

Degradation graphitbasierter Anoden in Lithium-Ionen Batteriezellen für automobiler Anwendungen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Daniel Burow

aus Berlin

2016

Angefertigt vom 01.05.2013 bis 11.03.2016

Verteidigt am 17.08.2016

1. Gutachterin: Prof. Dr. Ing. Christina Roth
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Dirk-Uwe Sauer

DISCLAIMER

Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG.

DANKSAGUNG

Diese Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit in der Werkstofftechnik der Volkswagen AG. Für die Möglichkeit, meine wissenschaftlichen Fragestellungen in einem anwendungsnahen Kontext zu entwickeln und zu bearbeiten, bedanke ich mich insbesondere bei Dr. Frank Röper. Für die fachliche Betreuung und Unterstützung gilt mein besonderer Dank Klaus Schorb.

Bei Prof. Christina Roth bedanke ich mich für die universitätsseitige Betreuung meiner Arbeit. Der stets enge fachliche Kontakt, zahlreiche Anregungen und guter Rat haben zum Gelingen der Arbeit entscheidend beigetragen. Weiter danke ich Prof. Dirk-Uwe Sauer für die Bereitschaft, als Zweitgutachter zu wirken, sowie für gewinnbringende Diskussionen bereits während der Anfertigung der Arbeit.

Bei der Methodenentwicklung hat mich insbesondere Dr. Michael Fricke mit viel Einsatz unterstützt und mit seinen Ideen motiviert. Dafür gilt ihm mein Dank. Darüber hinaus danke ich allen weiteren Mitarbeitern der Werkstofftechnik, die mich bei der Realisierung meiner experimentellen Ideen unterstützt haben.

Da die beste Methode wertlos ist, ohne eine aussagekräftige Probe, danke ich den Mitarbeitern des Test-Centers Hochvolt und der Volkswagen Varta Microbattery für die Durchführung von Alterungstests und die Bereitstellung von Batteriezellen und Materialien.

Für die stets enge Zusammenarbeit und einen intensiven fachlichen Austausch danke ich nicht zuletzt der Konzernforschung, insbesondere den Unterabteilungen von Dr. Rainer Füssler und Dr. Rouven Scheffler.

Non cum aliis, sed tecum ipse certa.

(Suche nicht andere, sondern dich selbst zu übertreffen.)

Marcus Tullius Cicero

KURZZUSAMMENFASSUNG

Graphit ist das meistverwendete Anodenmaterial in aktuellen Lithium-Ionen Batterien. Die Alterung graphitbasierter Anoden verläuft nach verschiedenen Mechanismen und gilt als lebensdauerlimitierend für die Gesamtbatterie. In der automobilen Anwendung stellt die Verwendung großformatiger Zelltypen in Verbindung mit einem weiten Fenster von Betriebsbedingungen besondere Anforderungen an Lithium-Ionen Zellen. Hiermit einhergehende Alterungsphänomene werden in dieser Arbeit mit besonderem Schwerpunkt auf Mechanismen der Lithiumplattierung charakterisiert. Ziel ist es, Alterungsbilder im Rahmen einer für die industrielle Schadensanalytik praktikablen *post-mortem* Analytik auf ihre ursächlichen Mechanismen zurückzuführen.

Der Vergleich geladener und ungeladener Anoden ermöglicht es zum einen, die Reversibilität und die Morphologie von metallischen Lithiumablagerungen zu charakterisieren. Dies erfolgt in einer kombinierten Auswertung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und röntgenspektroskopischen Mappingmessungen an Elektrodenquerschnitten. Zum anderen werden die lokal interkalierten Lithiummengen gemessen für eine semiquantitative Charakterisierung von nutzbarem und immobilisiertem Lithium verwendet. Hierfür wird ein Verfahren zur röntgenographischen Ladezustandsbestimmung entwickelt und validiert. Es basiert auf einer Phasenanalyse der Lithiuminterkalationsphasen des Graphits und ermöglicht es, den Lithiumanteil der Anode orts aufgelöst zu bestimmen. Die Methoden werden auf verschiedene gealterte Zelltypen angewendet.

Bei tiefen Temperaturen und hohen Strömen zyklisierte prismatische Zellen zeigen irreversible Lithiumplattierung als primäres Alterungsphänomen. Lithiummetall bildet Deckschichten auf der Anodenoberfläche, die oberflächlich kompakt, im Querschnitt aber porös und dendritisch sind. Sie gehen mit einem herabgesetzten Interkalationsgrad im darunterliegenden Aktivmaterial einher. Puls-ladeprofile führen dabei im Vergleich zur Konstantstromladung zu einer massiveren, jedoch stärker reversiblen Lithiumabscheidung.

Die Verteilung des abgeschiedenen wie auch des interkalierten Lithiums über die Anode ist inhomogen, wobei das Verteilungsmuster von Konstruktionsmerkmalen der Zelle abhängt und zu einer Hypothese bzgl. ihres Ursprungs führt. Überwiegen thermische Einflüsse das inhomogene Verhalten, so findet die Alterung bevorzugt nahe den Stromableitern am Anodenrand statt. Überwiegen dagegen mechanische Einflüsse durch inhomogene Verspannkraften im Elektrodenwickel, so altern die Bereiche in den Wickelradien bevorzugt.

Zellen mit kapazitiv unterdimensionierter Anode zeigen bereits zu Beginn der Zyklisierung flächig abgeschiedene Lithiummetallschichten auf der Anodenoberfläche. Das durch Interkalation ausgenutzte Ladezustandsfenster sinkt mit wachsender Unterdimensionierung, während der Interkalationsgrad der geladenen Anode zunimmt. Dies kann zur Unterscheidung von Alterungsursachen herangezogen werden: Während bei niedrigen Temperaturen oder hohen Strömen die Lithiumplattierung als Konkurrenzreaktion zur Interkalation abläuft, findet die Lithiumplattierung auf unterdimensionierten Anoden auf einer bereits vollgeladenen Anode statt.

Die Anode einer im Fahrzeugtest mit hohem Anteil Schnellladung gealterten Batterie weist periodische Muster punktförmiger Lithiumabscheidung und Ladezustandserniedrigung auf. Dies wird auf Stromdichteinhomogenitäten zurückgeführt, deren Ursprung in Folgeuntersuchungen zu klären ist.

Graphite is the most common anode material in state-of-the-art lithium ion batteries. The degradation of graphite anodes follows different mechanisms and is regarded as determining the battery life span. For automotive application large cell types are used with a wide range of aging parameters placing specific demands on lithium ion cells. Related anode aging phenomena with a special emphasis on lithium plating are discussed in this work. The main purpose is to refer aging phenomena to aging causes by providing post-mortem analysis methods suitable for industrial application.

By comparing charged and discharged anodes, the reversibility and morphology of metallic lithium depositions are characterized. This is done by a combined analysis of electron microscopic images and electron microanalysis on anode cross sections. Furthermore, the locally intercalated lithium is measured in order to give a semi-quantitative characterization of utilizable and immobilized lithium. For this purpose a method for X-ray based state-of-charge detection is developed and validated. It is based on a phase analysis of lithium-graphite intercalation compounds leading to a spatially resolved detection of the lithium intercalation level. Both methods are applied to cell types of different aging histories.

Prismatic cells cycled at low temperatures and high currents show irreversible lithium plating as the primary aging phenomenon. Lithium metal forms surface layers in the anode, which are compact from the surface while they are porous and dendritic in the cross section. They go along with a decreased intercalation level in the subjacent active material. Compared to constant current charging, pulse charging leads to more massive but at the same time more reversible lithium plating.

The plated as well as intercalated lithium is distributed in inhomogeneously on the anode depending on the cell design. This leads to a hypothesis on what the distribution patterns result from. If thermal effects have the strongest influence, aging is mainly located close to the current collectors in the outer region of the anode. If on the other hand mechanic effects like inhomogeneous stack pressure are dominating, the radial regions of the electrode jelly-roll show increased aging.

Cells with undersized anode capacities show extensive lithium metal depositions already at the beginning of cycling. The utilized state-of-charge window decreases with increasing undersizing- At the same time the intercalation level of the fully charged anode increases. This effect can be used in order to determine aging root causes. While at low temperatures and high currents lithium plating is competing with the intercalation reaction, it occurs in addition to the intercalation for undersized anodes

Anodes from a practical car test with high amount of fast charging shows a periodic pattern of point-like lithium plating and state-of-charge decrease. This seems to be related to current density fluctuations. Its root cause should be subject to further investigation.

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|---|------|
| Disclaimer | II |
| Danksagung | III |
| Kurzzusammenfassung | V |
| INHALTSVERZEICHNIS | VIII |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Motivation..... | 1 |
| 1.2 Zielsetzung..... | 2 |
| 2 Grundlagen | 4 |
| 2.1 Lithium-Ionen Batterien | 4 |
| 2.1.1 Grundlagen der Energiespeicherung in galvanischen Zellen | 4 |
| 2.1.2 Zellchemie..... | 4 |
| 2.1.3 Technische Aspekte..... | 5 |
| 2.1.4 Physikalische und technische Kennwerte von Batterien | 6 |
| 2.2 Grundlagen graphitbasierter Anoden..... | 7 |
| 2.2.1 Graphit als Elektrodenmaterial | 7 |
| 2.2.2 Zellbalancierung..... | 8 |
| 2.2.3 Struktur und Thermodynamik von Graphitinterkalationsverbindungen..... | 9 |
| 2.2.4 Kinetik von Graphitelektroden und Lithiumplattierung..... | 11 |
| 2.3 Alterungsmechanismen..... | 15 |
| 2.3.1 Alterung der Vollzelle | 15 |
| 2.3.2 Alterungsmechanismen graphitbasierter Anoden | 16 |
| 2.3.3 Inhomogenitäten im Betrieb von Lithium-Ionen-Zellen..... | 18 |
| 3 Experimenteller Teil..... | 20 |
| 3.1 Verwendete Zelltypen..... | 20 |
| 3.2 Elektrische Alterungs- und Charakterisierungstests | 23 |
| 3.2.1 Alterungsprofile für prismatische Zellen..... | 23 |
| 3.2.2 Konditionierung von Pouchzellen | 24 |
| 3.2.3 Auswerteverfahren der differentiellen Spannung..... | 25 |
| 3.2.4 Zelltestübersicht | 25 |
| 3.3 Präparationsmethoden | 26 |
| 3.3.1 Zellöffnung | 26 |
| 3.3.2 Ionenstrahlschneiden von Elektrodenquerschnitten | 26 |
| 3.4 Analysemethoden | 27 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.4.1 | Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse | 27 |
| 3.4.2 | Lichtmikroskopie | 28 |
| 3.4.3 | Röntgendiffraktometrie | 28 |
| 3.4.4 | Halbzellmessung | 29 |
| 4 | Ergebnisse..... | 31 |
| 4.1 | Röntgenographische Ladezustandsbestimmung | 31 |
| 4.1.1 | Vorüberlegungen zur Umsetzbarkeit der Methode..... | 31 |
| 4.1.2 | Definition der Messparameter für Punkt- und Mappingmessungen..... | 34 |
| 4.1.3 | Entwicklung eines Fitverfahrens zur Ableitung des Ladezustands | 36 |
| 4.1.4 | Fehlerbetrachtung | 40 |
| 4.1.5 | Validierung der Methode..... | 41 |
| 4.2 | Inhomogene Alterungsbilder nach Tieftemperaturalterung..... | 45 |
| 4.2.1 | Testparameterwahl und elektrische Charakterisierung | 45 |
| 4.2.2 | Zyklisierung mit 2C Laden / 2C Entladen bei -10°C | 46 |
| 4.2.3 | Zyklisierung mit 3C Laden / 2C Entladen bei -10°C | 52 |
| 4.2.4 | Zyklisierung mit 8C-Ladestrompulsen bei -10°C | 58 |
| 4.2.5 | Diskussion inhomogener Effekte..... | 63 |
| 4.3 | Alterung durch Unterdimensionierung der Anode | 65 |
| 4.3.1 | Zellassemblierung und -zyklisierung | 65 |
| 4.3.2 | Zellöffnung..... | 68 |
| 4.3.3 | Quantifizierung des immobilisierten Lithiums | 71 |
| 4.3.4 | Charakterisierung der Lithiumplattierung | 74 |
| 4.3.5 | Charakteristika der Alterung durch Anodenunterdimensionierung..... | 76 |
| 4.4 | Vergleichende Betrachtung von Lithium-Plattierungstests | 77 |
| 4.4.1 | Elektrische Charakterisierung | 77 |
| 4.4.2 | Zellöffnung und Charakterisierung der Ladezustandsverteilungen..... | 83 |
| 4.4.3 | Charakterisierung der Lithiumplattierung | 94 |
| 4.4.4 | Quantifizierung der reversiblen Lithiumplattierung | 99 |
| 4.4.5 | Zusammenfassende Bewertung der Testparameter | 102 |
| 4.5 | Alterung unter Realbedingungen | 104 |
| 4.5.1 | Von der Alterungscharakterisierung zur Schadensanalyse | 104 |
| 4.5.2 | Post-mortem Analyse | 108 |
| 4.5.3 | Schlussfolgerungen | 115 |
| 5 | Zusammenfassung und Ausblick | I |
| | Literaturverzeichnis..... | IV |
| A1. | Abkürzungen..... | X |

1 EINLEITUNG

1.1 Motivation

Die Elektrifizierung des Antriebs gilt als Megatrend in der Automobilindustrie. Vor dem Hintergrund eines gestiegenen Umweltbewusstseins und einer in allen bedeutenden Automobilmärkten immer strenger werdenden CO₂-Gesetzgebung kommt dem emissionsfreien Fahren eine besondere Bedeutung zu. Die meisten Automobilhersteller setzen dabei auf batterieelektrische Fahrzeuge und Hybride, in denen der batterieelektrische Antrieb einen Verbrennungsmotor ersetzt bzw. unterstützt. Der Weiterentwicklung der Batterietechnologie wird daher eine entscheidende Bedeutung bei der Verbreitung der Elektromobilität beigemessen.^[1]

Auf Grund ihrer im Vergleich mit anderen Batterietypen hohen Energiedichte und Lebensdauer sind Lithium-Ionen Batterien nach derzeitigem Stand der Technik die Speichertechnologie der Wahl für batterieelektrische Fahrzeuge. In den vergangenen Jahren konnte die Leistungsfähigkeit dieser Technologie bei sinkenden Kosten stetig gesteigert werden.^[2] Die erste Generation Lithium-Ionen Batterien für die automobilen Anwendung befindet sich zwar bereits in der praktischen Anwendung. Die Erfüllung von Lebensdaueranforderungen, die mehr als zehn Jahre betragen, kann jedoch bislang nur anhand beschleunigter Labortests abgeschätzt werden.^[3]

Alle heute in der Fahrzeuganwendung befindlichen Lithium-Ionen Batterien enthalten graphitbasierte Anoden. Sie ermöglichen durch ein Potential nahe dem metallischen Lithiums eine hohen Leistungs- und Energiedichte bei gleichzeitig hoher Zyklenlebensdauer der Zelle. Durch die Potentiallage ist die Graphitanode jedoch auch der bevorzugte Ort der Batteriealterung. Im Zuge zyklischer wie kalendarischer Alterung kann die Anode eine Vielzahl von Alterungsmechanismen zeigen, welche die Lebensdauer der gesamten Batteriezelle limitieren. Die Alterungsrate hängt dabei in komplexer Weise von den anwendungsrelevanten Kennwerten Betriebstemperatur, Strombelastung und Entladetiefe ab.^{[4] [5][6]} Hinzu kommen mögliche herstellungsbedingte Effekte und Fehler, welche die Alterung beschleunigen können.

Die Auslegung der für das Fahrzeug relevanten Parameter wie Reichweite, Ladedauer oder abrufbare Leistung stellt immer einen Kompromiss aus Leistungsfähigkeit und Lebensdauer dar.

Ein genaueres Verständnis der Mechanismen, die dem irreversiblen Kapazitätsverlust der Batterie zu Grunde liegen, ermöglicht daher sowohl eine Erhöhung der Lebensdauer, als auch eine verbesserte Leistungsfähigkeit künftiger Batterietechnologie.

Durch die Komplexität ihrer Alterung stellt der Einsatz von Lithium-Ionen Batterien im Fahrzeug zudem neue Herausforderungen an die Schadensanalytik im Rahmen der Qualitätssicherung. In der Materialwissenschaft wird die Schadensanalyse als „Prozess, der durchgeführt wird, um die Ursache oder Einflussfaktoren zu bestimmen, die zu einem ungewollten Verlust der Funktionalität führt“ definiert.^[7] Der irreversible Kapazitätsverlust stellt, wenn er zu einer Reichweiteneinschränkung des Fahrzeugs führt, einen Schadensfall im Sinne dieser Definition dar.

Während die literaturbekannten Abhandlungen zur Batteriealterung im Allgemeinen und zur Anodenalterung im Speziellen in der Regel von definierten Alterungsbedingungen ausgehen und durch *in-situ*- und *ex-situ*-Analysen Alterungsbilder charakterisieren, erfordert die Schadensanalytik den umgekehrten Weg. Ausgehend von einem Alterungsbild gilt es auf die dafür ursächlichen Betriebs- oder Materialparameter zu schließen. Im Bereich der Anodenalterung ein hierfür geeignetes Methodenspektrum aufzuzeigen und auf verschiedene Alterungshistorien anzuwenden, ist Gegenstand dieser Arbeit.

1.2 Zielsetzung

Ausgangssituation

Die Lebensdauer von Lithium-Ionen Zellen für automobiler Anwendungen wird in beschleunigten Alterungstests in erster Linie anhand elektrischer Kenngrößen wie Kapazität oder Innenwiderstand bewertet. Diese Kenngrößen lassen jedoch nur bedingt Rückschlüsse auf Alterungsmechanismen zu. Mechanistische Untersuchungen an gealterten Elektrodenmaterialien haben dagegen zumeist kleinformatige Zellen im Labormaßstab zum Gegenstand und nutzen häufig ein Methodenspektrum, das in einer industriellen Serienanalytik an großformatigen Zellen nicht praktikabel ist.

Es besteht daher Bedarf für einen *post-mortem*-Analyseprozess, der den besonderen Aspekten der Probenbeschaffenheit und Methodenverfügbarkeit im automobilen Umfeld Rechnung trägt und gleichzeitig Rückschlüsse von Alterungsbildern auf die zu Grunde liegenden Alterungsmechanismen ermöglicht.

Vorgehen

Im ersten Schritt wird ein Analyseprozess etabliert, der eine Öffnung und Post-Mortem-Analyse von Batteriezellen unter Ausschluss von Luftkontakt ermöglicht und so jede nachträgliche Degradation der Proben ausschließt. Als die beiden zentralen Analysemethoden werden einerseits die Elektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse und andererseits die Röntgendiffraktometrie definiert.

