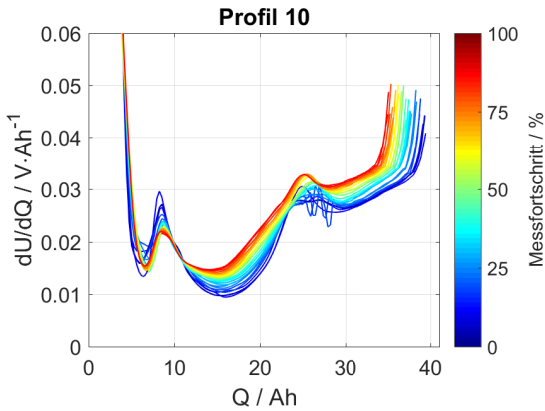


(a) DVA-Daten

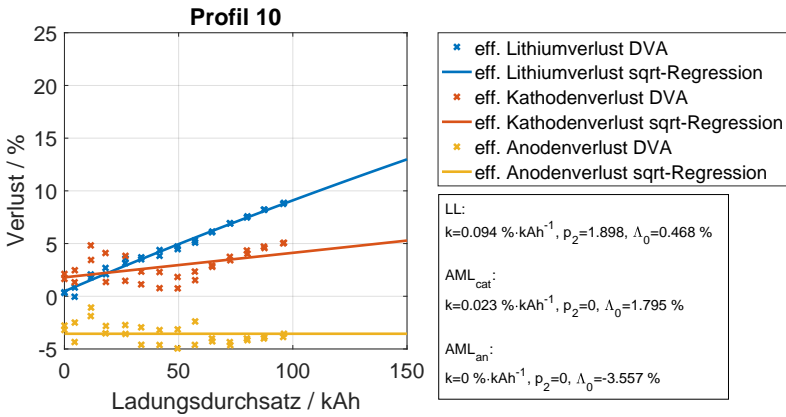


(b) Verluste aus DVA-Fitting

Abbildung A26: DVA Profil 9

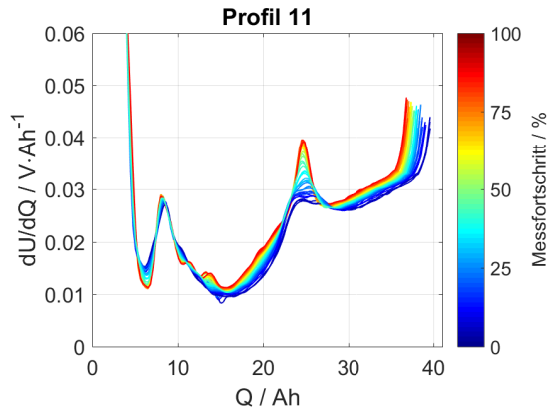


(a) DVA-Daten

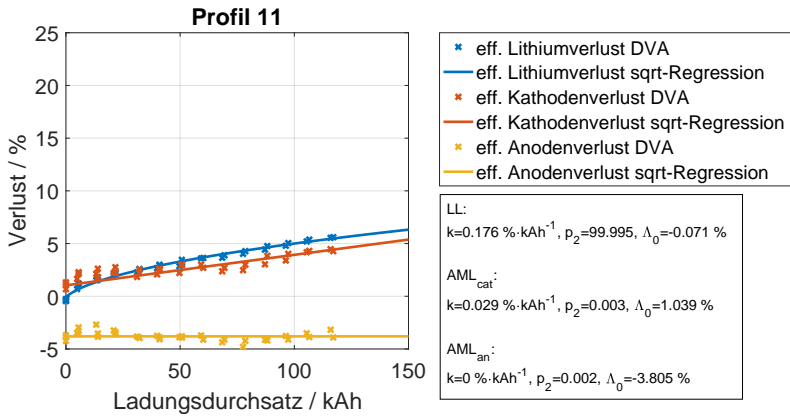


(b) Verluste aus DVA-Fitting

Abbildung A27: DVA Profil 10

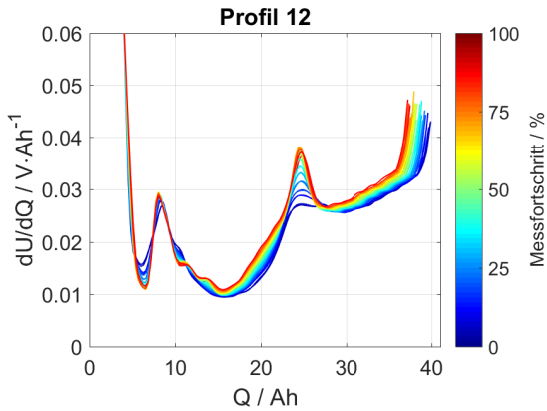


(a) DVA-Daten

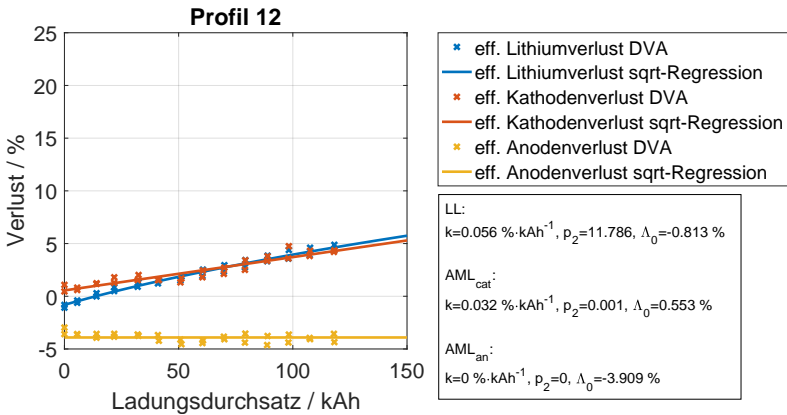


(b) Verluste aus DVA-Fitting

**Abbildung A28:** DVA Profil 11



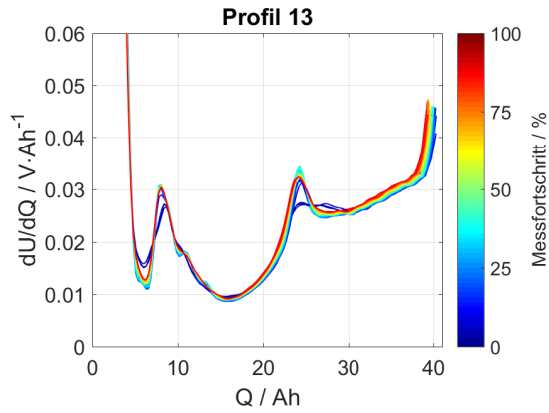
(a) DVA-Daten



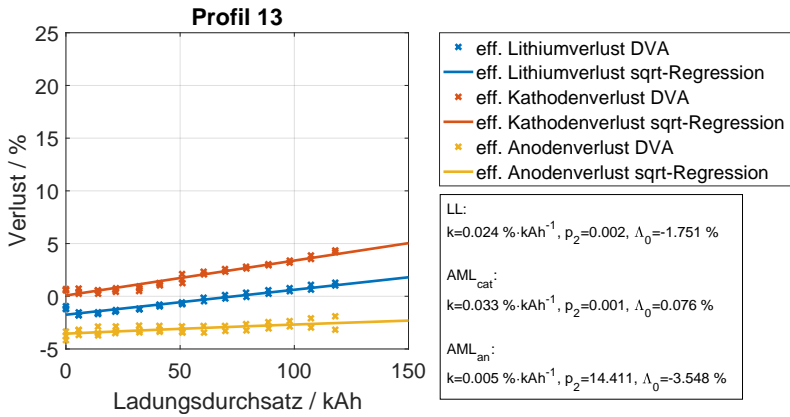
(b) Verluste aus DVA-Fitting

Abbildung A29: DVA Profil 12





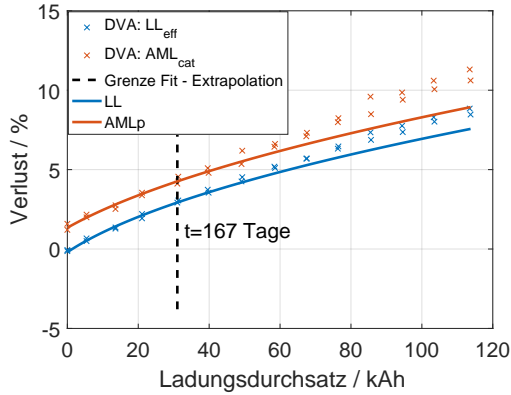
(a) DVA-Daten



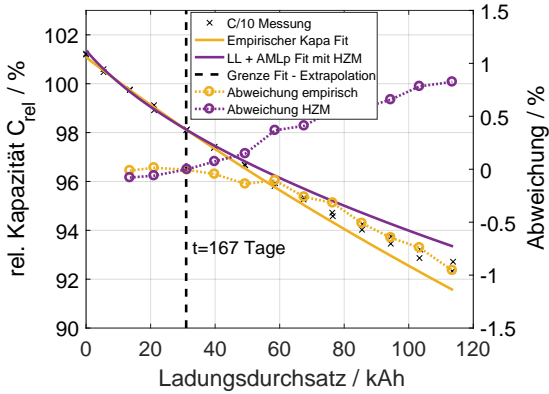
(b) Verluste aus DVA-Fitting

**Abbildung A30:** DVA Profil 13

## Validierung zyklische Alterung

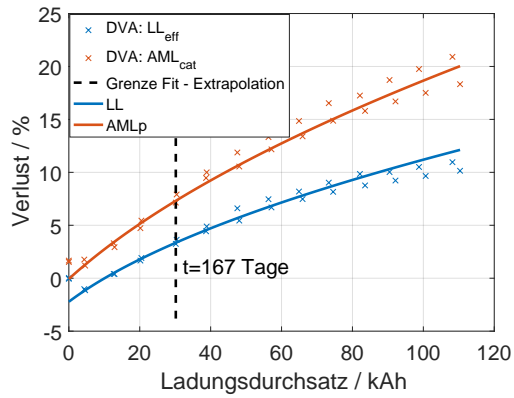


(a)

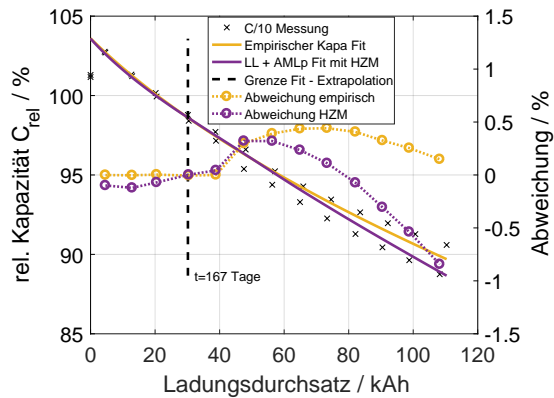


(b)

**Abbildung A31:** Validierung der Extrapolationsfähigkeit mit Daten aus der DVA von Profil 7.



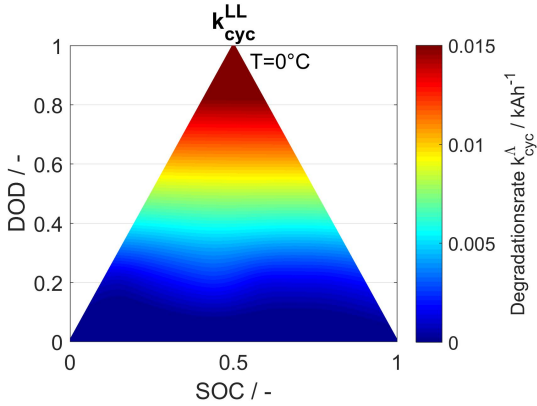
(a)



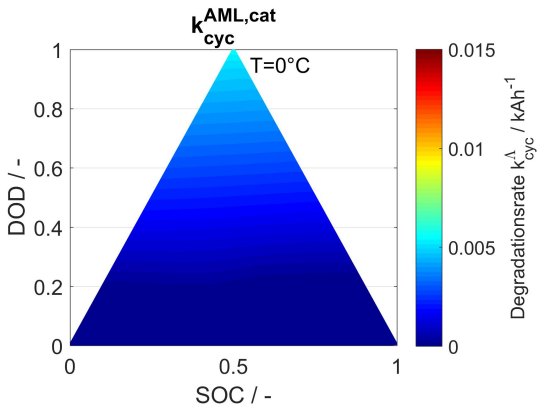
(b)