Auf Basis letzterer Methode wird in Unterkapitel 4.1 ein Verfahren zur ortsaufgelösten Ladezustandsbestimmung entwickelt und validiert. Es dient der ortsabhängigen Charakterisierung des Kapazitätsverlusts, der elektrisch gemessen nur als Kennzahl der Gesamtzelle zugänglich wäre.

Das Spektrum der zu untersuchenden Alterungsphänomene wird zunächst eingegrenzt. Auf Basis der Kriterien (a) Verfügbarkeit gealterter Zellen, (b) Eignung der verfügbaren Analysemethoden und (c) potentielle Schadensrelevanz wird die Arbeit fokussiert auf Alterungsbedingungen, unter denen Lithiumplattierung als Alterungsbild in Folge zyklischer Belastung der Zelle zu erwarten ist. Die folgenden Parameter werden auf Basis des Literaturstudiums als Einflussgrößen für Zyklentests identifiziert:

- Temperatur
- Ladestrom
- Zellbalancierung
- Zelldesign

In den Kapiteln 4.2 und 4.4 werden zwei verschiedene für die automobiler Anwendung typische Zelltypen mit Zyklentestprofilen bei verschiedenen Strömen und Temperaturen beaufschlagt. Während im Kapitel 4.2 der Vergleich zwischen Konstant- und Pulsstromladung während der Zyklisierung im Vordergrund steht, wird in Kapitel 4.4 eine systematische Testmatrix unter Variation von Strom und Temperatur angewendet. Dies soll der Definition geeigneter Testparameter für einen beschleunigten Lithiumplattierungstest dienen.

Zur Charakterisierung der Alterung durch Unterdimensionierung der Anode werden in Kapitel 4.3 unterschiedlich balancierte selbstassemblierte Testzellen verwendet. Unterschiede zwischen Alterungsbildern in Folge von Betriebsbedingungen einerseits und Zellbalancierung andererseits werden herausgearbeitet.

In Kapitel 4.5 werden die Ergebnisse zu einem Bewertungsansatz der Anodenalterung nach dem Grundprinzip der FMMEA-Methodik (Failure Modes, Mechanisms and Effects Analysis) zusammengefasst. Auf Grundlage dieses Ansatzes wird das Alterungsbild von Zellen aus einem realen Fahrzeugtest beurteilt.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Lithium-Ionen Batterien

2.1.1 Grundlagen der Energiespeicherung in galvanischen Zellen

Als galvanische Zelle wird ein System bezeichnet, das „elektrische Arbeit auf Kosten einer Energieänderung des Systems leisten kann, die eintritt, wenn in ihm chemische oder Konzentrationsänderungen ablaufen“.^[8] Eine Batterie stellt eine Verschaltung von Einzelzellen dar, die diesem thermodynamischen Konzept entsprechen. Sie wandeln die in den Aktivmaterialien gespeicherte chemische Energie durch elektrochemische Oxidations- und Reduktionsreaktionen direkt in elektrische Energie um.^[9] Innerhalb der Batteriezelle wird die Ladung in Form von Ionen zwischen einer positiven und einer negativen Elektrode transportiert.^[10] Im Fall von wiederaufladbaren Batterien, wie dies die hier behandelten Lithium-Ionen Batterien sind, laufen diese Prozesse reversibel ab.^[11] Realisiert wird dies durch zwei Elektroden, die durch einen ionenleitenden Elektrolyten miteinander verbunden und durch einen semipermeablen Separator, der elektrisch isolierend und gleichzeitig ionendurchlässig ist, getrennt sind. Sind die Elektroden über einen externen Stromkreis miteinander verbunden, so ist eine Elektrode, die Anode, in der Lage Elektronen an den Stromkreis abzugeben, während die andere, die Kathode, Elektronen aufnimmt, sodass ein Stromfluss entsteht. Thermodynamisch ist dies möglich, wenn die Anode ein negatives Standardelektrodenpotential aufweist als die Kathode.^[12]

Die praktischen Anforderungen an die Elektroden bestehen in einer hohen elektrochemischen Potentialdifferenz, hoher Speicherkapazität, hoher Leitfähigkeit und Stabilität. Für den Elektrolyten sind eine hohe ionische und niedrige elektrische Leitfähigkeit, Temperaturbeständigkeit und Stabilität in Kontakt mit den Elektrodenmaterialien entscheidend. Der Separator muss eine hohe Durchlässigkeit für den Elektrolyten bei gleichzeitiger mechanischer und thermischer Stabilität aufweisen. Für alle Komponenten ist zudem eine gute Herstellbarkeit bei niedrigen Kosten bedeutend.^[13]

2.1.2 Zellchemie

Lithium-Ionen Batterien sind eine Form der galvanischen Zelle, die Einlagerungsverbindungen als Anoden und Kathodenmaterialien nutzt. Unter Beibehaltung der wesentlichen Strukturmerkmale der Elektrodenaktivmaterialien werden Lithium-Ionen reversibel zwischen den Elektroden ausgetauscht. Sie basieren auf dem chemischen Prinzip der Interkalation und Deinterkalation in Wirtsmaterialien. Dieses Grundprinzip für die Energiespeicherung zu nutzen geht auf frühe Arbeiten von Goodenough et al. zurück und wird auch als „Rocking Chair“-Batterie bezeichnet.^[14]

Nach Stand der Technik werden für die automobilen Anwendung im Wesentlichen graphitbasierte Anoden eingesetzt, deren Standardpotential nahe dem des metallischen Lithiums liegt und auf deren Interkalationschemie im Unterkapitel 2.2 detailliert eingegangen wird. Auf der Kathodenseite werden schichtartige Lithiumübergangsmetalloxide der Zusammensetzung LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) eingesetzt. Diese Materialklasse weist ein Ruhepotential von 3,7 V vs. Lithium und eine Speicherkapazität von 95-130 Wh/kg auf.^[12]

Beim Entladen laufen die folgenden Zellreaktionen ab:



Die hohe Potentialdifferenz in der Zelle von $> 4 \text{ V}$ im vollgeladenen Zustand erfordert den Einsatz eines organischen Elektrolyten, der im Kontakt mit der Anode eine stabile Deckschicht ausbildet. Als Lösungsmittel werden daher in der Regel die organischen Carbonate Ethylcarbonat (EC), Propylcarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC) und Diethylcarbonat (DEC) verwendet. Die Lithium-Ionenleitung wird durch ein Leitsalz gewährleistet. Hier findet Lithiumhexafluorophosphat LiPF_6 Verwendung.^[15]

Als Separator werden dünne, mikroporöse Polyolefinmembranen verwendet.^{[16][17]} Sie bestehen aus Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder aus laminierten Materialverbänden beider Materialien und weisen eine Porosität von 30-50 % auf. Auf Grund des niedrigen Schmelzpunkts von 135°C dient PE auch als thermische Sicherung durch Porositätsverlust bei einem entsprechenden Temperaturanstieg, während PP die mechanische Stabilität der Membran gewährleistet.^[18] Zusätzlich werden häufig organisch-anorganische Kompositbeschichtungen eingesetzt, die auch beim thermischen Schrumpfen nach Überhitzung der Polyolefinmembran noch die mechanische Stabilität gewährleisten.^[19]

Der schematische Aufbau einer Lithium-Ionen Zelle und die erwähnten Zellkomponenten sind in Abb. 1 dargestellt.

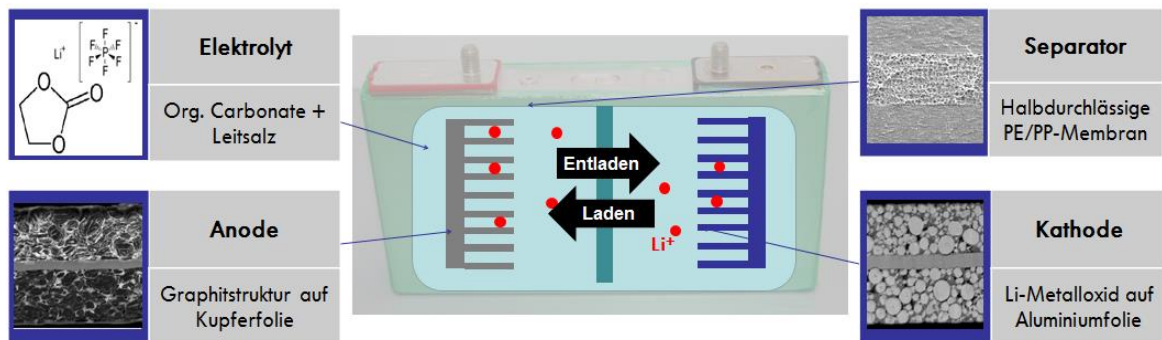


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen Zelle mit Darstellung von elektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahmen von Separator, Anode und Kathode, sowie Strukturformeln der Elektrolytkomponenten EC und LiPF_6 .

2.1.3 Technische Aspekte

Neben der Zellchemie haben auch die Elektrodenherstellung und das Zelldesign, d.h. die Anordnung und Kontaktierung der Elektroden, großen Einfluss auf das Verhalten der Batteriezelle. Auf die Parameter bei der Anodenherstellung wird im Unterkapitel 2.2 näher eingegangen. Bzgl. des Zelldesigns wird im Wesentlichen zwischen zylindrischen Zellen, prismatischen Zellen und Pouchzellen unterschieden. In dieser Arbeit werden die letzteren beiden Typen betrachtet.

Bei prismatischen Zellen befinden sich die Elektroden entweder in gestapelter oder gewickelter Form in einem prismatischen Gehäuse, an dessen Oberfläche die Zellpole angebracht sind. Die gewickelte Elektrodenanordnung zeichnet sich durch einfache Produzierbarkeit und eine hohe gravimetrische Energiedichte aus. Die Elektroden- und Separatortagen werden auf einen runden oder elliptischen Kern aufgewickelt. Ein Nachteil hierbei ist, dass der Wickel durch zyklische Volumenausdehnung beim Laden und Entladen zur Deformation neigt.^[20] Dies kann zu ungleichmäßigen Abständen zwischen den Elektrodenlagen führen und so auch die Zellalterung beeinflussen.^[21] Gewickelte Elektrodenanordnungen sind dennoch in der kommerziellen Anwendung weit verbreitet. Der Wickel deformation wird durch ein optimiertes Gehäusedesign^{[22][23][24]} oder durch die Pufferwirkung poröser Separatorbeschichtungen^[21] entgegengewirkt.

Als Pouchzellen werden Batteriezellen bezeichnet, die eine weiche und flexible Außenhülle besitzen, in der die Elektroden-Separator-Anordnung eingeschweißt ist. Für die technische Anwendung sind ihr geringer Bauraum und Preis bedeutend.^[25] In dieser Arbeit werden sie lediglich auf Grund ihrer relativ einfachen Herstellbarkeit als Versuchszelle im Labormaßstab verwendet.^[25]

2.1.4 Physikalische und technische Kennwerte von Batterien

Elektrodenpotential: Die Spannung einer Elektrode gegenüber einer Referenz wird als Elektrodenpotential bezeichnet. Liegen die Edukte und Produkte einer Elektrodenreaktion in ihren Standardzuständen vor, so entspricht das Elektrodenpotential für die Reduktionsreaktion dem elektrochemischen Standardpotential. Aus der Differenz der Standardpotentiale von Anode und Kathode ergibt sich die theoretische Zellspannung der Batteriezelle nach Gleichung (2.1).

$$(2.1) \quad E_{Zelle}^0 = E_{Anode}^0 + E_{Kathode}^0$$

Die Elektrode mit dem negativeren Standardpotential wird als negative Elektrode oder Anode, die Elektrode mit dem positiveren Standardpotential als positive Elektrode oder Kathode bezeichnet. Die Definitionen beziehen sich dabei auf den Entladevorgang.^[9]

Ruhespannung: Batteriezellen weisen eine durch die Zellchemie vorgegebene thermodynamische Gleichgewichtsspannung auf. Sie entspricht unter Standardbedingungen für eine vollgeladene Zelle der oben eingeführten theoretischen Zellspannung. Die real gemessene Ruhespannung abhängig von der Konzentration der Ladungsträger und damit vom Ladezustand.^[10] Sie wird ohne Stromfluss gemessen und daher auch als OCV (Open Circuit Voltage) bezeichnet.^[9]

Entladekapazität: Die aus einer Batteriezelle elektrochemisch entnehmbare Ladungsmenge ist abhängig vom Entladestrom. Als Entladekapazität wird diejenige Ladungsmenge bezeichnet, die unter galvanostatischen Bedingungen bei einem definierten Strom zwischen zwei definierten Spannungsgrenzen, der Lade- und Entladeschlussspannung, entnommen werden kann. Erfolgt die Entladung bei spezifizierten Bedingungen, so wird die Ladungsmenge als Nennkapazität bezeichnet.

Nennkapazität und C-Rate: Die Nennkapazität C_N entspricht der Ladungsmenge, die mit einem nach

(2.2) definierten Referenz-Prüfstrom I_t aus einer vollgeladenen Batteriezelle bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung entnommen werden kann.^[26]

$$(2.2) \quad I_t[A] = C_N[Ah] * 1[h]$$

Um Strombelastungen bei verschiedenen Zelltypen vergleichen zu können, werden Lade- und Entladeströme als C-Rate angegeben und so auf die Nennkapazität normiert.

Eine C-Rate 1C entspricht dabei dem Strom, mit dem die Nennkapazität einer Zelle innerhalb einer Stunde entnommen werden kann.

Ladezustand: Der Ladezustand, auch als SOC (State of Charge) bezeichnet, entspricht dem Quotienten aus aktuell entnehmbarer Ladungsmenge und der gesamten Ladungsmenge, die bei gegebener Temperatur und C-Rate aus der vollgeladenen Zelle entnehmbar wäre.

Innenwiderstand: Der Innenwiderstand einer Batteriezelle entspricht der Summe aller im Betrieb auftretenden Teilwiderstände. Diese sind zum Teil durch Limitierungen der Reaktionskinetik der Elektrodenreaktion und durch den Ionentransport in den Elektroden begründet (vgl. Überspannungen 2.2.4).^[10] Hinzu kommt ein ohmscher Anteil, der dem Widerstand der Elektronenleitung entspricht und in dieser Arbeit mit R_i bezeichnet wird.

2.2 Grundlagen graphitbasierter Anoden

2.2.1 Graphit als Elektrodenmaterial

Die Anwendung von Graphit als lithiumspeicherndes Elektrodenaktivmaterial geht auf frühe Arbeiten von Hérold et al. zur Interkalation von Lithium in Graphit zurück.^{[27] [28]} Gegenüber der Verwendung von Lithiummetallanoden wurden so sicherere und langlebigere Lithiumbatterien ermöglicht.^[29] Die erste Kommerzialisierung einer kohlenstoffbasierten Interkalationselektrode erfolgte 1991 durch Sony Energytec Inc. unter Verwendung von nicht-graphitisierbarem Kohlenstoff („hard carbon“).^[30] Später wurde gezeigt, dass die meisten Kohlenstoffmaterialien in der Lage sind, Lithium reversibel zu speichern.^[31] Die Verwendung von graphitischem Kohlenstoff wurde durch die Nutzung ethylencarbonatbasierter Elektrolyte möglich, durch die das Problem der Lösemittelcointerkalation gelöst wurde.^{[32] [33]} Kristalliner Graphit ermöglicht es, hohe Energiedichten zu erzielen, da sein Redoxpotential über weite Teile der galvanostatischen Lade-/Entladekurve nahe dem des metallischen Lithiums ist. Er weist eine spezifische Kapazität von 372 mAh/g auf.^[34]

Auf Grund des großen Spannungsfensters der Lithium-Ionen Zellchemie von ca. 4 V ist die Stabilität des Aktivmaterials gegenüber dem Elektrolyten ein entscheidender Faktor. Es sind keine gegenüber Graphit thermodynamisch stabilen Elektrolytsysteme bekannt. Lediglich einige aprotische Systeme, insbesondere auf Ethylcarbonatbasis, weisen eine kinetische Stabilität auf.^[34] Daher ist die Anwendung von Graphit als Elektrodenmaterial immer mit der Ausbildung einer Deckschicht aus Elektrolytabbauprodukten verbunden.

Diese Solid Electrolyte Interphase (SEI) ist ionenleitend, nicht jedoch elektronenleitend, sodass weiter fortschreitende Elektrolytzerersetzung verhindert wird.

Die Eigenschaften der SEI sind Gegenstand diverser Untersuchungen gewesen. Auf deren umfassende Diskussion sei hier verwiesen.^[35] Mit der SEI-Bildung geht ein irreversibler Kapazitätsverlust der Gesamtzelle im ersten Zyklus einher, der mit der aktiven Elektrodenfläche ansteigt.^[32] Lithium wird dabei an der Anodenoberfläche immobilisiert und steht der Lade-/Entladereaktion nicht mehr zur Verfügung. Die initiale SEI-Bildung ist innerhalb der ersten Zyklen abgeschlossen, die nach der Zellherstellung unter definierten Bedingungen im Zuge der Formierung durchlaufen werden.^[36]

Die elektrochemischen Eigenschaften einer Elektrode hängen neben dem verwendeten Aktivmaterial auch vom Kompositaufbau ab. Um die in der Anwendung benötigten hohen Stromdichten zu erzielen, wird die Anode als poröse Elektrode mit hoher aktiver Oberfläche gefertigt. So sind die lokalen Stromdichten niedrig genug, um einen Betrieb der Zelle mit niedrigen Überspannungen zu gewährleisten.^[37] Der Massentransport, der hierfür entscheidend ist, setzt sich aus Diffusion und Migration zusammen und lässt sich mit Hilfe der Theorie poröser Elektroden beschreiben.^{[38][39]}

Eine hohe aktive Oberfläche führt andererseits auch zu einer Erhöhung des Formationsverlusts durch vermehrte SEI-Bildung.^[40] Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit werden leitfähige Kohlenstoffadditive (Leitruße) zugesetzt, die ein leitfähiges Netzwerk um die Aktivmassepartikel bilden.^[37] Die mechanische Stabilität und Haftung an einer als Stromableiter dienenden Kupferfolie werden durch einen Polymerbinder gewährleistet. Nach Stand der Technik kommen wasserbasierte Bindersysteme aus Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Carboxymethylcellulose (CMC) als Viskositätsmittel zum Einsatz.^[41]

Außerdem werden die Elektroden verdichtet (Kalandrierung).^[42] Bei der praktischen Auslegung von Elektroden gilt es ein Optimum aus Leitfähigkeit der Fest- und Elektrolytphase, der Elektrodenporosität und –tortuosität zu finden. Für das Verhalten bei hohen Strömen ist insbesondere die Elektrodendicke bedeutend. Sie muss gering genug sein, sodass eine gute Elektrolytbenetzung und geringe Diffusionslängen vorliegen.^{[37] [43]} Dickere Aktivmaterialschichten wiederum ermöglichen höhere Flächenbelastungen und damit höhere Energiedichten.^[44] In der Zellauslegung wird daher zwischen Hochenergie- und Hochleistungszellen unterschieden. In typischen Zellen für die automobiler Anwendung liegen Schichtdicken von ca. 50 µm vor.