**Abbildung A32:** Validierung der Extrapolationsfähigkeit mit Daten aus der DVA von Profil 4.

## Lookup Tables zyklische Alterung

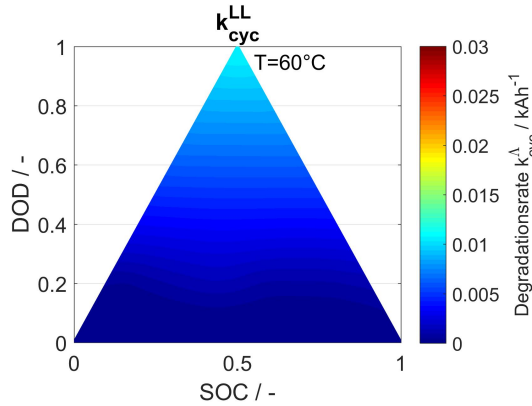
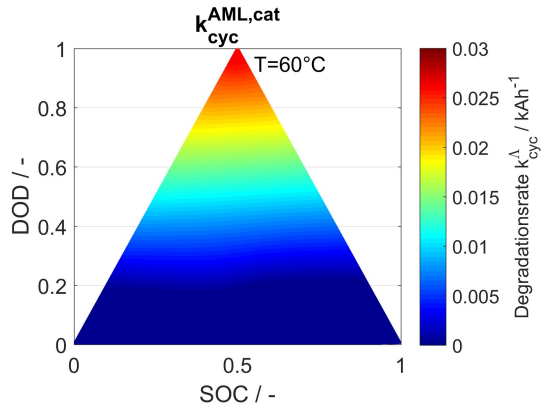


(a) Degradationsrate Lithiumverlust bei  $T = 0^{\circ}C$



(b) Degradationsrate Kathodenverlust bei  $T = 0^{\circ}C$

**Abbildung A33:** Grafische Darstellung der zyklischen Degradationsraten des Lithiumverlusts  $k_{cyc}^{LL}$  und des Kathodenaktivmaterialverlusts  $k_{cyc}^{AML,cat}$  in Abhängigkeit des DODs und des SOC.

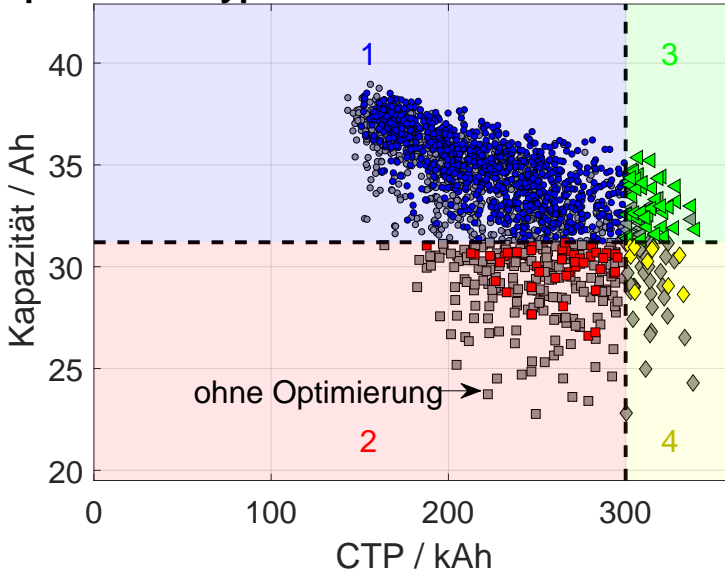
(a) Degradationsrate Lithiumverlust bei  $T = 60^{\circ}\text{C}$ (b) Degradationsrate Kathodenverlust bei  $T = 60^{\circ}\text{C}$ 

**Abbildung A34:** Grafische Darstellung der zyklischen Degradationsraten des Lithiumverlusts  $k_{cyc}^{LL}$  und des Kathodenaktivmaterialverlusts  $k_{cyc}^{AML,cat}$  in Abhängigkeit des DODs und des SOC.

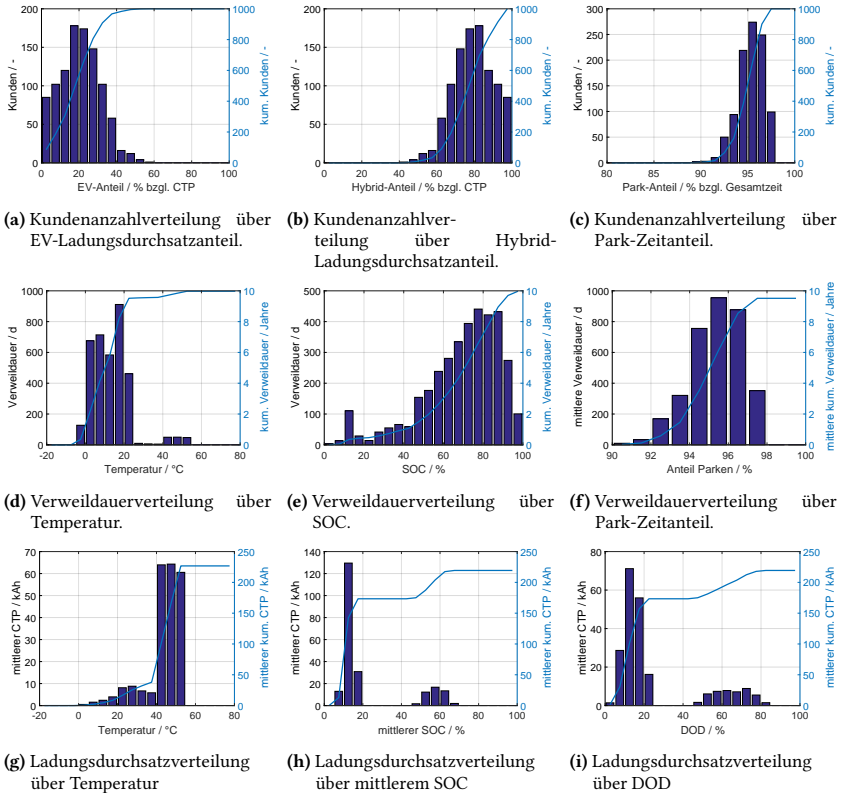
## Anhang A: Kapitel 5

### Optimierung des hypothetischen Feldes

#### Optimiertes hypothetisches Feld nach 10 Jahren



**Abbildung A35:** Momentaufnahme der simulierten Kapazitäten des optimierten Feldes nach 10 Jahreszyklen. Grau hinterlegt die ursprünglichen Ergebnisse der nicht-optimierten Betriebsstrategie. Rot: CTP nicht erreicht. Gelb: CTP erreicht, Kapazität unterschritten. Blau: Zeitkriterium erfüllt. Grün: CTP erreicht, Zeitkriterium erfüllt.