2.2.2 Zellbalancierung

Als Zellbalancierung bezeichnet man die Auslegung der relativen Speicherkapazitäten von Anode und Kathode in einer Vollzelle. Dies erfolgt über den Parameter der Flächenbelastung, d.h. der flächennormierten Aktivmaterialmenge, die beim Beschichten auf der Elektrode vorliegt. Für die Vollzelle gilt:^[36]

$$(2.3) \quad \frac{m_+}{m_-} = \frac{\delta_+ \varepsilon_+ \rho_+}{\delta_- \varepsilon_- \rho_-} = \frac{\Delta x_- C_-}{\Delta x_+ C_+}$$

m_+ : Masse des Aktivmaterials

ρ : Dichte des Aktivmaterials

$\Delta x_- / \Delta x_+$: Stöchiometriebereich Anode/Kathode

δ : Elektrodenbeschichtungsdicke

ε : Volumenanteil des Aktivmaterials

C : spez. Kapazität Aktivmaterial

Für eine optimale Ausnutzung der theoretischen Aktivmaterialkapazität müssten die Kapazitäten beider Elektroden ausgeglichen sein. In der Praxis wird jedoch durch Reduzieren des Stöchiometriebereichs der Anode sichergestellt, dass die Anode in jedem Betriebszustand überdimensioniert ist. Hierdurch wird eine Überladung und die daraus resultierende Abscheidung metallischen Lithiums auf der Anode (vgl. 2.2.1) verhindert. Zudem wird bei der Dimensionierung berücksichtigt, dass ein Teil des in der Kathode vorhandenen Lithiums ersten Zyklus in Form der SEI-Bildung in der Anode verloren geht. Daher werden größere Mengen Kathodenaktivmaterial zugegeben, als sie dem erwünschten Kapazitätsverhältnis entsprechen. Die o.g. Formel ändert sich entsprechend unter Berücksichtigung des irreversiblen Kapazitätsverlusts:

$$(2.4) \quad \frac{m_+}{m_-} = \frac{\Delta x_- C_- + C_{irr}}{\Delta x_+ C_+}$$

Die im ersten Zyklus in den Graphit interkalierte Lithiummenge sollte in einer idealen Zelle dem maximalen sicher speicherbaren Lithiumgehalt entsprechen.^[36] Die Balancierung stellt daher immer einen Kompromiss zwischen erzielbarer Energiedichte und Zellsicherheit dar.

2.2.3 Struktur und Thermodynamik von Graphitinterkalationsverbindungen

Graphit ist gekennzeichnet durch einen Schichtaufbau, bestehend aus zweidimensionalen hexagonalen Netzwerken von Kohlenstoffatomen, die untereinander von den durch Interaktion der π -Elektronen hervorgerufenen van-der-Waals-Kräften zusammengehalten werden. Die Bindung zwischen den Schichten ist daher ca. 75 mal schwächer als die kovalenten Bindungen innerhalb der Schichten.^[45]

Es existieren eine hexagonale (2H, Raumgruppe $P6_3/mmc$) und eine rhomboedrische (3R) Kristallstruktur, die sich in der Schichtfolge unterscheiden. In der 2H-Struktur liegt eine ABAB-Schichtfolge vor, in der die B-Lagen zu den A-Lagen um einen definierten Abstand verschoben sind. In der 3R-Struktur ist die Schichtfolge ABCA, bei der die C-Lagen zu den B-Lagen um die gleiche Distanz verschoben sind wie die B-Lagen zur A-Lage. Die resultierenden Strukturen sind in Abb. 2 schematisch dargestellt.

Unabhängig hiervon beträgt der Abstand der Kohlenstoffatome innerhalb einer Lage $1,42 \text{ \AA}$ und zwischen den Lagen $3,355 \text{ \AA}$. Es resultiert in der hexagonalen Struktur ein Gitterparameter $c = 6,71 \text{ \AA}$.^[46]

Die Phasenzusammensetzung hängt von der mechanischen und thermischen Vorbehandlung des Materials ab. Zwischen den Phasen besteht eine Enthalpiedifferenz von $H_{2H} - H_{3R} = 0,6 \text{ kJ}$, d.h. die 2H-Phase ist thermodynamisch stabiler und tritt daher als Hauptphase auf.^[37] Auf Grund ihres sehr geringen Energieabstands spielt die Phasenzusammensetzung für das elektrochemische Potential jedoch eine untergeordnete Rolle. Die Phasen sind in der Regel elektrochemisch nicht unterscheidbar.^[47]

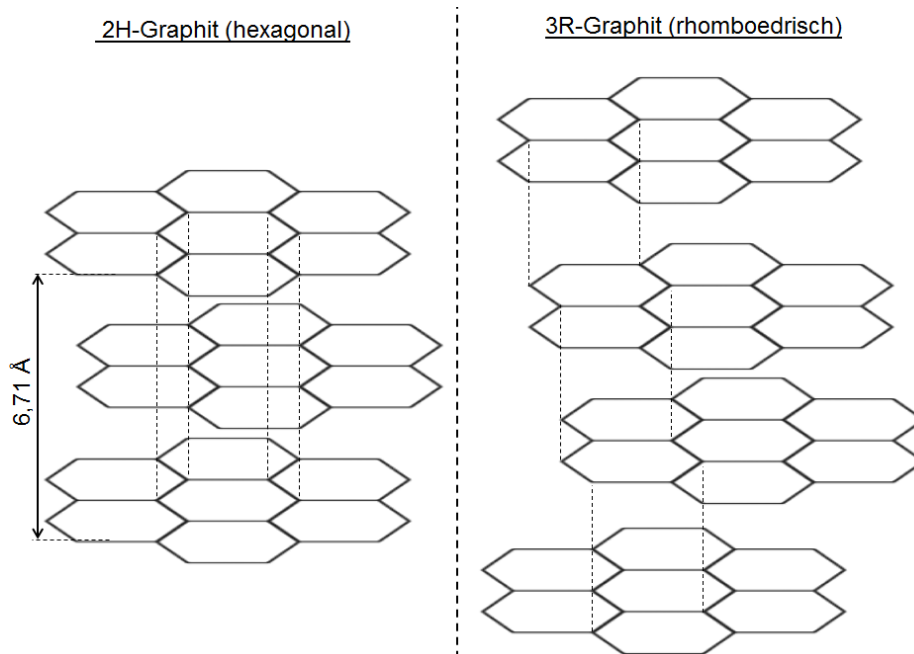


Abb. 2: Darstellung der Struktur von hexagonalem 2H- und rhomboedrischem 3R-Graphit

Es ist bekannt, dass Graphit in der Lage ist, Interkalationsverbindungen mit Alkalimetallen einzugehen. Interkalation ist definiert als die Einlagerung einer Gastspezies in eine lamellare Wirtsstruktur unter weitgehender Beibehaltung von deren Struktureigenschaften^[48] Durch Überlappung des Leitungs- und Valenzbands in Folge der van-der-Waals-Wechselwirkungen im Graphit zeigt dieser Eigenschaften eines Halbmetalls und kann sowohl Elektronendonoren als auch -akzeptoren aufnehmen.^[48] Die Interkalation von Lithium in Graphit wurde von Juza und Wehle zuerst beobachtet und durchläuft diskrete Stöchiometrien, die zunächst mit LiC_{6n} mit ganzzahligen Werten n angenommen wurden.^[49] Sie erfolgt ionisch, sodass die Graphitoberfläche negativ geladen ist.^[50]

Diverse röntgendiffraktometrische und elektrochemische Untersuchungen, insbesondere die Arbeiten von Ohzuku und Dahn et al., haben gezeigt, dass diskrete Interkalationsstufen und -phasen existieren, die mit einer Aufweitung der Graphitschichtabstände verbunden sind.^{[51] [52]} Maximal kann eine Stöchiometrie von LiC_6 erreicht werden, wobei jede Graphitzwischenschicht mit Lithiumionen maximal besetzt ist (Stufe 1). Es folgt eine Phase mit voller Besetzung jeder zweiten Schicht (Stufe 2), eine Phase mit teilweiser Besetzung jeder zweiten Schicht (Stufe 2L) und eine Phase mit teilweiser Besetzung jeder dritten Schicht (Stufe 3).^{[51][52]} Über weitere Phasen besteht Unklarheit in der Literatur.

Eine ausführliche Diskussion der Interkalationsstufen und ihrer Lithiumstöchiometrien ist im Unterkapitel 4.1 gegeben. Dahn hat aus den beobachteten Interkalationsstufen ein Phasendiagramm abgeleitet, das Grundlage der thermodynamischen Beschreibung der elektrochemischen Lithiuminterkalation in Graphit ist.^[53] In der thermodynamischen Betrachtung werden Koexistenzregionen von jeweils zwei Phasen gemäß der Gibbsschen Phasenregel angenommen, die durch ein konstantes Elektrodenpotential gekennzeichnet sind.^[54] Bei hohen Strombelastungen wird aus kinetischen Gründen die Koexistenz von mehr Phasen vorausgesagt.^[55]

Im Zuge der Interkalation ändert sich die Schichtfolge des hexagonalen wie auch des rhomboedrischen Graphits zu AAAA.^[56] Die Schichtfolge der Lithiumatome entspricht in der ersten Interkalationsstufe $\alpha\alpha$, wobei innerhalb einer Graphitlage die jeweils nächsten Nachbarpositionen unbesetzt bleiben.^{[57][58]} Die Struktur von LiC_6 ist in Abb. 3 skizziert. Der Abstand der beiden Lagen einer mit Lithium besetzten Graphitschicht beträgt $3,703 \text{ \AA}$ und ist näherungsweise unabhängig von der Schichtfolge und damit der Interkalationsstufe.^[37] Der Wert kann somit zur theoretischen Beschreibung der kristallographischen Gitterkonstante c , die dem Abstand einer Wiederholungseinheit in c -Richtung entspricht, herangezogen werden. Sie entspricht einer Linearkombination besetzter und unbesetzter Lagen.^[51]

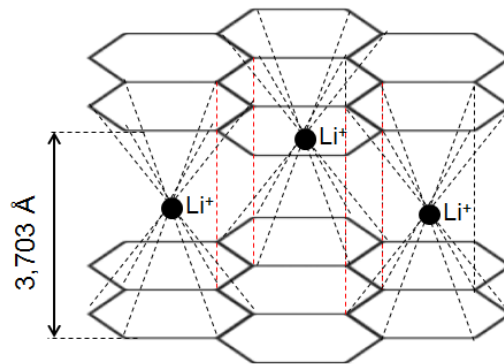


Abb. 3: Darstellung der Struktur von LiC_6 , der maximal lithiierten Interkalationsstufe des Graphits

2.2.4 Kinetik von Graphitelektroden und Lithiumplattierung

Wie bereits unter 2.2.1 angedeutet wurde, haben Transporteigenschaften der Komposit-elektrode einen großen Einfluss auf die in der Anwendung nutzbare Kapazität. Welcher Anteil der aus der Interkalationschemie resultierenden maximalen Speicherkapazität des Graphit tatsächlich in einem Betriebszustand genutzt wird, hängt von kinetischen Limitierungen ab. An der Interkalations- und Deinterkalationsreaktion einer porösen Elektrode sind diverse Teilschritte beteiligt, die für den Gesamtprozess geschwindigkeitslimitierend sein können.

Dazu zählen Diffusion des Elektrolyten in der Porenstruktur^[59], Desolvatisierung der Lithiumionen^[60], Migration durch Oberflächenschichten^[61], der Ladungsübergang an der Graphitoberfläche^[61], Festkörperdiffusion im Graphitpartikel^[62] und Elektronenleitung durch das Aktivmaterial zum Stromableiter^[63]. Eine schematische Übersicht der Prozesse beim Laden der Graphitelektrode ist in Abb. 4 gegeben.

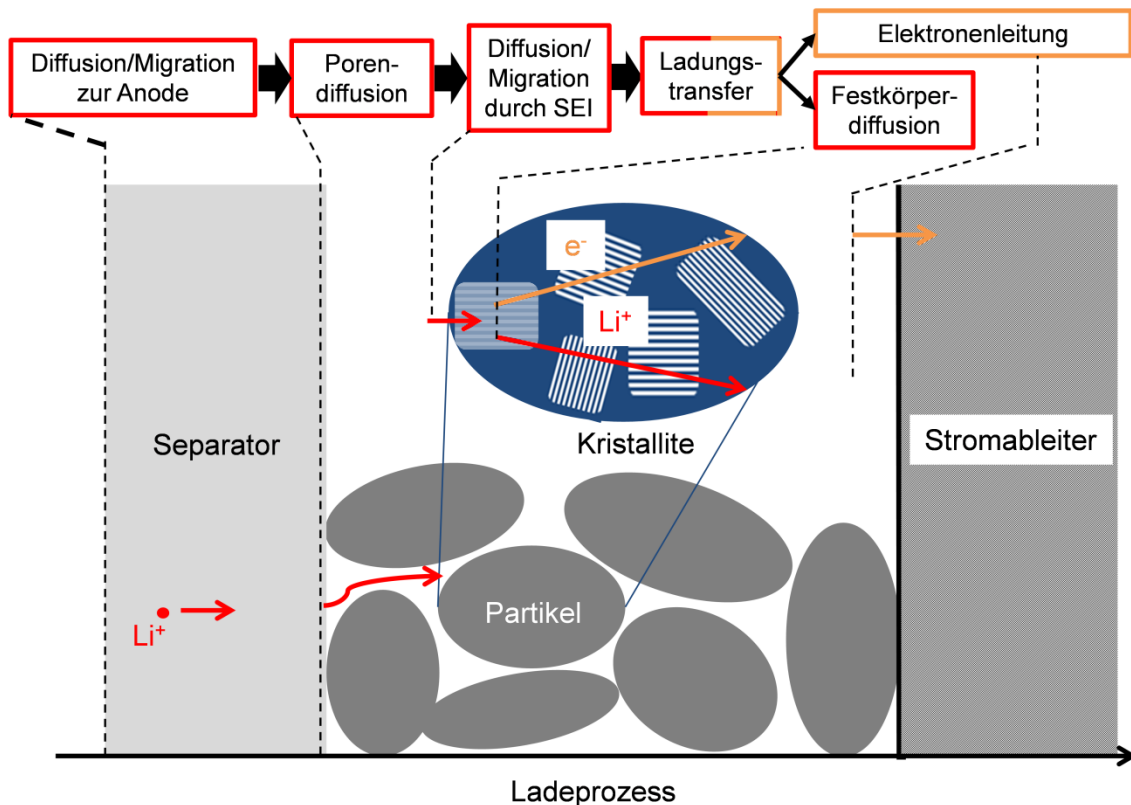


Abb. 4: Skizzierter Ablauf der Teilschritte, die am Ladevorgang einer Anode beteiligt sind.

All diese Prozesse tragen zu einer Überspannung der Vollzelle bei, die der Differenz ΔE zwischen thermodynamischer und realer Zellspannung entspricht. Sie kann als Summe von Einzelkomponenten gemäß Gleichung (2.5) ausgedrückt werden.^[18]

$$(2.5) \quad \Delta E = \eta_{ct,Anode} + \eta_{c,Anode} + \eta_{ct,Kathode} + \eta_{c,Kathode} + iR_i$$

Dabei ist $\eta_{ct,Anode}$ die Aktivierungsüberspannung, die mit der Ladungsübergangsreaktion an der Elektrodenoberfläche einhergeht (ct: charge transfer) und $\eta_{c,Anode}$ ist die Konzentrationsüberspannung, welche alle ionischen Transportprozesse in und zur Anode enthält. Die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode trägt dagegen zum Innenwiderstand R_i der Vollzelle bei.

Die Diffusion innerhalb eines Graphitkristallits ist mit einer Diffusivität von $10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ein vergleichsweise schneller Prozess.^[62] Sie ist abhängig von den vorliegenden Interkalationsstufen und damit vom Ladezustand. Mit steigendem Interkalationsgrad nimmt sie ab.^{[64][65]} Die SEI weist eine deutlich herabgesetzte ionische Leitfähigkeit auf.^[63] Die Geschwindigkeit der Ladungstransferreaktion an der Graphitoberfläche ist nach Abe et al. durch die Desolvatisierungsenergie der Lithiumionen von Lösungsmittelmolekülen bestimmt.^[60]

Die Interkalation von Lithium in Graphit findet in einem engen Potentialfenster von lediglich 65-200 mV gegenüber dem thermodynamischen Gleichgewichtspotential des Redoxpaares Li^+/Li^0 statt.^[66] Beim Ladevorgang können hohe Anodenüberspannungen daher zu einem Unterschreiten dieses Potentials führen.

In der Folge werden Lithiumionen nicht mehr in den Graphit eingelagert, sondern werden reduziert und in Form von Lithiummetall an der Oberfläche abgeschieden.^[67] Berücksichtigt man sämtliche mögliche Überspannungen, so lautet die Bedingung für diesen als Lithiumplattierung bezeichneten Prozess:

$$(2.6) \quad E_{-,eq.} + \sum \eta_- \leq E_{Li^+ / Li_{eq}^0} + \sum \eta_{Li^+ / Li^0}$$

D.h. die Anodenüberspannung muss einen kritischen Wert η_{Plating} erreichen, sodass das Potential der Lithiumabscheidung inklusive der entsprechenden Überspannung erreicht bzw. unterschritten wird. Schematisch wird dies für den typischen Halbzellpotentialverlauf einer Graphitelektrode in Abb. 5 verdeutlicht. Erkennbar ist hier auch die SOC-Abhängigkeit: Je weniger Lithium im Graphit interkaliert wird, desto größere Überspannungen sind nötig, bevor metallische Abscheidung auftritt. Ab etwa 50-60 % SOC bleibt die Grenzüberspannung für Lithiumplattierung, η_{Plating} , annähernd konstant.