**Abbildung A36:** Übersicht der optimierten Belastungskollektive, welche im Rahmen der Monte-Carlo-Studie aus 1000 Belastungsprofilen zusammengesetzt wurden.





# Anhang B

## example\_1.m:

```
1 %% Beispiel 1
2 %Simulations-Objekt erstellen
3 ECHM=APE.APE_MAIN('cellName', 'Zelltyp_B');
4
5 %SOC-OCV-Kurve erstellen
6 SOC=[0:0.05:1];
7 U_OCV=ECHM.lion.param.SOCToVoltage(SOC);
8 plot_example_1;
```

## plot\_example\_1.m:

```
1 plot(SOC*100, U_OCV, 'Marker', 's', 'DisplayName', 'SOC-OCV-Kurve')
2 ;
3 legend('Location', 'NorthWest');
4 xlabel('SOC / %');
5 ylabel('U_0 / V');
6 title('Beispiel 1: SOC-OCV-Kurve')
7 plotting.savePlot(pwd, 'plot', 'example', '1', gcf, 'pdf');
```

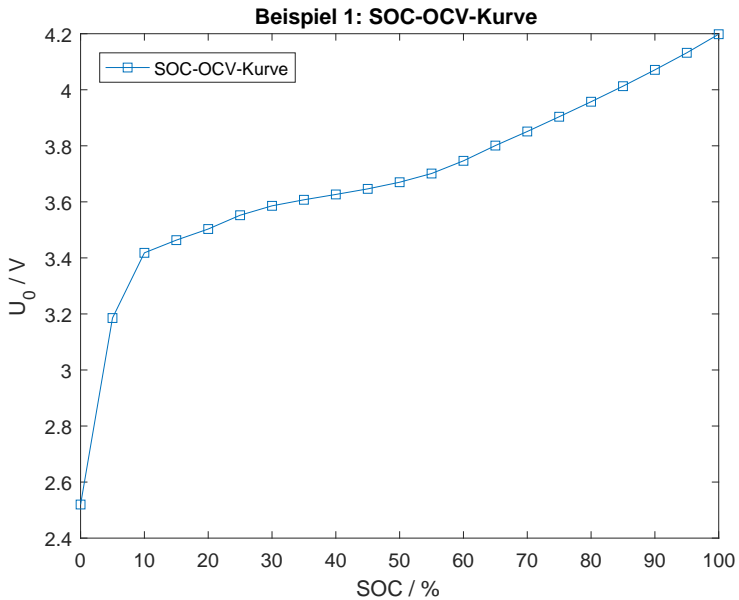


Abbildung B1: Erzeugter Plot aus dem Matlab-Code-Beispiel 1.

## example\_2.m:

```
1 %% Beispiel 2
2 T=298.15; % Temperatur in K
3 I_pulse=1; % Stromrate in 1/h
4 t_pulse=300; % Pulsdauer in s
5 dt=1; % Speicher-Zeitschritt=maximaler Zeitschritt in s
6 SOC=0.5; %Start-SOC zwischen 0 und 1
7
8 %simulation
9 results=ECHM.startProcedure('PulseShort', [], SOC, T, dt, I_pulse,
10 t_pulse);
11 %% Post-Processing
12 t=results.all.t_tot;
```

```

13 cs_surf_an=results.all.y_t(:, ECHM.lion.param.indices.cs_surf_n_tot
    );
14 cs_surf_cat=results.all.y_t(:, ECHM.lion.param.indices.
    cs_surf_p_tot);
15 xi_an=cs_surf_an/ECHM.lion.param.anode.cs_max;
16 xi_cat=cs_surf_cat/ECHM.lion.param.cathode.cs_max;
17
18 %Darstellung in Figure
19 plot_example_2

```

## plot\_example\_2.m:

```

1 %% Plotting
2 figure
3 cm_an=spring(ECHM.lion.param.anode.N);
4 cm_cat=winter(ECHM.lion.param.cathode.N);
5
6 %Anode
7 for i=1:ECHM.lion.param.anode.N
8     line(t, xi_an(:,i), 'Color', cm_an(i,:))
9 end
10 annotation(gcf, 'textarrow', [0.628 0.601], ...
11     [0.178 0.264], ...
12     'String', {'Oberflaechen-Lithiierungsgrad Anode'});
13
14 %Kathode
15 for i=1:ECHM.lion.param.cathode.N
16     line(t, xi_cat(:,i), 'Color', cm_cat(i,:))
17 end
18 annotation(gcf, 'textarrow', [0.460 0.457], ...
19     [0.795 0.688], ...
20     'String', {'Oberflaechen-Lithiierungsgrad Kathode'});
21
22 %Achsen
23 title('Beispiel 2: P2D-Simulation mit LIONSIMBA Framework')
24 grid on
25 box on
26 xlabel('t / s');
27 ylabel('\xi_{el} / -');
28 plotting.savePlot(pwd, 'plot', 'example', '2', gcf, 'pdf');

```

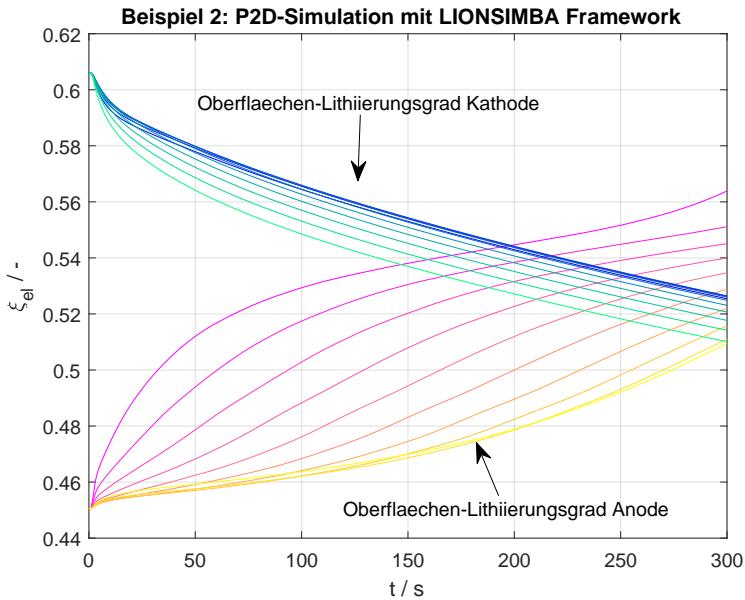


Abbildung B2: Erzeugter Plot aus dem Matlab-Code-Beispiel 2.

## PulseShort.m:

```

1 function [results] = PulseShort(obj, SOC, T, dt, I_pulse, t_pulse)
2     %% Startwerte
3     obj.lion.ic.T=T;
4     obj.lion.ic.soc=SOC;
5     obj.lion.param.TemperatureProfile=0;
6
7     %% Konstantstrom-Abschnitt mit C-Ratenvorgabe
8     crate=I_pulse;
9     t0=0;
10    t_max=t_pulse;
11    obj.lion.param.AppliedCurrent=2;
12    obj.lion.param.extraData.tSpan=[t0 dt 2*dt t_max]';
13    obj.lion.param.extraData.i_app=[0 0 crate crate]';
14    obj.lion.param.I=0;

```

```

15     obj.lion.param.integrationStep=dt;
16     lastState(1)=obj.startCC(0, 4.2, 2.5, [], t_max);
17
18     %% Postprocessing
19     results=struct;
20     for i=1:numel(lastState)
21         results.step(i)=lastState(i);
22     end
23     results.all=obj.mergeSteps(lastState);
24 end

```

### example\_3.m:

```

1  %% Ungealterte Zelle:
2  LL=0; % relativer Verlust zyklisierbares Lithium in [0, 1]
3  AML_cat=0; % relativer Verlust nutzbare Kathodenkapa in [0, 1]
4  AML_an=0; % relativer Verlust nutzbare Anodenkapa in [0, 1]
5  U_min=2.5; % Untere Vollzellenspannungsgrenze in V
6  U_max=4.2; % Obere Vollzellenspannungsgrenze in V
7
8  %Elektroden-Balancing
9  [xi_1, capa_1, SOC_1, U_OCV_1]=ECHM.lion.getFastBalancing(LL, ...
10 AML_an, AML_cat, U_min, U_max);
11
12 %% Gealterte Zelle:
13 LL=0.12; % relativer Verlust zyklisierbares Lithium in [0, 1]
14 AML_cat=0.20; % relativer Verlust nutzbare Kathodenkapa in [0, 1]
15 AML_an=0.04; % relativer Verlust nutzbare Anodenkapa in [0, 1]
16 U_min=2.5; % Untere Vollzellenspannungsgrenze in V
17 U_max=4.2; % Obere Vollzellenspannungsgrenze in V
18
19 %Elektroden-Balancing
20 [xi_2, capa_2, SOC_2, U_OCV_2]=ECHM.lion.getFastBalancing(LL, ...
21 AML_an, AML_cat, U_min, U_max);
22
23 plot_example_3

```

### plot\_example\_3.m:

```

1  close all
2  figure
3  line(SOC_1, U_OCV_1, 'Color', 'b', 'DisplayName', 'neuwertig');
4  line(SOC_2, U_OCV_2, 'Color', 'r', 'DisplayName', 'gealtert');

```

```

5
6 legend('Location', 'NorthWest');
7 xlabel('SOC / %');
8 ylabel('U0 / V');
9 box on
10 grid on
11 title('Beispiel 3: Degradation');
12 annotation(gcf, 'textarrow', [0.641 0.596], ...
13     [0.566 0.683], ...
14     'String', {'LL=12 %', 'AML_{cat}=20 %', 'AML_{an}=4 %'}, ...
15     'HorizontalAlignment', 'left');
16 plotting.savePlot(pwd, 'plot', 'example', '3', gcf, 'pdf');

```

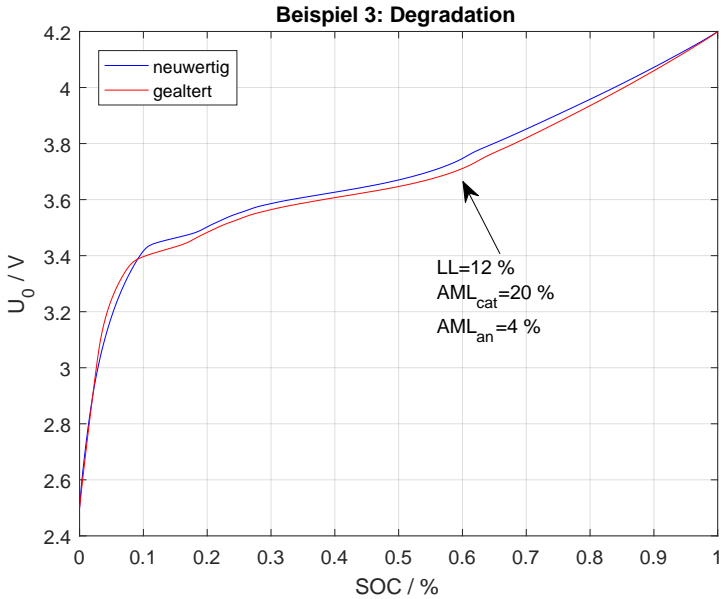


Abbildung B3: Erzeugter Plot aus dem Matlab-Code-Beispiel 3.