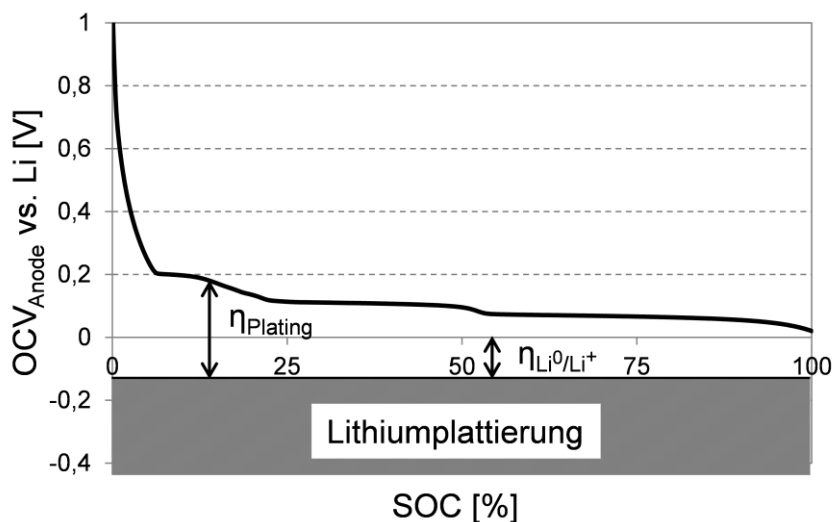
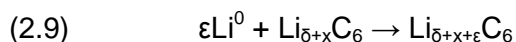
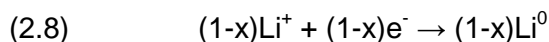
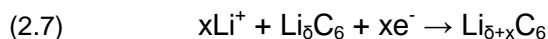


Abb. 5: Schematische Darstellung der elektrochemischen Bedingungen für Lithiumplattierung in Anlehnung an Legrand et al.^[66]

Unter den beschriebenen Bedingungen liegt ein System konkurrierend ablaufender Reaktionen vor, die zum Teil irreversibel sind und zur Zellalterung beitragen.^[66]



Reaktion (2.7) ist die regulär ablaufende Interkalationsreaktion, während Reaktion (2.8) die Lithiumplattierung beschreibt. Abgeschiedenes Lithium kann auch mit teilinterkaliertem Aktivmaterial nachgelagert gemäß Reaktion (2.9) reagieren und nimmt so wieder am reversiblen Interkalations-/Deinterkalationsprozess teil, wie *in-situ* Beugungsexperimente mit Neutronen gezeigt haben.^[68]

Ein Teil des Lithiummetalls reagiert jedoch irreversibel mit Bestandteilen des Elektrolyten und wird in Form von SEI-artigen Deckschichten nach Gleichung (2.10) immobilisiert. Die Folgen der Lithiumplattierung im Hinblick auf die Alterung werden im Unterkapitel 2.3.2 erneut aufgegriffen. Ein Großteil der Lithiumplattierung ist jedoch reversibel und wird im nachfolgenden Entladevorgang bei Potentialen von ca. 100 mV vs. Li/Li⁺ reoxidiert.^[67] Da der Interkalation weniger nutzbares Lithium zur Verfügung steht, kann Lithiumplattierung mit einem verringerten Lithiierungsgrad des Aktivmaterials einhergehen.^[69]

Die Ursache der Lithiumplattierung kann einerseits in der Aktivierungsüberspannung liegen, wenn ein sehr hoher Ladestrom vorliegt. Andererseits kann eine Sättigung der Graphitoberfläche mit Lithiumionen in Folge langsamer Diffusionsvorgänge, d.h. eine hohe Konzentrationsüberspannung, ursächlich sein. Letzteres ist besonders bei hohen Ausgangsladezuständen zu erwarten, während ersteres nur vom angelegten Strom abhängt.^[66] Wird die Anode überlithiiert, so fällt das Gleichgewichtspotential auf das der Lithiumabscheidung ab und es tritt ebenfalls Lithiumplattierung auf.^[70] Es ist in diesem Fall nicht nur kinetisch, sondern thermodynamisch bedingt, da keine weiteren Interkalationsplätze im Graphit vorhanden sind. Generell haben alle Parameter einen Einfluss auf das Ausmaß der Lithiumplattierung, die auch die Polarisation der Anode bestimmen. Dazu gehören neben den Betriebsbedingungen auch die Beschaffenheit der SEI, die Zellbalancierung, die Elektrodenabmessungen und die Elektrodendicke.^{[71][72][73]}

Es wird angenommen, dass die Morphologie des abgeschiedenen Lithiums stromdichteabhängig ist. Bei niedrigen Strömen bilden sich flache Schichten, deren Mikrostruktur als moosartig beschrieben wird.^{[74] [75]} Bei höheren Strömen wird ein Übergang zu nadelartigem, dendritischem Wachstum beschrieben.^[76] Nach Purushothaman und Landau setzt dendritische Lithiumabscheidung dann ein, wenn die Lithiumkonzentration an der Anodenoberfläche eine Sättigungsgrenze überschreitet.^[77]

Grey et al. beobachteten dendritisches Wachstum gegen Ende des Ladevorgangs, während zu Beginn moosartige Abscheidung stattfindet.^[78] In Modellversuchen konnte mit Pulsstromverfahren eine reversiblere Abscheidung als bei Konstantstrom erzielt werden.^[79]

Auch die auf die Elektrode wirkenden Verspannkräfte haben einen Einfluss auf die Morphologie, da ursprünglich dendritisch abgeschiedenes Lithium unter Druck flach gepresst werden kann. So wurden bei Lithiumplattierung unter Druck silbrig metallisch glänzende Oberflächenschichten beobachtet, ohne Druck erscheinen die Schichten dagegen grau oder dunkelbraun.^[80] Bei Lithiummetallelektroden wird vermutet, dass unter Druck abgeschiedenes Lithium beim nachfolgenden Entladevorgang weniger dazu neigt den elektrischen Kontakt zur Elektrode zu verlieren. Die Abscheidung ist somit reversibler.^[81] Weiter wird ein vermindertes Längenwachstum von Dendriten unter Druck angenommen.^[82]

Der Mechanismus der dendritischen Lithiumabscheidung wird als Abfolge der nachfolgenden Teilschritte beschrieben.^[83] Der Ablauf wurde für Lithiummetall als Substrat postuliert, wird hier jedoch wegen der ähnlichen Eigenschaften auch für Graphitoberflächen angenommen. Der Entstehungsprozess der Dendriten ähnelt der stressinduzierten Whiskerbildung auf Zinnsubstraten.^[84]

- 1) Bei Kontakt der Elektrodenoberfläche mit Elektrolyt wird diese mit einer Deckschicht aus Elektrolytabbauprodukten überzogen.
- 2) Lithiumionen diffundieren durch die Deckschicht zur Oberfläche und werden dort zunächst ohne Beschädigung der Deckschicht abgeschieden.
- 3) Kristalldefekte im Substrat und lokale Leitfähigkeitsmaxima in der Deckschicht führen zu bevorzugten Abscheidungsstellen.
- 4) Die Abscheidung ist daher inhomogen, was mechanischen Stress im Substrat und dadurch Beschädigungen der Deckschicht bewirkt
- 5) An diesen Stellen wächst das Lithium aus der Oberfläche heraus und bildet neue bevorzugte Abscheidepositionen

Auf diese Weise können netzwerkartige Strukturen mit Knotenpunkten entstehen, was zu einem eher amorphen Erscheinungsbild der Lithiumschicht führen kann, auch wenn ursprünglich dendritisches Wachstum vorlag.^[85]

2.3 Alterungsmechanismen

2.3.1 Alterung der Vollzelle

Lithium-Ionen-Batteriezellen sind ein komplexes elektrochemisches System, das fern vom chemischen Gleichgewicht in einem thermodynamisch instabilen Zustand arbeitet. Durch Optimierung und Abstimmung der Komponenten und Einschränkung des Betriebsfensters können die Überspannungen der beteiligten Reaktionen so gesteuert werden, dass die reversible Interkalations-/Deinterkalationsreaktion bevorzugt gegenüber möglichen Nebenreaktionen abläuft. Sowohl durch Lagerung (kalendarisch), als auch bei häufigem Laden und Entladen (zyklisch) tritt dennoch ein Kapazitätsverlust auf, der mit einem Anstieg des Innenwiderstands einhergeht. Degradationseffekte an Anode, Kathode und Elektrolyt tragen in komplexen gekoppelten Prozessen dazu bei.^[86] Da die Alterungsmechanismen unter Elektrolytbeteiligung Grenzflächenphänomene an den Elektrodenoberflächen sind, wird typischerweise lediglich zwischen Anoden- und Kathodenalterung unterschieden.^[87]

Diverse Arbeiten haben gezeigt, dass die kalendarische Alterung durch hohe Temperaturen und hohe Ladezustände verstärkt wird.^{[88][6][89]} Sie folgt einer Arrhenius-Kinetik und das Wachstum der SEI auf der Anode wird als primäre Ursache angenommen.^{[90][91]} Auch eine chemische Umwandlung der SEI bei erhöhter Temperatur wird beschrieben.^{[92][93]} Zyklische Alterung dagegen wird auf diverse Mechanismen zurückgeführt, die an Anode und Kathode ablaufen. Sie sind in Tab. 1 aufgeführt und erläutert.

Tab. 1: Alterungsmechanismen, die bei der Zyklierung von Lithium-Ionen-Zellen auftreten können

| Alterungsmechanismus | betrifft... | Referenzen |
|--|-------------------|-----------------|
| Mechanische Beschädigung durch Volumenarbeit bei der Interkalation/Deinterkalation in Verbindung mit Deckschichtwachstum | Anode, Kathode | [94] |
| Kontaktverlust und SEI-Beschädigung in Folge steigender Kompressionskräfte | Anode | [95] |
| Phasenumwandlungen mit damit verbundenen strukturellen Veränderungen | Kathode | [96] |
| | Anode | [97][98] |
| Irreversible Interkalation von Lithium durch wachsende Elektrodenpolarisierung („Li-Trapping“) | Anode | [99] |
| Irreversible Abscheidung metallischen Lithiums (Lithiumplattierung) | Anode | [100][101][102] |
| Aktivmasseverlust durch Kobaltauflösung | Kathode | [92][103] |
| Übergangsmetallauflösung und Migration zur Anode | Kathode, Anode | [104][105][96] |
| Elektrischer Kontaktverlust von Aktivmassepartikeln | Kathode | [106] |
| Beschädigung des Aktivmaterials durch Gasfreisetzung aus dem Binder bei hohen Temperaturen | Anode | [41] |
| Cointerkalation von PC aus dem Elektrolyten | Anode | [107][108] |

2.3.2 Alterungsmechanismen graphitbasierter Anoden

Ein Großteil der in der Literatur diskutierten Alterungsphänomene und damit einhergehende irreversible Kapazitätsverluste werden der Graphitanode zugerechnet. Die zu Grunde liegenden Mechanismen werden im Folgenden näher erläutert. In Bezug auf ihre alterungsrelevanten Auswirkungen lassen sich die Mechanismen den Oberbegriffen „Verlust nutzbaren Lithiums“, „Aktivmasseverlust“ und „Anstieg des ohmschen Innenwiderstands“ zuordnen.^[109] Die meisten Alterungsmechanismen stellen jedoch ein komplexes Zusammenwirken von Effekten dar und lassen sich daher nicht eindeutig kategorisieren. In der nachfolgenden Diskussion der entsprechenden Alterungsmechanismen wird anstatt von Aktivmasseverlust von struktureller Alterung gesprochen. Diese soll alle Phänomene beinhalten, die mit einer Strukturveränderung des graphitischen Aktivmaterials einhergehen.

Verlust nutzbaren Lithiums

Ein Verlust nutzbaren Lithiums liegt dann vor, wenn Lithiumionen in einer der Interkalations-/Deinterkalationsreaktion nicht mehr zugänglichen chemischen Form immobilisiert werden, ohne dass sich dabei etwas an der Speicherkapazität des Aktivmaterials selbst ändert.

Ein solcher Prozess tritt schon bei der Formierung der Zelle in Form der SEI-Bildung auf und setzt sich als SEI-Wachstum über die Lebensdauer der Zelle fort. Dies geschieht, wie zuvor erwähnt, bereits durch Lagerung der Zelle.

Die Zyklierung kann jedoch mit mechanischer Beanspruchung des Aktivmaterials einhergehen, die zur stetigen Nachbildung unpassivierter, reaktiver Graphitoberfläche führt. Diese wird mit einer SEI-Schicht belegt, was mit einer Immobilisierung von Lithiumionen einhergeht.^{[94][95]} Die im Elektrolyten enthaltenen organischen Carbonate bilden dabei Zersetzungsprodukte der Form ROCO_2Li oder CO_2OLi .^[110] Die genaue Zusammensetzung hängt von der Elektrolytrezeptur ab.^[111] Neben dieser organischen SEI existiert eine anorganische SEI, die vor allem aus LiF als Hauptreduktionsprodukt des Leitsalzes LiPF_6 besteht. Weiter werden Li_2CO_3 , Li_2O und LiOH als mögliche Komponenten beschrieben.^[112] Die so gebildeten Deckschichten weisen Dicken von einigen Å bis zu einigen 100 Å auf.^[113] Ihr Wachstum korreliert mit dem Kapazitätsverlust der Zelle.^[99] Die Wachstumsrate und damit die resultierende Alterung folgt einer Arrhenius-Kinetik.^{[105][105]} Der Verlust nutzbaren Lithiums gilt als eine Hauptursache der Zellalterung.^{[106][114]}

Die Deckschichten können zudem Poren in der Aktivmasse besetzen und so die Lithiumdiffusion verlangsamen, was zu steigender Polarisierung führt.^{[110][115]} Deckschichtwachstum wird begünstigt durch hohe Temperaturen^[116] und hohe SOC-Fenster.^[117] Die Immobilisierung von Lithium in derartigen Deckschichten kann auch Folge von Lithiumplattierung sein.^[73] An metallischen Lithiumoberflächen reagiert der Elektrolyt in nahezu identischer Weise wie an Graphitoberflächen.^{[118][70]} Wächst das Lithiummetall an der Oberfläche schwammartig und in Form von Dendriten, so bildet es eine große reaktive Oberfläche.^[110] Durch Überlithiierung plattierte Graphitelektroden weisen eine Oberflächenmorphologie auf, die mit derjenigen gealterter Lithiummetallelektroden vergleichbar ist. Lithiumverlust und Diffusionshemmung durch Deckschichtwachstum werden auch hier als Alterungseffekte beschrieben.^[70] Liegt bei der Lithiumplattierung dendritisches Wachstum vor, so können Lithiumkristalle bei der Reoxidation den elektrischen Kontakt verlieren.^{[85][84]} In der Folge liegt das Lithium zwar metallisch vor, ist aber dennoch immobilisiert und trägt ebenfalls zur Alterung durch Verlust nutzbaren Lithiums bei.

In Zyklientests wird in der Anfangsphase ein linearer Zusammenhang zwischen Lithiumverlust und Kapazitätsabnahme beobachtet.^[119] Unter realistischen Betriebsbedingungen kommerzieller Zellen werden Verluste nutzbaren Lithiums sowohl durch Elektrolytzersetzung, als auch durch Lithiumplattierung als primäre Alterungsmechanismen angenommen.^[120]

Waldmann et al. nehmen an, dass bei Zyklierung unterhalb von 25°C die Lithiumplattierung dominiert, während bei höheren Temperaturen vor allem SEI-Wachstum zur Alterung beiträgt.^[105]

Strukturelle Alterung

Graphitpartikel sind unter zyklischer Belastung mechanischem Stress ausgesetzt, der strukturelle Änderungen nach sich zieht. Dabei muss unterschieden werden zwischen Veränderungen der Oberflächenmikrostruktur einerseits und makroskopischen Veränderungen im Partikelgefüge andererseits.

Durch häufige Interkalation und Deinterkalation nimmt der Ordnungsgrad des oberflächennahen Graphits ab, die durchschnittliche Kristallitgröße sinkt.^{[121][122]} In der Folge entstehen vermehrt irreversible Speicherplätze für Lithiumionen, wie sie typischerweise in ungeordneten Kohlenstoffen beobachtet werden.

Dies kann zu einem moderaten Kapazitätsverlust führen. Zusätzlich kann an der durch Mikrorisse neu gebildeten Oberfläche SEI wachsen, was ebenfalls zur Alterung beiträgt.^[98] Diese Phänomene beruhen zwar auf einer strukturellen Veränderung der Aktivmasse, bewirken jedoch eine Immobilisierung von Lithium und sind daher in der Auswirkung dem Verlust nutzbaren Lithiums zuzurechnen.

Nicht nur Kristallite, sondern auch Partikel können in kleinere, niedriger orientierte Strukturen zerfallen und so die aktive Oberfläche der Elektrode vergrößern.^[121] Dies wird als Folge von Stress besonders in der frühen Phase der Zyklisierung beschrieben und mit Alterung durch elektrischen Kontaktverlust in Verbindung gebracht.^[95] Auch ein Mechanismus, bei dem ganze Partikel durch Deckschichtwachstum und Gasentwicklung den elektrischen Kontakt verlieren, wurde beschrieben.^[4] Ist ein Teil der Aktivmasse für die Lade-/Entladereaktion nicht mehr verfügbar, so kann darin auch interkaliertes Lithium irreversibel gebunden werden. Dieses Phänomen ist als „Lithium Trapping“ beschrieben worden.^[99]

Das Ablösen von Graphitlamellen durch Cointerkalation von Lösemittelmolekülen wird typischerweise bei PC-basierten Elektrolyten beobachtet. Es wird vermutet, dass Interkalationsverbindungen der Form $\text{Li(sol)}_y\text{C}_6$ anstelle von LiC_6 gebildet werden.^[123] Durch ausreichend hohe Anteile an EC im Elektrolyten kann dies unterdrückt werden.^[124]

Anstieg des ohmschen Innenwiderstands

Sowohl die kalendarische, als auch die zyklische Alterung von Lithium-Ionen-Zellen ist mit einem Anstieg des ohmschen Innenwiderstands verbunden.^{[90][125]} Dieser geht mit den zuvor aufgeführten Alterungsmechanismen einher und wird daher nicht separat diskutiert.

2.3.3 Inhomogenitäten im Betrieb von Lithium-Ionen-Zellen

Typische Zellformate für die automobiler Anwendung enthalten einige Meter der Elektrodenfolien, die aufgewickelt und in die den Zellabmessungen entsprechende Form gebracht werden. Die thermische und mechanische Situation sowie die resultierende Stromdichteverteilung sind daher nicht homogen.

Für großformatige Pouchzellen werden beim Laden und Entladen Temperaturmaxima in der Mitte der Zelle festgestellt. Die Inhomogenität nimmt mit sinkender Außentemperatur, steigendem Entladestrom und fortschreitender Alterung zu.^[126] Für zylindrische Zellen wurde ein zur Zellwand hin abfallender Temperaturgradient gefunden, der mit steigender Kühlungsrate zunimmt.^{[127][128]} Außerdem werden in Simulationen Temperaturminima in Polnähe vorausgesagt, da dort ein schneller Wärmetransport gegeben ist.^[129] Auf Grund erhöhter Überspannungen wird in Polnähe auch eine beschleunigte Alterung vorhergesagt.^[130]

Für die Ausprägung von Temperaturverteilungen entscheidend sind einerseits die Wärmeentstehung durch die elektrochemischen Prozesse in der Zelle und der Wärmeabtransport andererseits. Erstere besteht bei Lithium-Ionen-Zellen im Wesentlichen aus der Joule-Wärme, die sich aus der Ohmschen Verlustleistung ergibt.^[131]

Für den Wärmeabtransport bieten die metallischen Ableiterfolien und die damit verbundenen Zellpole einen bevorzugten Weg, was die zu den Polen hin sinkende Zelltemperatur erklärt.

Die Temperaturverteilung beeinflusst die Verteilung der Stromdichte über den Elektrodenwickel. In zylindrischen 18650-Zellen konnte eine radiale und achsiale Verteilung des Lithiierungsgrads der Anode beobachtet werden, die dem zuvor erwähnten Temperaturverteilungsbild entspricht.^[132] Ein weiterer Einflussfaktor hierfür ist die Anordnung der Stromableiter. Ist deren Abstand zu groß, so steigt die Inhomogenität der Stromdichte.^[133] So haben Friesen et al. bei Pouchzellen in Ableiternähe beschleunigte Alterung der Anode beobachtet.^[120]

Durch Schwellen des Elektrodenwickels über die Lebensdauer können Wellen und Hohlräume in selbigem entstehen.^[134] Dies kann lokal zu begünstigten oder benachteiligten Strompfaden führen. Ähnliches gilt für Defekte, die im Herstellprozess der Wickelkomponenten begründet sind. So wurde lokal begrenzte Lithiumplattierung durch Stromdichtemaxima in Folge von Porositätsdefekten im Separator beschrieben.^[135] Es wird vermutet, dass der Separator einen Großteil der mechanischen Deformationen in der Zelle aufnimmt, was zu Porenverschluss und damit verbunden zu erhöhten Innenwiderständen und Kapazitätsverlusten führen kann.^[136]

Generell wird beobachtet, dass die nutzbare Energiedichte einer Zelle mit steigender Inhomogenität abnimmt, da die Aktivmasse nicht gleichmäßig ausgenutzt wird.^[133] Die Zellgeometrie und makroskopische Defekte in den Materialien haben somit einen wichtigen Einfluss auf die Zellalterung.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Verwendete Zelltypen

Zellgattung A

Bei Zellgattung A handelt es sich um prismatische Zellen im PHEV2-Zellformat mit einer Nennkapazität von 25 Ah. Die Anode besteht aus Graphit als Aktivmaterial, das mit einem Leitruß und einem SBR/CMC-Binder gemischt und auf eine Kupferfolie aufgebracht ist. Die Schichtdicke nach Kalandrierung beträgt $\sim 60 \mu\text{m}$. Die Kathode besteht aus $\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$ als Aktivmaterial, gemischt mit einem Leitruß und einem PVDF-Binder und aufgebracht auf eine Aluminiumfolie. Ein EC/DMC-basierter Elektrolyt mit LiPF_6 als Leitsalz wird verwendet, sowie ein dreilagiger PP/PE/PP-Separator.

Die Elektroden sind in der in Abb. 6 angedeuteten Richtung aufgewickelt und mit den Polen über einen Aluminiumableiter auf der Kathoden- und einen Kupferableiter auf der Anodenseite kontaktiert.

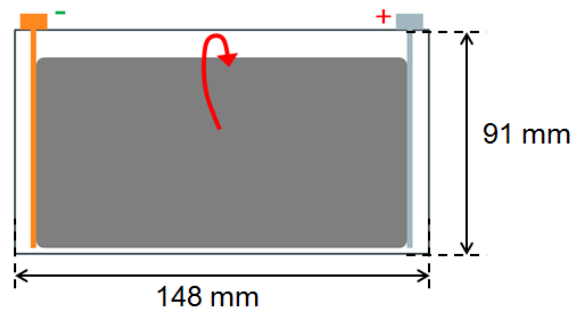


Abb. 6: Schematische Darstellung der Wickeleinbausituation von Zelldesign A

Zellgattung B

Zellen der Zellgattung B werden in dieser Arbeit selbst assembliert. Es handelt sich um einlagige Pouchzellen mit einer Nennkapazität von 30 mAh. Die Zellkomponenten und Rohmaterialien sind in Tab. 2 aufgelistet.

Tab. 2: Zellkomponenten und Rohmaterialien für Zellgattung B

| Komponente | Material | Typbezeichnung | Hersteller | ggf. Anteil |
|------------|---|------------------|-----------------------|-------------|
| Anode | Kupferfolie | Typ A | Fukuda | |
| | Graphit (Aktivmaterial) | SMG-N-HE2-20 | Hitachi | 96,7% |
| | NaCMC (Binder) | MAC500LC | Nippon Paper Chemical | 1,0% |
| | SBR (Binder) | BM451-B | Zeon Corp. | 1,3% |
| | Leitruß | Cnergy Super C45 | Timcal | 1,0% |
| Kathode | Aluminiumfolie | A1N30H18 | Nippon Foil | |
| | $\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$ (Aktivmaterial) | HED NCM111 | BASF | 94,0% |
| | PVDF (Binder) | W#7200 | Kureha | 2,0% |
| | Leitfähiger Kohlenstoff | SFG6L | Hitachi | 3,0% |
| | Leitruß | Super P | Timcal | 1,0% |
| Separator | PE/PP/PE | EM2000 | Celgard | |
| Elektrolyt | EC/PC/DMC/EMC 1 mol/L LiPF_6 Additive | / | / | / |

Die Kathodenbeschichtung hat die Abmessungen 3,10 cm x 5,00 cm, die Anodenbeschichtung 3,25 cm x 5,15 cm. Durch Variation der Schichtdicke und Beladung der Anode bei gleichbleibender Kathode werden drei verschiedene Kapazitätsverhältnisse zwischen Anode und Kathode erzeugt. Die detaillierten Daten der drei Zelltypen sind im Unterkapitel 3.1 dargelegt.

Beide Elektroden werden ausgestanzt und unter Vakuum getrocknet, die Kathode 15 h bei 150°C und die Anode 5 h bei 130°C. Stromableiterfahnen aus chromiertem Aluminium (Kathode) und Nickel (Anode) werden mittels Ultraschallschweißen angefügt. Die Elektroden werden durch lasergeschnittene Separatoren mit den Abmessungen 3,6 cm x 5,4 cm getrennt in einen Pouch eingesetzt und so nochmal für 15 h bei 95°C unter Vakuum getrocknet. Nach direkter Überführung in eine Ar-gefüllte Glovebox werden die Zellen mit 400 µL Elektrolyt befüllt und verschweißt.

Zellgattung C

Bei Zellgattung C handelt es sich um prismatische Zellen im PHEV2-Zellformat mit einer Nennkapazität von 37 Ah. Die Elektrodenbestandteile sind mit Zelldesign A vergleichbar: Die Anode besteht aus einem Graphit mit Leitruß und SBR/CMC-Binder auf Kupferfolie, die Kathode aus $\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$ Leitruß und PVDF-Binder auf Aluminiumfolie.

Die Anodenschichtdicke beträgt ~50 µm. Der Elektrolyt ist EC/DMC-basiert mit LiPF_6 als Leitsalz. Es wird ein zweilagiger Aramid-Keramik-Separator verwendet.

Die Elektroden sind in einem Wickel aufgewickelt, der gegenüber Zelldesign A um 90° gekippt ist. Abb. 7 verdeutlicht die Einbausituation mit den oben parallel zur Wickelrichtung verlaufenden Aluminium- und Kupferstromableitern, die mittels periodisch an den Elektroden angeordneten Ableiterfahnen an die Polen kontaktiert sind.

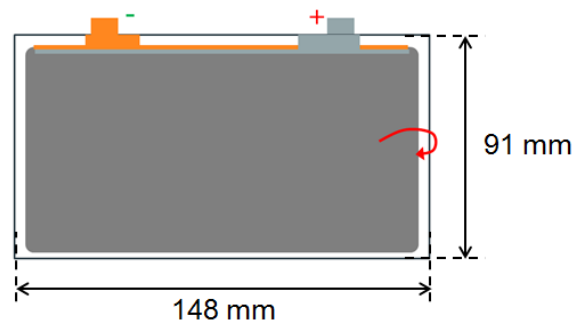


Abb. 7: Schematische Darstellung der Wickeleinbausituation von Zelldesign C

3.2 Elektrische Alterungs- und Charakterisierungstests

3.2.1 Alterungsprofile für prismatische Zellen

Konstantstrom-Alterungstest

Beim Konstantstrom-Alterungstest werden die Zellen mit konstanter C-Rate geladen und entladen. Beim Laden ist der Konstantstromladung (CC-Schritt) bis zu einer Ladeschlussspannung von 4,1 V jeweils eine Konstantspannungsphase (CV-Schritt) bis zu einem Strom von C/20 angeschlossen. Zwischen CC- und CV-Schritt liegt eine Pause von ca. 30 s, die für eine Untersuchung im Rahmen einer anderen Arbeit benötigt wird. Die Pausenzeit nach jedem Halbzyklus beträgt 10 min. Die Entladung erfolgt mit konstantem Strom bis zur Entladeschlussspannung von 2,5 V. Der Ablauf eines Zyklus ist in Abb. 6 dargestellt.

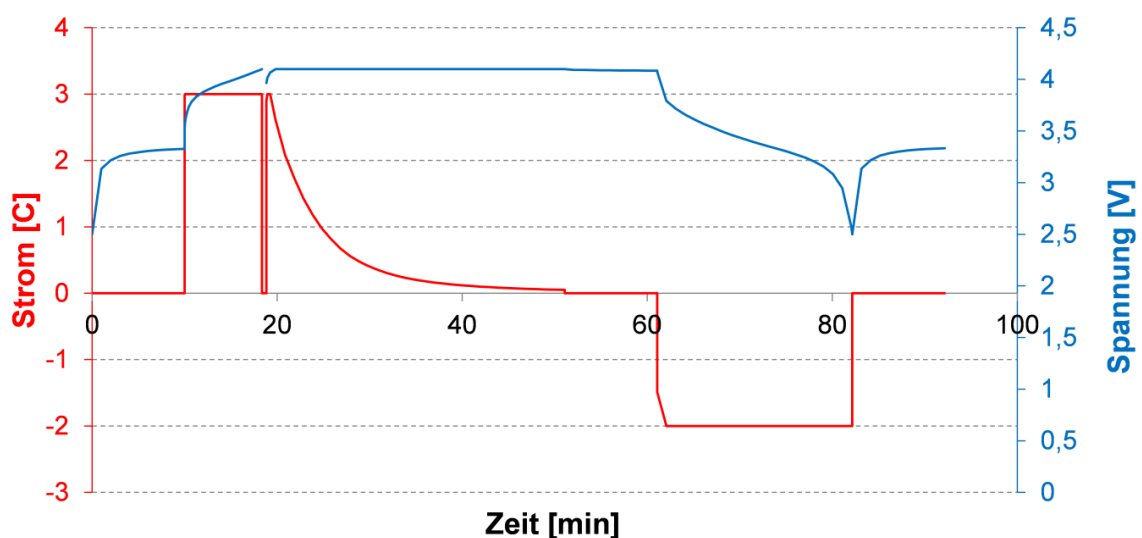


Abb. 8: Ablauf eines Zyklus des Konstantstrom-Alterungstests

Nach jeweils 100 Zyklen bei der jeweiligen Testtemperatur wird eine Charakterisierungsphase durchlaufen. Dazu werden die Zellen für 3 h auf 23°C temperiert und mit 1C geladen mit einer Konstantspannungsphase bei 4,1 V bis zu einem Strom von C/20. Nach einer Pause von 30 min werden die Zellen mit 1C bis 2,5 V entladen. Nach weiterer Pausenzeit von 30 min wird dieser Zyklus fünfmal wiederholt und die letzte gemessene Entladekapazität für die SOH-Bestimmung genutzt.

Pulsstrom-Alterungstest

Zu Beginn des Pulsstrom-Alterungstests werden die Zellen für 3 h auf -15°C temperiert, um dann wiederholt für je 15 s mit einem Strom von 8C geladen zu werden. Zwischen den 8C-Pulsen beträgt die Pausenzeit 5 s.

In jedem Puls wird der Strom in einer Konstantspannungsphase reduziert, sobald eine Ladesschlussspannung von 4,1 V erreicht ist. Wird in einem Zyklus in einem CV-Schritt ein Strom von 1C unterschritten, bevor die 15 s Pulszeit abgelaufen sind, wird die Zelle als vollgeladen definiert. Nach einer Pausenzeit von 10 Min folgt dann eine Entladung mit 2C bis zu einer Entladeschlussspannung von 2,5 V. Nach weiteren 10 min Pausenzeit ist

ein Zyklus abgeschlossen und es starten erneut die 8C-Pulse. Der Ablauf eines Zyklus ist in Abb. 9 dargestellt.

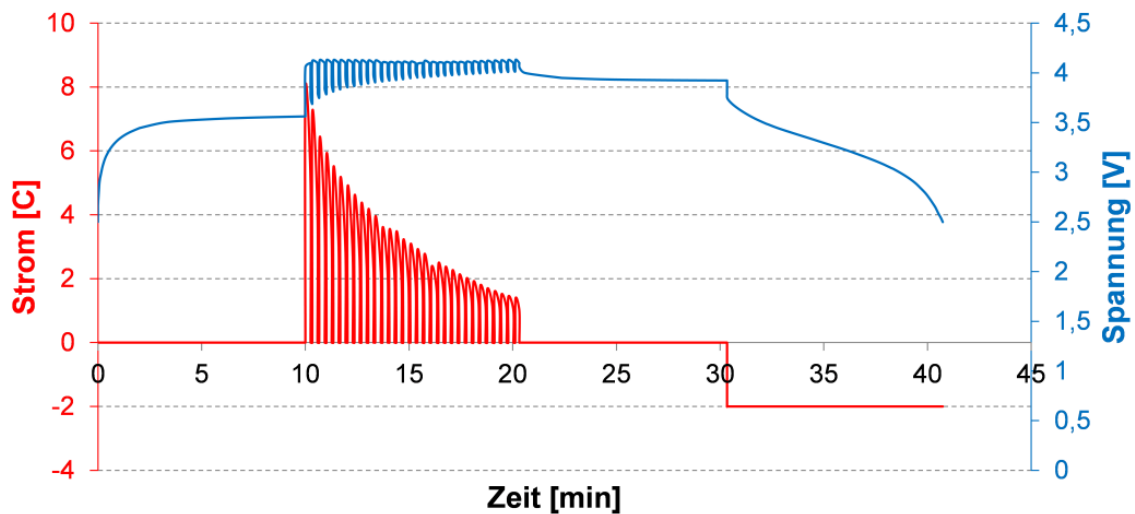


Abb. 9: Ablauf eines Zyklus des Pulsstrom-Alterungstests

Nach je 25 Zyklen wird eine Charakterisierung durchgeführt, die derjenigen des Konstantstrom-Alterungstests entspricht.

Erweiterter Konstantstrom-Alterungstest

Der erweiterte Konstantstrom-Alterungstest unterscheidet sich in zwei Punkten vom zuvor erwähnten Konstantstromalterungstest. Zum einen ist der technischen Spezifikation des eingesetzten Zelltyps entsprechend das Spannungsfenster verändert. Die Ladeschlussspannung beträgt 4,15 V, die Entladeschlussspannung 3,0 V. Zum anderen werden die Charakterisierungsphasen gemäß folgendem Ablauf nach jeweils 50 Zyklen durchlaufen: Die Temperatur wird auf 23°C eingestellt nach 3 h Temperierungszeit ein Lade-/Entladezyklus mit 1C absolviert, um die Kapazität zu messen. Es folgt ein Ladevorgang bei 0,1C mit anschließender 1C-Entladung bei 23°C und ein weiterer solcher Zyklus nach erneuter Temperierung auf Testtemperatur. In dieser als Charakterisierungsphase bezeichneten Prozedur beträgt die Pausenzeit 30 min nach jedem Halbzyklus.

3.2.2 Konditionierung von Pouchzellen

Die Pouchzellen werden nach der Assemblierung zunächst zur Formierung zweimal mit einer Stromrate von 0,1C auf 4,2 V geladen und auf 3,0 V entladen. Es schließt sich eine Lagerungszeit von ca. zwei Wochen bei einer Spannung von 3,6 V an, bis die Konditionierung für die Zellöffnung beginnt.

Dazu werden die Zellen im Klimaschrank für vier Stunden auf 20°C temperiert. Anschließend werden sie mit einer Stromrate von 1C zwischen den Spannungsgrenzen 3,0 V und 4,2 V geladen und entladen. Beim Laden ist jeweils eine Konstantspannungsphase bis zu einem Strom von C/20 angeschlossen. Die Pausenzeit nach jedem Halbzyklus beträgt 30 min.

3.2.3 Auswerteverfahren der differentiellen Spannung

Die Ladevorgänge bei 0,1C während der Charakterisierungsphasen des erweiterten Konstantstrom-Alterungstests werden zur Auswertung der differentiellen Spannung genutzt. Dieses Verfahren dient der Quantifizierung von Kapazitätsverlusten anhand des Spannungsverhaltens nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht.^[137] Ihm liegt daher die Näherung zu Grunde, dass die 0,1C-Entladekurve näherungsweise einer OCV-Kurve entspricht. Weiter wird analog zu den Untersuchungen von Ecker et al. angenommen, dass Maxima in der Ableitung der Spannung nach dem Ladezustand bei der Vollzelle einer Phasenumwandlung im Aktivmaterial entsprechen und dass sämtliche beobachtete Peaks ausschließlich von der Anode stammen.^[97]

Aus den aufgezeichneten Spannungskurven werden die Ableitungen durch Auftragung der Differenzenquotienten aus Spannung und Ladezustand angenähert. Die daraus entstehenden Kurven werden mit Splines geglättet und die lokalen Minima aus der Auftragung abgelesen.