**example\_4.m:**

```

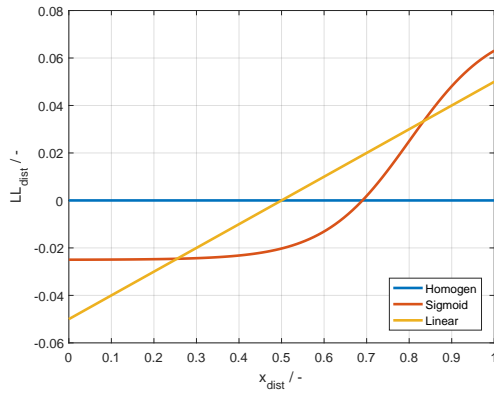
1 %% Beispiel 4
2 ECHM=APE.APE_MAIN('cellName', 'Zelltyp_B'); %Modellobjekt
3 INHOM=APE.INHOMOGENIC(); %Objekt fuer inhomogene Operationen
4 n=100; %Aufloesung der Verteilung
5 Umin=2.5; %Spannungsgrenze unten
6 Umax=4.2; %Spannungsgrenze oben
7 Uini=3.7; %Referenz-Spannung zur Berechnung der initialen GGW-
      Konzentrationen
8 Area_class=ones(n,1); %Flaechentanteile
9 x=linspace(0, 1, n)'; %dimensionslose Koordinate
10
11 %% homogen
12 sig=0.0;
13 LL1=linShape(x, sig);
14 AML_p=0*ones(size(x));
15 AML_n=0*ones(size(x));
16 [dUdQ1, Q1, U_OCV1, capa_BOL1, ddUddQ1, Qint1]=INHOM.getFastDVA2(
      Area_class, 0*AML_p, 0*AML_n, LL1, Umin, Umax, Uini, ECHM);
17 %% S-Shape
18 sig=0.1;
19 theta=5;
20 omega=0.8;
21 yoff=sig*0.25;
22 capa_norm=capa_BOL1;
23 LL2=sShape(x, sig, theta, omega, yoff);
24 [dUdQ2, Q2, U_OCV2, capa_BOL2, ddUddQ2, Qint2]=INHOM.getFastDVA2(
      Area_class, 0*AML_p, 0*AML_n, LL2, Umin, Umax, Uini, ECHM);
25 %% linear
26 sig=0.1;
27 LL3=linShape(x, sig);
28 [dUdQ3, Q3, U_OCV3, capa_BOL3, ddUddQ3, Qint3]=INHOM.getFastDVA2(
      Area_class, 0*AML_p, 0*AML_n, LL3, Umin, Umax, Uini, ECHM);
29
30 plot_example_4
31
32 %% Formfunktionen
33 function y=linShape(x, sig)
34 y=sig*(x-0.5);
35 end
36
37 function y=sShape(x, sig, theta, omega, yoff)
38 y=sig*0.5*(tanh((x-omega).*theta))+yoff;
39 end

```

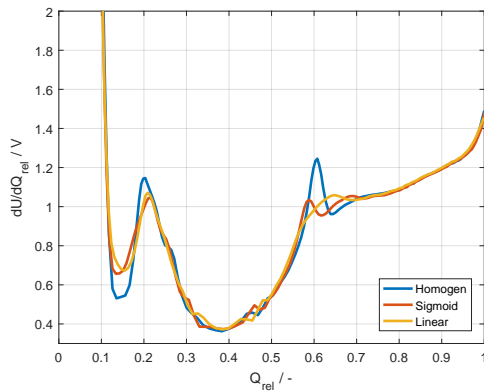
## plot\_example\_4.m:

```
1 %% Plotting Beispiel 4
2 %Verteilungen
3 figure
4 cm=lines(10);
5 line(x, LL1, 'Color', cm(1,:), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', '
    Homogen');
6 line(x, LL2, 'Color', cm(2,:), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', '
    Sigmoid');
7 line(x, LL3, 'Color', cm(3,:), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', '
    Linear');
8 xlabel('x_{dist} / -');
9 ylabel('LL_{dist} / -');
10 grid on
11 box on
12 legend('Location', 'SouthEast');
13 plotting.savePlot(pwd, 'plot', 'example', '41',(gcf, 'pdf');
14
15 %DVA-Kurven
16 figure
17 cm=lines(10);
18 line(Q1, dUdQ1, 'Color', cm(1,:), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', '
    Homogen');
19 line(Q2*capa_BOL2/capa_norm, dUdQ2*capa_norm/capa_BOL2, 'Color', cm
    (2,:), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 'Sigmoid');
20 line(Q3*capa_BOL3/capa_norm, dUdQ3*capa_norm/capa_BOL3, 'Color', cm
    (3,:), 'LineWidth', 2, 'DisplayName', 'Linear');
21 ylim([0.3 2]);
22 xlim([0 1]);
23 xlabel('Q_{rel} / -');
24 ylabel('dU/dQ_{rel} / V');
25 legend show
26 legend('Location', 'SouthEast');
27 grid on
28 box on
29 plotting.savePlot(pwd, 'plot', 'example', '42',(gcf, 'pdf');
```





(a) Verteilungsfunktion



(b) Resultierende DVA-Kurven

Abbildung B4: Erzeugte Plots aus dem Matlab-Code-Beispiel 4.

## example\_5.m:

```
1 %% Beispiel 5
```

```
2 %Simulation Uberhang
3 ECHM=APE.APE_MAIN('cellName', 'Zelltyp_B');
4 SOC_ref=0.7;
5 SOC_oh_ini=0.7;
6
7 bndCondMode=1; %SOC as Boundary
8 t_sim= [0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7];
9 SOC_sim=[0.7, 0.05, 0.05, 1, 0.7, 0.7, 0.7];
10 Q_As=zeros(size(t_sim));
11 dQdt=zeros(size(t_sim));
12 I=zeros(size(t_sim));
13 SOC=SOC_sim;
14 DOD=zeros(size(t_sim));
15 T_Cell=30*ones(size(t_sim));
16
17 %solver settings
18 ECHM.fastAging.smoothing=false;
19 ECHM.fastAging.maxSolution=1e3;
20 ECHM.fastAging.relTol=1e-3;
21 ECHM.fastAging.absTol=1e-8;
22
23 %simulation
24 aging1=ECHM.fastAging.solveDiffAging(t_sim, Q_As, dQdt, I, SOC_ref,
    SOC_oh_ini, SOC, DOD, T_Cell, ...
25 ECHM, [], bndCondMode);
26
27 plot_example_5
```