3.2.4 Zelltestübersicht

Tab. 3: Übersicht der verwendeten Zelltypen

| Zellbezeichnung | Zellgattung | Alterungstest | Kapitel |
|------------------|-------------|---|---------|
| 2C/2C-Zelle | A | Konstantstrom-Alterungstest | 4.1 |
| 2C/3C-Zelle | | | |
| Pulszyklen-Zelle | | Pulsstrom-Alterungstest | |
| Pouchzelle Typ a | B | Pouchzell-Zyklentest | 4.2 |
| Pouchzelle Typ b | | | |
| Pouchzelle Typ c | | | |
| Zelltyp 1a | C | Erweiterter Konstantstrom-Alterungstest | 4.3 |
| Zelltyp 1b | | | |
| Zelltyp 2a | | | |
| Zelltyp 2b | | | |
| Zelltyp 2c | | | |
| Zelltyp 3b | | | |
| Zelltyp 3c | | | |

3.3 Präparationsmethoden

3.3.1 Zellöffnung

Um nachträgliche Degradation durch Luftkontakt zu vermeiden und eine sichere Handhabung von geladenen Zellen zu gewährleisten, werden die Zellen in einer argongefüllten Glovebox geöffnet. Bei den Pouchzellen geschieht dies durch Öffnen der Pouchfolie nahe der Versiegelung mittels einer Keramikscher. Bei prismatischen Zellen wird das Gehäuse außerhalb der Glovebox entlang der im linken Teil von Abb. 6 eingezeichneten Linien vorgeschwächt. In der Glovebox wird dann der von den beiden senkrecht verlaufenden Linien eingeschlossene Streifen des Aluminiumgehäuses mit einer Zange abgehoben und entfernt. Die Zange wird dann so angesetzt, dass der von den waagrecht verlaufenden Linien eingeschlossene Streifen analog zum Öffnen einer Dose abgedreht werden kann. So wird das Gehäuse in zwei Teile geteilt und der Wickel kann gemäß dem rechten Teil von Abb. 10 entnommen werden.

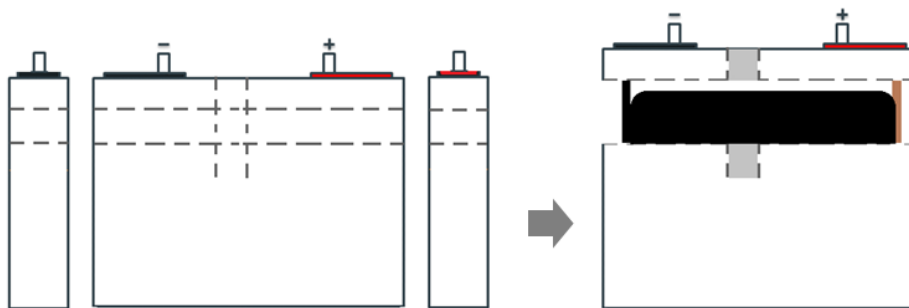


Abb. 10: Schematische Darstellung des Zellöffnungsprozesses einer prismatischen Zelle

Der Wickel wird anschließend von den Stromableitern getrennt und in je 50 cm langen Einzelabschnitten abgewickelt. Die Probennahme erfolgt nach Tab. 4, wobei L die Gesamtlänge des jeweiligen Wickels bezeichnet.

Tab. 4: Systematik der Probennahme aus prismatischen Zellen

| Probenbeginn im Wickel [cm] | Probenbezeichnung | Verwendung |
|-----------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| 50 | Anfang | Rückstellprobe, vereinzelt Analysen |
| L/2 | Mitte | Materialanalysen |
| L-100 | Ende | Rückstellprobe, vereinzelt Analysen |

Auf einen Waschvorgang der Proben wird verzichtet, da der gesamte Analyseprozess unter Luftausschluss stattfindet. So wird einerseits die Gefahr einer Beschädigung des zum Teil sehr fragilen Elektrodenmaterials minimiert. Andererseits wird auch eine Reaktion von interkaliertem Lithium mit Spuren von Wasser im Waschreagenz ausgeschlossen, die zu einem Fehler in der röntgenographischen Charakterisierung führen könnte.

3.3.2 Ionenstrahlschneiden von Elektrodenquerschnitten

Beim Ionenstrahlschneiden werden Anodenproben in Richtung der Flächennormalen mit einem Argon-Ionenstrahl bestrahlt, um durch Materialabtrag eine Querschnittsfläche freizulegen. Alle Proben werden mit einem Ionenstrahlschneid- und -poliergerät des Typs Hitachi IM4000 präpariert.

Dazu werden in der Glovebox ca. 3 x 5 mm große Fragmente der Anode mit einer feinen Schere vorpräpariert. Sie werden gemäß Abb. 11 in einem Probenhalter so fixiert, dass der abzutragende Bereich über eine Titanmaske übersteht. Der Probenträger wird mit Argon gefüllt gasdicht verschlossen und im Ölpumenvakuum des Ionenstrahlschneidgeräts wieder geöffnet. Argonionen werden in einer Penning-Ionenquelle erzeugt und mit 4 kV in Richtung der Probe beschleunigt.

Diese Spannung wird so niedrig gewählt, dass beim Auftreffen auf Graphit kein Rotglühen beobachtet wird, um die thermische Belastung der Probe zu begrenzen. Nach einer Bestrahlungszeit von 4 h wird der Probenträger wieder verschlossen und erst unter der Argonatmosphäre der Glovebox wieder geöffnet.

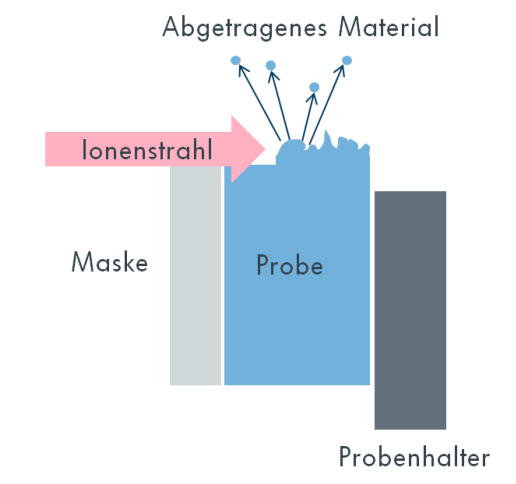


Abb. 11: Schematische Darstellung der Probenanordnung beim Ionenstrahlschneiden zur Erzeugung von Anodenquerschnitten

3.4 Analysemethoden

3.4.1 Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse

Für die elektronenmikroskopische Charakterisierung von Elektroden wird ein Feldemissions-elektronenmikroskop vom Typ Zeiss Supra 40P FEM verwendet. Dieses basiert auf dem Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie, bei dem das rasterartige Abtasten der Probenoberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl zur Bildgebung genutzt wird. Bei der Wechselwirkung mit der Probe entstehende Sekundärelektronen, Rückstreuerelektronen und charakteristische Röntgenstrahlung können hierfür genutzt werden.

Sämtliche in dieser Arbeit gezeigte elektronenmikroskopische Aufnahmen sind Sekundärelektronenbilder, die oberflächentopographischen Kontrast bieten. Neben der hohen Auflösung von bis zu < 10 nm ermöglicht die Art der Abbildung auch eine mit optischer Mikroskopie nicht erreichbare Tiefenschärfe, sodass auch bei der porösen Struktur einer Kompositelektrode eine durchgehend scharfe Abbildung erzielt werden kann.^[138] Die Aufnahmen erfolgten bei einem Abstand von 12 mm zwischen Elektronenquelle und Probe mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV.

Für die Analyse der Elementzusammensetzung in Form von Punkt- und Mappingmessungen wird die energiedispersive Röntgenanalyse genutzt. Sie basiert auf der spektralen Analyse der von der Probe durch Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl ausgesendeten charakteristischen Röntgenstrahlung. Die Messungen wurden bei einem Probenabstand von 12 mm und einer Beschleunigungsspannung von 10 kV mit einem Siliziumdrift-EDX-Detektor vom Typ Oxford X-MaxN durchgeführt. Zur Detektion von Kohlenstoff werden dabei die K_{α} -Emissionslinien herangezogen.

Als Maß für die Quantifizierung von Kohlenstoff wird über die Intensitäten der Emissionslinien integriert, die durch die beiden Elektronenübergänge $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ von der L-Schale in die K-Schale des Kohlenstoffatoms entstehen. Die Intensität dieser Linien steigt mit der Konzentration des Elements im analysierten Probenvolumen. Da die Linienintensitäten bei rauen Probenoberflächen durch geometrische Effekte elementabhängig abgeschwächt werden können, wird die Analyse ausschließlich an ionenstrahlgeschnittenen Querschnittsflächen durchgeführt. Auf glatten Oberflächen ermöglicht die Methode eine Quantifizierung der enthaltenen Elemente.

3.4.2 Lichtmikroskopie

Für Übersichtsaufnahmen der Elektrodenoberfläche unmittelbar nach der Zellöffnung wurde eine in der Glovebox installierte Mikroskopkamera vom Typ DNT Digimicro verwendet.

3.4.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD – X-Ray Diffraction) dient in dieser Arbeit der Bestimmung des Lithiuminterkalationsgrades über die Gitterkonstanten verschiedener Interkalationsphasen des Graphits. Hierzu werden die (00x)-Reflexe gemessen und mittels eines geeigneten lokalen Fitverfahrens angepasst, das in Unterkapitel 4.1 erläutert wird.

Alle röntgendiffraktometrischen Messungen werden an einem 8-Achsen Spannungsdiffraktometer vom Typ Seifert XRD 3000 unter Verwendung einer Cr- K_{α} -Röntgenröhre durchgeführt. Für Punktmessungen wird eine Halbminilinsen (0,5 mm) zur Strahlfokussierung verwendet, für Mappingmessungen eine Minilinsen (1,0 mm, Blende 1,0 mm). In beiden Fällen wird der gemessene 2θ -Winkelbereich auf $34\text{-}42^{\circ}$ beschränkt, um die erforderliche Messzeit gering zu halten. Die Messzeit pro Punkt beträgt, sofern nicht anders erwähnt, 2 s.

Bei Mappingmessungen werden Flächen von bis zu 7,5 cm x 4,0 cm in einem regelmäßigen Raster gemessen. Um der unvollkommenen Planarität des Trägers Rechnung zu tragen, wird dabei die exakte z-Position jeweils an 5-10 Positionen bestimmt und auf die Gesamtheit der Messpunkte extrapoliert.

Die Anodenproben werden mit einer dünnen Polyethylenfolie (handelsüblicher Tesa-Film) überzogen, um sie vor direktem Luftkontakt zu schützen. Zuvor wurden die Proben mit handelsüblichem doppelseitigen Klebeband auf einem glatten Polyethylenträger aufgebracht. Der Träger wurde zuvor mit einer Kaptonfolie bedeckt, welche für die Röntgenstrahlung undurchlässig ist und gleichzeitig keine Röntgenreflexe im betrachteten 2θ -Bereich zeigt. Schematisch ist dieser Aufbau in Abb. 12 dargestellt.

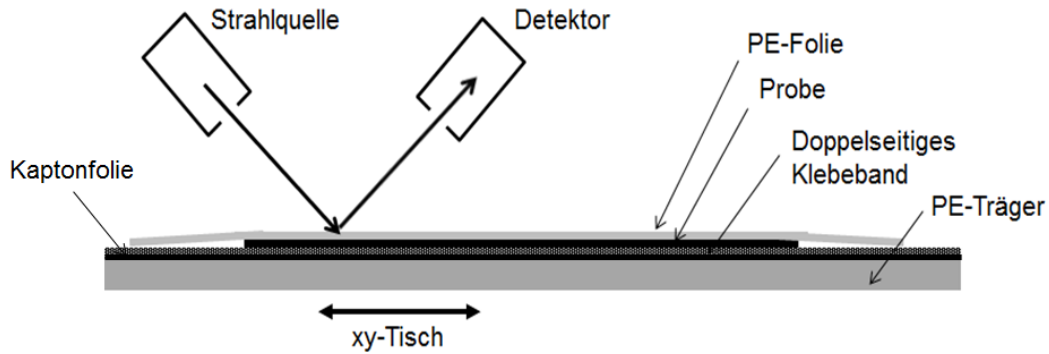


Abb. 12: Skizze der Probenanordnung in röntgendiffraktometrischen Mappingmessungen

3.4.4 Halbzellmessung

Zur Bestimmung der lokal elektrochemisch entnehmbaren Lithiummenge in der Anode werden Halbzellen in Form von Knopfzellen im CR3032-Format assembliert. Die Einzelkomponenten sind in Abb. 13 in der Reihenfolge ihres Verbaus gezeigt.

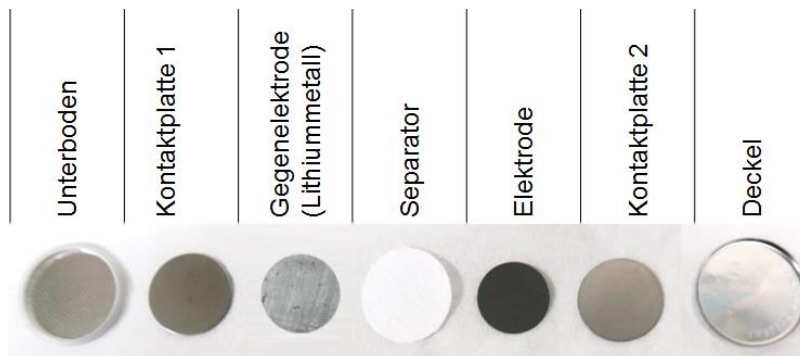


Abb. 13: Komponenten einer Halbzelle in der Reihenfolge des Einbaus von links nach rechts

Alle metallischen Komponenten bestehen aus Edelstahl. Zur gleichmäßigen Kontaktierung ist der Elektrodenstack in zwei Kontaktplatten eingefasst. Als Gegenelektrode dient Lithiummetall (Alfa Aesar 99,9 %), das unmittelbar vor der Verwendung oberflächlich gereinigt und auf einen Durchmesser von 14 mm ausgestanzt wurde. Als Separator wird ein Glasfaser-Mikrofilter (Whatman, 270 μm) mit einem Durchmesser von 17 mm verwendet. Die Zellen werden mit 100 μL eines Elektrolyten aus EC/PC/DMC/EMC 4:1:1:2 mit 1 mol/L LiPF_6 befüllt.

Aus der zu charakterisierenden Graphitelektrode werden Elektroden von 13 mm Durchmesser ausgestanzt. Um mechanische Beschädigung zu vermeiden, wird bei den Anoden aus geöffneten Zellen auf ein Ablösen der Rückseite der doppelseitig beschichteten Elektrode verzichtet. Dem dadurch erhöhten ohmschen Widerstand am Übergang zur Kontaktplatte wird durch sehr niedrige Stromraten Rechnung getragen. Bei Halbzellen, die aus ungealtertem Elektrodenmaterial hergestellt werden, kommt eine industriell hergestellte Anode zum Einsatz, deren Zusammensetzung derjenigen von Zellgattung C entspricht.

Alle Messungen laufen nach mindestens fünfstündiger Temperierung auf 20°C im Klimaschrank ab. Die Spannungsgrenzen betragen 0,02 V bis 2 V. Alle Messprozeduren beginnen mit 10 Vollzyklen mit einer konstanten Stromrate von 0,1C als Formierung und variieren dann mit dem Elektrodenmaterial und der beabsichtigten Messaussage gemäß Tab. 5. Die Pausenzeit zwischen zwei Halbzyklen beträgt jeweils 30 min. Zu beachten ist, dass die Graphitelektrode in der Halbzelle als Kathode arbeitet und „Laden“ daher die Delithierungsreaktion bezeichnet.

Tab. 5: Messprozeduren für Halbzellen

| Elektrode | Messaussage | Messablauf | Messwert |
|---------------------|---|---|--|
| Gealterte Elektrode | Maximal entnehmbare Kapazität | <ul style="list-style-type: none"> - Laden mit 0,1C - CV-Phase bis 0,01C - 30 Min Pause - Entladen mit 0,1C - 30 Min Pause - 5 Wiederholungen | Kapazität im ersten Halbzyklus (Delithierung) |
| | Speicherkapazität des Aktivmaterials | <ul style="list-style-type: none"> - Entladen mit 0,1C - 30 Min Pause - Entladen mit 0,05C - 30 Min Pause - Entladen mit 0,01C - 30 Min Pause - Laden mit 0,1C - CV-Phase bis 0,01C - 30 Min Pause - 3 Wiederholungen | Integrierte Entladekapazitäten im letzten Zyklus |
| Neue Elektrode | Einstellen eines definierten Ladezustands | Laden mit 0,1C bis $t = x/10$ Stunden (t: Ladezeit, x: % SOC) | / |

4 ERGEBNISSE

4.1 Röntgenographische Ladezustandsbestimmung

Die Interkalation von Lithium in eine Graphitelektrode erfolgt über weite SOC-Bereiche in Form diskreter Phasen, die sich im Abstand der Graphenschichten, dem Gitterparameter c , unterscheiden. Elektrochemisch eingestellte Ladezustände finden ihre Entsprechung in Phasenzusammensetzungen, die sich mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie charakterisieren lassen. Qualitativ sind die Lithiuminterkalationsphasen des Graphits bereits Gegenstand diverser röntgendiffraktometrischer^{[139][140][51][52][141][142][143]} und neutronendiffraktometrischer^{[144][145][146]} Studien gewesen. Darauf basierend wird ein Verfahren entwickelt und validiert, das eine quantitative Phasenanalyse zur Bestimmung von Ladezuständen im Rahmen der Post-Mortem-Analyse ermöglicht. Ziel dieses Verfahrens ist es einerseits, Ladezustände orts aufgelöst bei inhomogen gealterten Elektroden aus großformatigen Zellen zu bestimmen. Andererseits ermöglicht die Methode eine Unterscheidung zwischen reversibel und irreversibel interkaliertem Lithium, sowie eine Beurteilung der Frage, ob neben der Interkalation auch andere Prozesse zur reversiblen, elektrochemisch gemessenen Kapazität einer Zelle beitragen.

4.1.1 Vorüberlegungen zur Umsetzbarkeit der Methode

Die Interkalation von Lithium in Graphit erfolgt zwischen den Graphenschichten und ist mit einer Veränderung des Schichtabstandes verbunden. Mit der Röntgendiffraktometrie lassen sich die durch Lithiuminterkalation induzierten Änderungen der Graphitstruktur anhand dieses Parameters detektieren.^[51] Da sich im Zuge der Interkalation diskrete Phasen herausbilden, ist die Beschreibung von Interkalationszuständen als ein Problem der röntgenographischen Phasenanalyse zu behandeln. Zu unterscheiden ist dabei zwischen Phasen, die eine definierte Stöchiometrie aufweisen, und Interkalationsstufen, die über die Besetzungsperiodizität der Zwischenschichten definiert sind. Anhand des Gitterparameters c lassen sich nur letztere unterscheiden.