## plot\_example\_5.m:

```
1 %% Plotting
2 %% plot meas
3 close all
4 figure
5 cm=lines(2);
6 yyaxis left
7 xlabel('Zeit / d');
8 ylabel('Normierte intr. Kapazitaet des Aktivbereichs / %');
9 grid on;
10 box on;
11 line(aging1.t, aging1.capa_int./aging1.capa_int(1)*100,...
12 'LineStyle', '-', 'LineWidth', 2,...
13 'DisplayName', 'Zelltyp B',...
14 'Color', cm(1,:),...
15 'DisplayName', 'Intr. Kapazitaet');
16
17 yyaxis right
18 ah=gca;
```

```

19 ah.YColor=cm(2,:);
20 line(t_sim, SOC_sim*100,...
21     'LineStyle','-', 'LineWidth', 2,...
22     'DisplayName','Zelltyp B',...
23     'Color','n', 'Marker','s',...
24     'MarkerEdgeColor', cm(2,:),...
25     'DisplayName','SOC, Input');
26
27 line(aging1.t, aging1.SOC_act*100,...
28     'LineStyle','-', 'LineWidth', 2,...
29     'DisplayName','Zelltyp B',...
30     'Color', cm(2,:),...
31     'DisplayName','SOC, Output');
32
33 ylabel('SOC des Aktivbereichs / %');
34 legend('Location','NorthEast');
35 title('Reversible Kapazitaet bei Umlagerung');
36 plotting.savePlot(pwd, 'plot', 'example', '5', gcf, 'pdf');

```

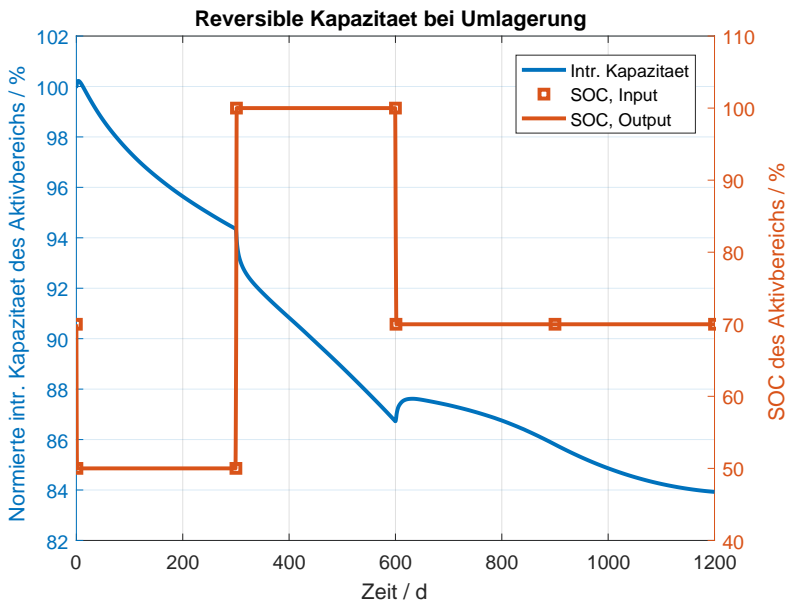


Abbildung B5: Erzeugter Plot aus dem Matlab-Code-Beispiel 5.

**example\_6.m:**

```
1 %% Beispiel 6
2 %Simulation von zyklischen, kalendarischen und reversiblen Effekten
3 ECHM=APE.APE_MAIN('cellName', 'Zelltyp_B');
4 SOC_ref=0.7;
5 SOC_oh_ini=0.7;
6 capa_nom=39;
7
8 bndCondMode=1; %SOC as Boundary
9 t_sim= [0, 1, 300, 301, 600, 601, 900, 1200];
10 SOC_sim=[0.7, 0.5, 0.5, 1, 1, 0.7, 0.7, 0.7];
11 Q_As= [0, 1, 300, 300, 300, 300, 900, 1000]*
        capa_nom*3600*2;
12 DOD= [0, 1, 1, 0, 0, 0.5, 0.5, 0.5];
13 T_Cell= [15, 15, 20, 30, 40, 25, 25, 15];
14
15 dQdt=[0, diff(Q_As)./diff(t_sim)];
16 integrationCorrector=Q_As(end)/trapz(t_sim, dQdt);
17 dQdt=dQdt*corrector;
18 I=zeros(size(t_sim));
19 SOC=SOC_sim;
20
21 %solver settings
22 ECHM.fastAging.smoothing=false;
23 ECHM.fastAging.maxSolution=1e3;
24 ECHM.fastAging.relTol=1e-3;
25 ECHM.fastAging.absTol=1e-8;
26
27 %simulation
28 aging1=ECHM.fastAging.solveDiffAging(t_sim, Q_As, dQdt, I, SOC_ref,
        SOC_oh_ini, SOC, DOD, T_Cell, ...
29     ECHM, [], bndCondMode);
30
31 plot_example_6
```

**plot\_example\_6.m:**

```
1 %% Plotting
2 %% plot meas
3 close all
4 figure
5 cm=lines(2);
6 yyaxis left
7 xlabel('Zeit / d');
```