In der Literatur existieren unterschiedliche Annahmen zur Existenz von Stufen und Phasen. Am besten definiert sind die Phasen LiC_6 , die der ersten Interkalationsstufe zugeordnet wird, sowie LiC_{12} , das in der zweiten Stufe vorliegt. Des Weiteren wurden Phasen mit den Stöchiometrien LiC_{18} , LiC_{24} , LiC_{27} , LiC_{30} , LiC_{36} und LiC_{72} berichtet.^{[51][52][141][142][143]} Für LiC_{18} ist nicht abschließend geklärt, ob es in der zweiten Stufe mit verringerter lateraler Konzentration (2L-Phase) vorliegt^{[51][52]} oder in der dritten Stufe.^{[146][144]} Rietveldanalysen von Yao et al. zufolge ist der Abstand besetzter Schichten zudem von deren Besetzungsgrad abhängig.^[143]

Aus den dort angegebenen Einzelschichtabständen ergibt sich eine um ca. 0,03 Å kleinere Gitterkonstante der Phase LiC_{18} im Vergleich zu LiC_6 . Für die dritte Interkalationsstufe werden zudem die Zusammensetzungen LiC_{24} ^{[142][52]} und LiC_{27} ^{[51][143]} vorgeschlagen. Eine vierte Stufe mit der Stöchiometrie LiC_{36} wurde in mehreren Arbeiten nachgewiesen^{[51][52][143]}. Für niedrigere Lithiumkonzentrationen ist dagegen umstritten, ob diskrete Phasen oder eine kontinuierliche, flüssigkeitsartige Verteilung des Lithiums auftreten.

Die Vielzahl der postulierten Phasen hängt damit zusammen, dass der theoretische 2Θ -Abstand der resultierenden Röntgenreflexe mit abnehmender Besetzungsperiodizität ebenfalls abnimmt. So sind die verdünnten Phasen auf Grund überlagernder Peaks experimentell schwer zu unterscheiden. Ebenso schwer unterscheidbar kann sein, ob ein beobachteter Peak aus zwei Stufen oder aber aus einer Stufe mit lateralen Konzentrationsunterschieden besteht. Hinzu kommt die Tatsache, dass die zitierten Arbeiten in der Regel hochgeordneten Graphit (HOPG) zum Gegenstand haben, wohingegen in den in dieser Arbeit untersuchten Anoden Naturgraphit und damit ein Material niedrigerer kristalliner Ordnung verwendet wurde. Für ungeordneten Kohlenstoff wurde berichtet, dass das Stufenphänomen der Graphitinterkalation nur bedingt anwendbar ist, bei kommerziell hergestelltem synthetischen Graphit wurde das Fehlen der Phase LiC_{18} beobachtet.^[52]

Für diese Arbeit gilt es ein Modell auszuwählen, das an realen Elektroden mit nicht definierter Ladezustandsverteilung und über ein möglichst weites SOC-Fenster eine valide Bestimmung des Lithiumbeladungsgrads ermöglicht. Ein solches Modell muss die folgenden Voraussetzungen erfüllen:

- (1) Der Gitterparameter c muss eine endliche Anzahl messtechnisch unterscheidbarer Werte annehmen.
- (2) Es muss eine eindeutige Zuordnung zwischen Gitterparameter c und Lithiumstöchiometrie bestehen.
- (3) Es muss konsistent mit dem Interkalationsverhalten des untersuchten Aktivmaterials sein.

Aus Voraussetzung (1) folgt, dass sehr verdünnte Phasen sowie die Möglichkeit flüssigkeitsartiger Interkalation vernachlässigt werden. Voraussetzung (2) gebietet, dass die Anzahl angenommener Interkalationsstufen mit der Phasenanzahl identisch ist.

Zur Beurteilung von Voraussetzung (3) wird eine den Anoden aus Zellgattung C identische Elektrode in einem Halbzellexperiment gegen Lithiummetall galvanostatisch zyklisiert. Es wurde ein geringer Strom von 0.1C angewendet, um die durchlaufenen Potentialstufen deutlich erkennen zu können. Die Potentialverläufe während des ersten Zyklus sind in Abb. 14 dargestellt.

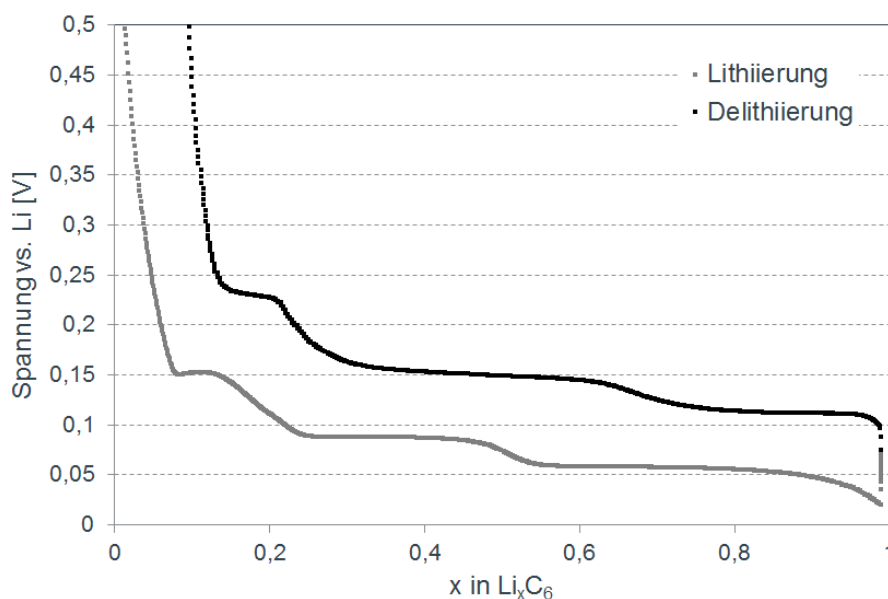


Abb. 14: Galvanostatische 0,1C-Lade-/Entladekurve für eine Graphitelektrode gegen Lithiummetall im ersten Zyklus mit drei unterscheidbaren Potentialplateaus.

Es sind bei der Lithiierung und Delithiierung jeweils drei Potentialplateaus zu beobachten, die als Koexistenzbereiche von jeweils zwei Interkalationsphasen interpretiert werden.^[52] Die Anzahl und Lage der Plateaus stimmt mit den Beobachtungen von Dahn et al. an synthetischem Graphit überein. Danach wird das erste Plateau mit $0,5 < x < 1$ als Koexistenzbereich der ersten und zweiten Interkalationsstufe interpretiert. Das zweite Plateau mit $0,25 < x < 0,5$ wird der zweiten und dritten Stufe zugeordnet, während die verdünnte Stufe 2L nicht auftritt.^[52] Das dritte Plateau wird der vierten Stufe oder verdünnteren Phasen zugeordnet. Auf Grundlage der Halbzellergebnisse wird in den im Folgenden diskutierten Fitansätzen die Stufe 2L und damit die Stöchiometrie LiC_{18} nicht berücksichtigt. Da somit dem Gitterparameter von Stufe 2 eindeutig die Stöchiometrie LiC_{12} zugeordnet werden kann, ist Voraussetzung (2) erfüllt. Die Erfüllung von Voraussetzung (1) erfordert eine geeignete Näherung, auf die im Unterkapitel 4.1.3 hingeführt wird.

Die Zuordnung der Interkalationsstufen zu den zugehörigen Stöchiometrien wird nach Ohzuku et al. getroffen. Ebenso wird der Schichtabstand im Graphit für die jeweilige Interkalationsstufe n gemäß Ohzuku et al. mit Gleichung (4.1) berechnet.^[51] Die resultierenden Werte sind in Tab. 6 aufgeführt.

$$(4.1) \quad d_{(00n)} = 3,703 + (n - 1) * 3,355$$

Tab. 6: Auflistung der als Grundlage für den Fitansatz gewählten Interkalationsstufen mit den zugehörigen Stöchiometrien und d_{00x} -Abständen nach Ouzuku et al.^[51]

| | Interkalationsstufe | | | |
|---------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Stöchiometrie | LiC_6 | LiC_{12} | LiC_{27} | LiC_{36} |
| d_{00x} [Å] | 3,703 (d_{001}) | 7,06 (d_{002}) | 10,4 (d_{003}) | 13,8 (d_{004}) |

4.1.2 Definition der Messparameter für Punkt- und Mappingmessungen

Die Auswahl der Messparameter hat zum einen die Minimierung systematischer Fehler in der Messanordnung zum Ziel. Zum anderen muss ein Kompromiss zwischen Ortsauflösung, 2Θ -Winkelauflösung und Messzeit gefunden werden.

Notwendige Voraussetzung für eine reproduzierbare Messung ist die chemische Stabilität der Probe über die Messzeit. Sie wird bei allen durchgeführten Messungen durch eine Wiederholungsmessung nach Abschluss der Mappingmessung an den ersten Messpunkten überprüft. Besonders kritisch ist die Probenalterung bei vollgeladenen Anoden, da die Lithiuminterkalationsverbindungen des Graphits sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind.^[147] Die Proben werden daher, wie im experimentellen Teil beschrieben, vor Luftwirkung geschützt präpariert.

Die benötigte 2Θ -Winkelauflösung wird durch die Breite und den Abstand der aufzulösenden Röntgenreflexe bestimmt. Zur röntgendiffraktometrischen Ladezustandsbestimmung wird nur der Bereich der Diffraktogramme betrachtet, in dem die (00x)-Reflexe liegen, welche sich mit dem Abstand der Graphenschichten in der Graphitstruktur verändern. Mit der literaturbekannten Gitterkonstanten c des Graphits lassen sich die zu erwartenden Reflexpositionen aller diskreten Interkalationsphasen bestimmen, wie in Tab. 7 aufgelistet.^[51] Je nach Energie der verwendeten Röntgenstrahlung ergeben sich daraus verschiedene 2Θ -Winkel. Für die Messungen wird eine Chrom- K_{α} -Röntgenquelle verwendet, da diese mit 2,2897 Å die niedrigste verfügbare Wellenlänge besitzt und so die größtmögliche Peakauflösung ermöglicht.

Da unter den verfügbaren Strahlquellen Chrom mit 2,2897 Å die längste Wellenlänge besitzt, resultiert die größte Peakauflösung. Daher fällt die Wahl auf diese Röntgenröhre. Der gemessene 2Θ -Winkelbereich wird gerade so gewählt, dass die erwarteten Reflexe für reinen Graphit und die erste Interkalationsstufe komplett erfasst werden. Indem nur Reflexe innerhalb dieses Bereichs ausgewertet werden, wird eine Messzeitverkürzung erreicht.

Tab. 7: Theoretische Positionen der (00x)-Reflexe von Lithiuminterkalationsphasen des Graphits, abgeleitet vom Literaturwert für reinen Graphit und umgerechnet in d_{001} -Schichtabstände sowie 2Θ -Winkel für verschiedene verfügbare Röntgenquellen

| | Interkalationsstufe | | | | |
|-------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | Graphit |
| d_{001} [Å] | 3,70 | 3,53 | 3,47 | 3,44 | 3,35 |
| $^{\circ}2\Theta_{\text{Cu}}$ | 24,03 | 25,21 | 25,65 | 25,88 | 26,59 |
| $^{\circ}2\Theta_{\text{Cr}}$ | 36,05 | 37,85 | 38,53 | 38,88 | 39,97 |
| $^{\circ}2\Theta_{\text{Fe}}$ | 30,33 | 31,83 | 32,40 | 32,69 | 33,59 |
| $^{\circ}2\Theta_{\text{Co}}$ | 27,98 | 29,36 | 29,88 | 30,14 | 30,97 |

Weiter beeinflusst die Röntgenoptik sowohl die Orts- als auch die Winkelauflösung. Abb. 15 zeigt exemplarische Messungen an einer elektrochemisch auf 2,5V vs. NMC-Elektrode entladenen Graphitelektrode, bei denen verschiedene Optiken im Strahlengang zum Einsatz kamen. Die Messzeit beträgt jeweils zwei Sekunden, was für die Aufnahme großflächiger Mappings als realistischer Zielwert anzusehen ist. Wie für ungeladenen Graphit zu erwarten, erscheint der (001)-Reflex des Graphits als Hauptpeak. Er besitzt bei den Messungen mit Kollimator und Halbminilinse eine vergleichbar geringe Breite und erreicht im Maximum ~200 Detektorcounts. Im Fall der Minilinse ist die Peakbreite deutlich erhöht. Durch die signifikant höhere Intensität, im Maximum ~1600 Detektorcounts, wird jedoch eine Schulter bei größeren 2Θ -Winkeln sichtbar.

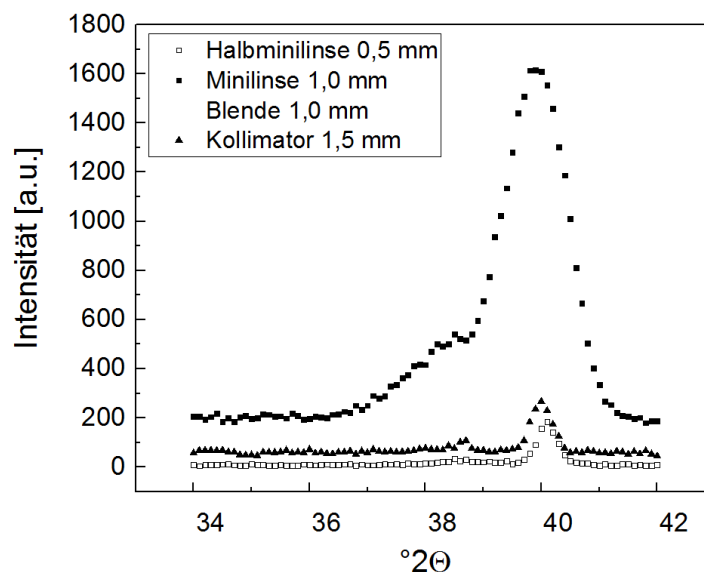


Abb. 15: Röntgendiffraktogramme einer elektrochemisch entladenen Graphitelektrode gemessen mit verschiedenen optischen Versuchsaufbauten

Ohne an dieser Stelle eine genaue Phasenanalyse vorzunehmen, lässt sich sagen, dass lithiumhaltige Phasen vorliegen. Bei der Messung mit Minilinse wäre dies experimentell nicht feststellbar und beim Kollimator erschwert auswertbar gewesen in Folge der geringen Intensität. Zwar wäre bei erhöhter Messzeit eine klare Trennung der Peaks und damit eine einfache Auswertbarkeit der Phasenverhältnisse gegeben, dies kommt jedoch wegen der Problematik zeitlich begrenzter Probenstabilität bei Mappingmessungen nicht in Frage. Es wird daher für die Mappingmessungen die Röntgenoptik mit Minilinse ausgewählt.

Für Punktmessungen dagegen wird die Halbminilinse verwendet, da sie bei der dabei möglichen längeren Messzeit eine höhere Winkelauflösung bietet. Da die Reflexe der verdünnten Interkalationsphasen auch hier dichter zusammenliegen als es ihrer Halbwertsbreite entspricht, ist in beiden Fällen eine Anpassung der Diffraktogramme mit einem geeigneten Fitverfahren nötig. Der gemessene 2Θ -Bereich und das Fitverfahren werden bei allen Messungen konstant gehalten, um möglichst hohe Vergleichbarkeit zu erreichen. Das Vorgehen zur quantitativen Phasenanalyse wird im folgenden Kapitel erläutert.

4.1.3 Entwicklung eines Fitverfahrens zur Ableitung des Ladezustands

Die Probeneigenschaften wie auch die Messzeitlimitierung setzen der Auswahl eines geeigneten Fitverfahrens enge Grenzen. Da nur ein Reflex jeder Phase im gemessenen Winkelbereich liegt, kommt eine auf dem Gesamtdiffraktogramm basierte Anpassung wie das Rietveld-Verfahren nicht in Frage.

Auch ein äußerer Standard definierter Phasenzusammensetzung kann nicht angewendet werden, da sich reine Phasen oder definierte Gemische von Interkalationsverbindungen elektrochemisch nicht herstellen lassen. Zwar können etwa in Halbzelleexperimenten definierte Ladezustände des Graphits eingestellt werden, diese lassen sich jedoch theoretisch durch beliebige Linearkombinationen von Interkalationsphasenanteilen darstellen. So können lediglich die absoluten Intensitäten angepasster Peaks zueinander ins Verhältnis gesetzt werden, um die Phasenanteile abzuschätzen. Dieses Vorgehen setzt die Annahme voraus, dass die Massenschwächungskoeffizienten für Röntgenstrahlung für alle Phasen identisch sind. Da es sich bei allen Phasen um Graphitstrukturen handelt, die sich lediglich durch geringe Massenanteile Lithium und eine mit der Interkalation einhergehende Veränderung einer Gitterkonstanten unterscheiden, wird diese Annahme zunächst als Hypothese getroffen. Die Gesamtmethode wird anschließend anhand der Fähigkeit zur Beschreibung definierter elektrochemisch eingestellter Ladezustände validiert.

Als Anpassungsfunktion zur Peakentfaltung wird die Pearson-VII-Funktion gewählt. Die darin enthaltene Verschränkung von Gauss- und Lorentzfunktion trägt der signifikanten, aus den experimentellen Bedingungen resultierenden Gaussverbreiterung insbesondere bei den Messungen mit Minilinse Rechnung. Im Vergleich zur Voigt-Funktion liefert sie eine bessere Beschreibung an den Rändern der Peaks in die zuvor als lineare Funktion angepasste Basislinie. Die theoretischen Reflexabstände der Interkalationsphasen werden mit sinkendem Lithiumanteil geringer, so dass die Überlagerung der Peaks zunimmt. Zudem sind die bei sehr geringen Ladezuständen beschriebenen flüssigkeitsartigen, verdünnten Phasen nicht erfassbar, weder kristallografisch, noch im Hinblick auf ihren Beitrag zum Lithiumgehalt der Elektrode.^[148]

So stellt die Wahl der Anzahl anzupassender Phasen grundsätzlich eine Näherung dar. Dem steigenden Fehler bei der Identifikation lithiumarmer Phasen steht jedoch ihr geringer Einfluss auf das Endergebnis entgegen. Als dieses wird der Lithiumanteil im Phasengemisch, ausgedrückt als x in Li_xC , angesehen. Bei der Auswahl geeigneter Fitparameter steht daher die Fähigkeit zur reproduzierbaren Bestimmung einer Lithiumstöchiometrie im Vordergrund, nicht jedoch die vollständige Beschreibung aller enthaltenen Phasen. Im Hinblick auf die Anwendbarkeit der Methode als Routinemessung muss zudem der Fitaufwand berücksichtigt werden. Eine weitere Verfeinerung des Fits durch zusätzlich berücksichtigte Phasen bietet lediglich einen Mehrwert, wenn sie zu einer Änderung des Werts x in Li_xC über die angenommenen Fehlergrenzen hinaus führt.