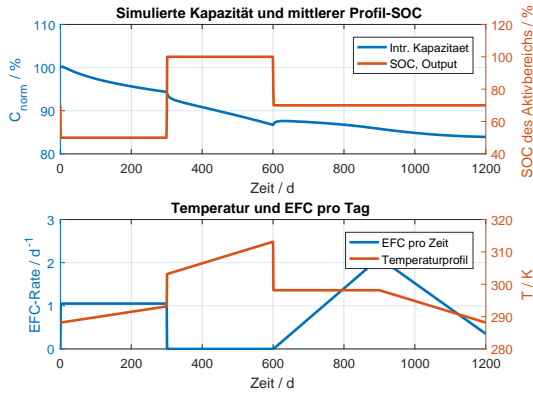
```

8  ylabel('Normierte intr. Kapazitaet des Aktivbereichs / %');
9  grid on;
10 box on;
11
12 % Kapazitaet und mittlerer SOC
13 subplot(2,1,1)
14 yyaxis left
15 line(aging1.t, aging1.capa_int./aging1.capa_int(1)*100,...
16      'LineStyle','-', 'LineWidth', 2,...
17      'DisplayName', 'Zelltyp B',...
18      'Color', cm(1,:) ,...
19      'DisplayName', 'Intr. Kapazitaet');
20 xlabel('Zeit / d');
21 ylabel('C_{norm} / %');
22
23 yyaxis right
24 line(aging1.t, aging1.SOC_act*100,...
25      'LineStyle','-', 'LineWidth', 2,...
26      'DisplayName', 'Zelltyp B',...
27      'Color', cm(2,:) ,...
28      'DisplayName', 'SOC, Output');
29 box on;
30 grid on;
31 ylabel('SOC des Aktivbereichs / %');
32 legend('Location', 'NorthEast');
33 title('Simulierte Kapazitaet und mittlerer Profil-SOC');
34
35 plotting.savePlot(pwd, 'plot', 'example', '61',(gcf, 'pdf');
36
37 % EFC-Rate und Temperatur
38 subplot(2,1,2)
39 yyaxis left
40 line(t_sim, dQdt./(capa_nom*3600*2) ,...
41      'LineStyle','-', 'LineWidth', 2,...
42      'DisplayName', 'Zelltyp B',...
43      'Color', cm(1,:) ,...
44      'DisplayName', 'EFC pro Zeit');
45 ylabel('EFC-Rate / d^{-1}');
46 box on;
47 grid on;
48
49 yyaxis right
50 ah=gca;
51 ah.YColor=cm(2,:);
52 line(t_sim, T_Cell+273.15,...
53      'LineStyle','-', 'LineWidth', 2,...
54      'DisplayName', 'Zelltyp B',...
55      'Color', cm(2,:) ,...
56      'DisplayName', 'Temperaturprofil');
57 xlabel('Zeit / d');
58 ylabel('T / K');
59 legend('Location', 'NorthEast');

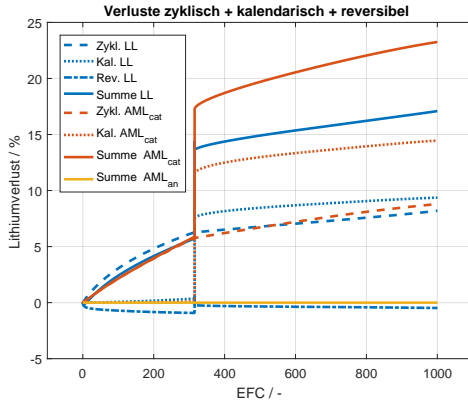
```

```
60 title('Temperatur und EFC pro Tag');
61 plotting.savePlot(pwd, 'plot', 'example', '61',(gcf, 'pdf');
62
63
64 %% plot meas
65 close all
66 figure
67 cm=lines(3);
68 xlabel('EFC / -');
69 ylabel('Lithiumverlust / %');
70 grid on;
71 box on;
72 EFC=aging1.Q/capa_nom/2;
73 line(EFC, aging1.LL_cyc_HT*100,...
74 'LineStyle', '--', 'LineWidth', 2,...
75 'DisplayName', 'Zelltyp B',...
76 'Color', cm(1,:),...
77 'DisplayName', 'Zykl. LL');
78
79 line(EFC, aging1.LL_cal*100,...
80 'LineStyle', ':', 'LineWidth', 2,...
81 'DisplayName', 'Zelltyp B',...
82 'Color', cm(1,:),...
83 'DisplayName', 'Kal. LL');
84
85 line(EFC, aging1.LL_rev*100,...
86 'LineStyle', '-', 'LineWidth', 2,...
87 'DisplayName', 'Zelltyp B',...
88 'Color', cm(1,:),...
89 'DisplayName', 'Rev. LL');
90
91 line(EFC, aging1.LL_eff*100,...
92 'LineStyle', '-.', 'LineWidth', 2,...
93 'DisplayName', 'Zelltyp B',...
94 'Color', cm(1,:),...
95 'DisplayName', 'Summe LL');
96
97 line(EFC, aging1.AMLp_cyc_HT*100,...
98 'LineStyle', '--', 'LineWidth', 2,...
99 'DisplayName', 'Zelltyp B',...
100 'Color', cm(2,:),...
101 'DisplayName', 'Zykl. AML_{cat}');
102
103 line(EFC, aging1.AMLp_cal*100,...
104 'LineStyle', ':', 'LineWidth', 2,...
105 'DisplayName', 'Zelltyp B',...
106 'Color', cm(2,:),...
107 'DisplayName', 'Kal. AML_{cat}');
108
109 line(EFC, aging1.AMLp*100,...
110 'LineStyle', '-', 'LineWidth', 2,...
111 'DisplayName', 'Zelltyp B',...
```

```
112     'Color', cm(2,:), ...
113     'DisplayName', 'Summe AML_{cat}');
114
115 line(EFC, aging1.AMLn*100, ...
116     'LineStyle', '-', 'LineWidth', 2, ...
117     'DisplayName', 'Zelltyp B', ...
118     'Color', cm(3,:), ...
119     'DisplayName', 'Summe AML_{an}');
120
121 xlim([-100, 1100]);
122 ylim([-5 25]);
123 box on;
124 grid on;
125 legend('Location', 'NorthWest');
126 title('Verluste zyklisch + kalendarisch + reversibel');
127 plotting.savePlot(pwd, 'plot', 'example', '62',(gcf, 'pdf');
```



(a) Simulierte Kapazität während unterschiedlicher Phasen mit variablem SOC, variabler Temperatur und Ladungsdurchsätze.



(b) Lithiumverluste aufgetrennt nach zyklischen, kalendarischen und reversiblen Anteilen sowie Verluste der Elektrodenkapazitäten.

Abbildung B6: Erzeugte Plots aus dem Matlab-Code-Beispiel 6.





Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-1139-7



9 783731 511397 >

## MODELLIERUNG VON LITHIUM-IONEN-BATTERIEN ZUR LEBENSDAUERPRÄDIKTION UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DES ANODENÜBERHANGEFFEKTS

*Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Modellierung von relevanten Degradationsmechanismen in konventionellen Zellsystemen mit Graphitanoden und Nickel-Mangan-Cobaltoxid-Kathoden. Diese bilden den aktuellen Stand der Technik ab und entwickelte Methoden lassen sich auf funktional verwandte Zelltechnologie übertragen.*

*Potentiale vor allem bezüglich der Parametrierung physikalisch-chemischer Modelle sowie digitaler Simulationsstudien zur Optimierung der Lebensdauer werden aufgezeigt und effizient genutzt. Es werden überwiegend modellbasierte und nicht-invasive Analysemethoden entwickelt und angewandt. Als Datenbasis dienen sowohl kalendarische Alterungsmessdaten als auch Daten einer zyklischen Degradationsuntersuchung.*