Für die Berechnung der Lithiumanteile x in Li_xC werden die in Tab. 6 aufgeführten Stöchiometrien der Interkalationsphasen herangezogen. Mit ihnen werden die Phasenanteile gewichtet und der Lithiumanteil ergibt sich als Linearkombination gemäß Gleichung (4.2).

$$(4.2) \quad x = \frac{\sum_i \frac{A_i}{x_i}}{\sum_i A_i}$$

A_i : Integrierte Peakfläche der Phase i x_i : Lithiumanteil der Phase i

Die Festlegung der Peakzentren für den Fit orientiert sich ebenfalls an den in Tab. 7 angegebenen Werten. Es besteht jedoch auf Grund von Schwankungen im z-Abstand der Probe ein messpunktabhängiger Offset in den Peakpositionen, dem mit folgendem Vorgehen begegnet wird. Zunächst wird die Gesamtheit aller Messungen aufgetragen und anhand eines sicher identifizierbaren Peaks ein Intervall für dessen Peakposition bestimmt, in dem sämtliche Messungen liegen. Als diese Referenz wird bei geladenen Elektroden der (001)-Reflex von LiC_6 verwendet, bei ungeladenen Proben der (002)-Reflex reinen Graphits. Aus diesen Intervallen ergeben sich analog zur Berechnung von Ohzuku et al. die Intervalle für alle weiteren Phasen.^[51] Diese werden im Fit als feste Schranken gesetzt.

Nach dieser Vorgehensweise werden zunächst Diffraktogramme einer vollgeladenen und eine ungeladenen Elektrode aus einem der Alterungsversuche aus Unterkapitel 4.4 unter Berücksichtigung verschiedener Anzahlen von Interkalationsphasen analysiert. Dabei werden jeweils Messungen unter Verwendung der Minilinse und der Halbminilinse gegenübergestellt. Die angefitzten Diffraktogramme für die geladene Anode sind in Abb. 16, die Fitergebnisse in Tab. 8 dargestellt.

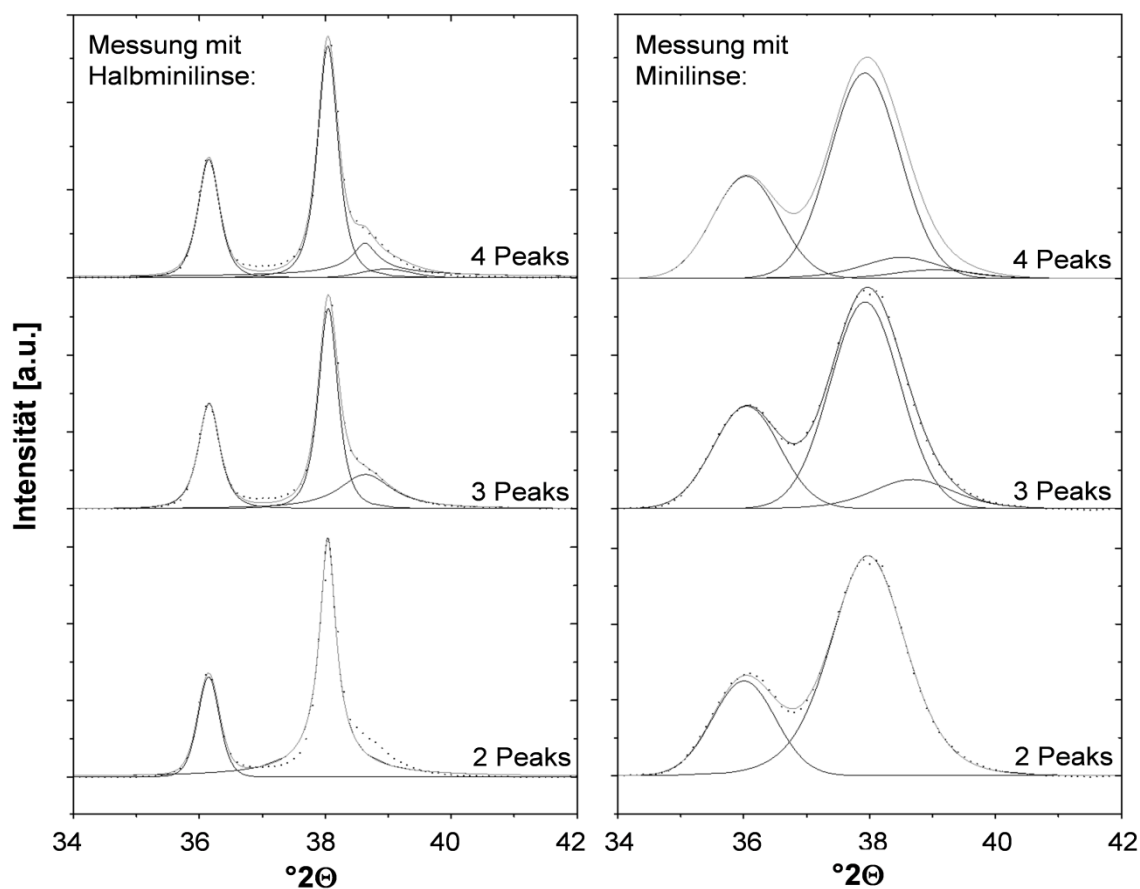


Abb. 16: Diffraktogramm einer geladenen Anode, gemessen mit Halbminilinse (links) und Minilinse (rechts) und angepasst mit zwei (unten), drei (Mitte) und vier Phasen (oben)

Tab. 8: Vergleich der Fitmodelle anhand einer Punktmessung an einer geladenen Anode

| Berücksichtigte Phasen | Messung mit Halbminilinse | | Messung mit Minilinse | |
|------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| | R ² | x in Li _x C | R ² | x in Li _x C |
| 1, 2 | 0,69595 | 0,103 | 0,998976 | 0,105 |
| 1, 2, 3 | 0,95973 | 0,100 | 0,99078 | 0,104 |
| 1, 2, 3, 4 | 0,993709 | 0,099 | 0,99160 | 0,104 |

Bei Verwendung des Fitmodells mit den Phasen LiC₆ und LiC₁₂ sind bei der Messung mit Halbminilinse bereits in der Auftragung deutliche Abweichungen zwischen Messwerten und aufsummierter Anpassungskurve zu erkennen, die sich auch in einem geringen R²-Wert widerspiegeln. Die Messung mit Minilinse kann hier zu einer Fehlinterpretation führen. Die Schulter des Hauptpeaks ist wegen dessen Verbreiterung nicht zu erkennen und eine Vernachlässigung lithiumärmerer Phasen, deren Vorliegen in der Vergleichsmessung mit Halbminilinse nachgewiesen ist, führt zu keiner Verschlechterung der Fitqualität. Im Gegenteil ist sogar der R²-Wert größer als bei den anderen Fitmodellen. Dies zeigt, dass der R²-Wert bei diesen Messbedingungen nicht als Kriterium für die Validität des Fitmodells geeignet ist. Er kann lediglich bei einem gegebenen Modell die Güte des Fits quantifizieren. Er unterscheidet sich bei den drei Fitmodellen für die Minilinse kaum, wenn zusätzlich die Phasen LiC₁₈ und LiC₂₄ angenommen werden.

Bei den Messungen mit Halbminilinse dagegen weist der R²-Wert einen deutlichen Trend auf. Er steigt mit Berücksichtigung der weiteren Phasen. Dies kann als Indiz gesehen werden, dass in der Realität alle vier Phasen in der Probe vorhanden sind. Ein Fitmodell, das alle enthaltenen Phasen umfasst, ermöglicht theoretisch die höchste Genauigkeit in der Bestimmung der Lithiumstöchiometrie. Da die Probe und der Messpunkt für die Messungen mit beiden Linsen identisch sind, ist die Aussage zur Validität des Modells auf die Minilinse übertragbar. Auf Grund der im nachfolgenden Unterkapitel näher diskutierten Messfehler ist jedoch eine Angabe des Lithiumgehalts x in Li_xC lediglich auf zwei signifikante Stellen sinnvoll. Bei diesem Genauigkeitsgrad ergibt sich im Endergebnis kein Unterschied zwischen der Verwendung von drei oder vier Phasen im Modell. Dies gilt für die Halbminilinse genauso wie für die Minilinse, weshalb als Standardmethode für vollgeladene Elektroden das Fitmodell mit drei Phasen gewählt wird. Probenbedingte Abweichungen werden in der Auswertung erläutert. Absolut sind die ermittelten Lithiumanteile mit der Minilinse ca. 4% höher. Diese Abweichung wird aber in dieser Arbeit als vertretbar im Rahmen der Messfehler bewertet. Die analog dazu durchgeführten Messungen an einer ungeladenen Elektrode sind in Abb. 17 und Tab. 9 dargestellt.

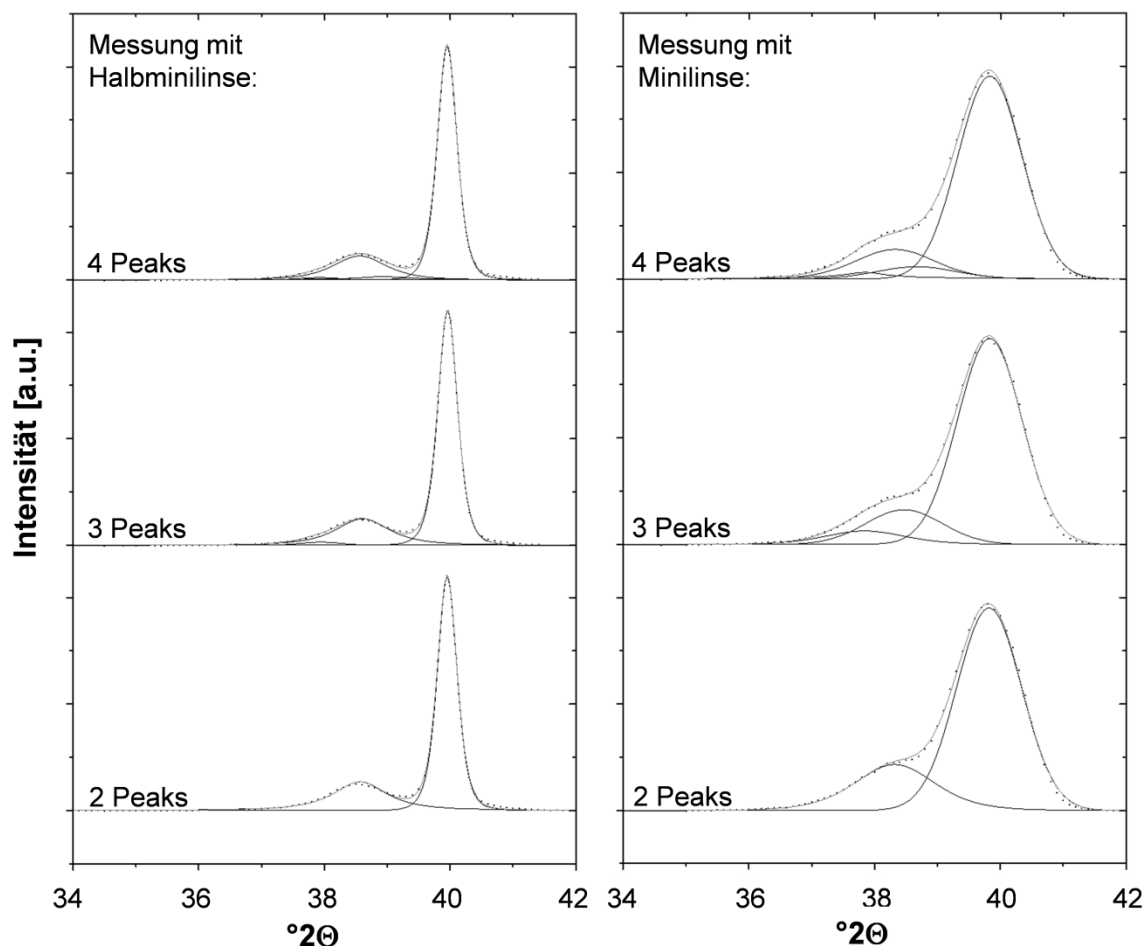


Abb. 17: Diffraktogramme einer ungeladenen Anode, gemessen mit Halbminilinse (links) und Minilinse (rechts) und angepasst mit zwei (unten), drei (Mitte) und vier Phasen (oben)

Tab. 9: Vergleich verschiedener Fitmodelle anhand einer Punktmessung an einer ungeladenen Anode

| Berücksichtigte Phasen | Messung mit Halbminilinse | | Messung mit Minilinse | |
|------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| | R ² | x in Li _x C | R ² | x in Li _x C |
| Graphit, 3 | 0,99123 | 0,016 | 0,998694 | 0,013 |
| Graphit, 3, 2 | 0,99234 | 0,015 | 0,998782 | 0,014 |
| Graphit, 3, 2, 4 | 0,99262 | 0,015 | 0,985336 | 0,014 |

Bei der ungeladenen Probe wurden die Phasen Graphit und LiC₁₈ in allen Fitmodellen angenommen. Zusätzlich wurden LiC₁₂ bzw. LiC₂₄ hinzugefügt. Sämtliche Fits weisen bei beiden Linsen eine hohe Fitqualität auf mit R²-Werten, die mit einer Ausnahme > 0,99 sind. Bei den Messungen mit der Halbminilinse tritt erneut, wenn auch weniger ausgeprägt, eine Steigerung der Fitgüte (R²) mit Anzahl berücksichtigter Phasen auf. Bei der Minilinse liegt kein Trend vor. In beiden Fällen lassen sich in der Auftragung keine signifikanten Abweichungen von Messwerten und Fit erkennen.

Eine Aussage über die reale Anzahl enthaltener Phasen ist so nicht sicher möglich. Gleichzeitig weichen die Endergebnisse für die Fits mit zwei bzw. drei im Modell enthaltenen Phasen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht voneinander ab. So wird analog zum Vorgehen bei geladenen Elektroden die Peaküberlagerung aus drei Phasen als Standard-fitmodell definiert.

4.1.4 Fehlerbetrachtung

Für eine Abschätzung der Messfehler gilt es zunächst die Fehlerquellen und –arten zu identifizieren. In der Wahl des Fitmodells, das prinzipiell nur diskrete Phasen und deren Beitrag zum Ladezustand erfassen kann, liegt ein systematischer Fehler. Dieser wird separat im Unterkapitel 4.1.5 behandelt. Unter der Annahme eines validen Modells liegen weitere Fehler in der Durchführung des Fits und in Schwankungen der Peakpositionen durch inhomogene z-Abstände der Messpunkte. Beide Fehlerquellen werden hier kombiniert betrachtet.

Den z-Wertschwankungen wird durch die Festlegung von Intervallen für die Peakpositionen im Fitverfahren begegnet, die sich an den minimalen und maximalen beobachteten Peakmaxima orientieren. Im Fitverfahren wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Fitqualität innerhalb dieser Schranken optimiert. Da Peakbreite und –form auf Grund der hohen Inhomogenität des Materials im Fit nur in sehr weiten Grenzen vorgegeben werden, ist der mathematisch optimierte Fit nicht zwangsläufig derjenige, der die reale Phasenzusammensetzung am besten wiedergibt. Zusätzlich enthält das Fitverfahren keine Abhängigkeit der exakten Peakpositionen untereinander, sondern nur die der Intervalle. Um die Maximalfehler aus dem Fitverfahren abzuschätzen, werden an jeweils einer voll- und einer ungeladenen Anode die Fits an der oberen und unteren Schranke des Intervalls für die Peakpositionen durchgeführt. Dabei sind die Peakpositionen festgesetzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 18 (links ungeladen, rechts vollgeladen) im Vergleich zum regulären Fit dargestellt.

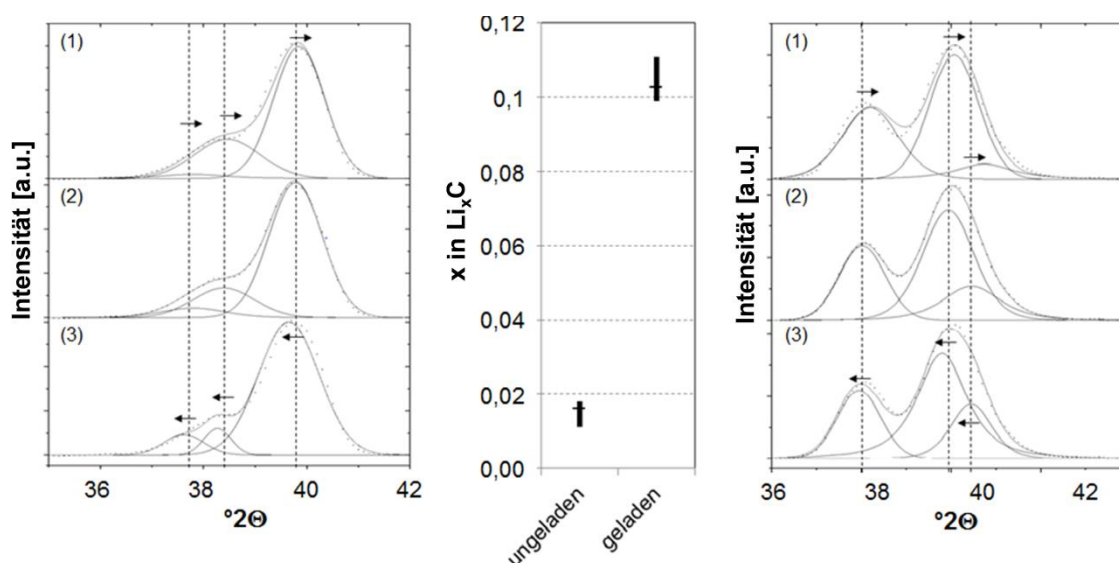


Abb. 18: Fitergebnisse an ungeladenen (links) und geladenen (rechts) Anoden unter Annahme der minimalen (1), maximalen (3) und nach kleinsten Fehlerquadraten optimierten (2) Peakposition, sowie die daraus resultierenden Fitergebnisse (Mitte)

Tab. 10: Zusammenfassung aller in Abb. 18 dargestellter Fitergebnisse mit zugehörigem R^2 -Wert und Standardabweichungen bei 10 Messungen derselben Position mit 2/3/10s Messzeit pro Einzelmessung

| | | ungeladen | geladen |
|--------------------------------|--|--|--|
| x in Li_xC | Fitergebnis x in Li_xC | 0,016 ($R^2=0,998824$) | 0,103 ($R^2=0,999345$) |
| | Obere Schranke Fit | 0,018 ($R^2=0,993091$) | 0,111 ($R^2=0,985885$) |
| | Untere Schranke Fit | 0,011 ($R^2=0,983517$) | 0,099 ($R^2=0,995997$) |
| | Mittelwert Fitergebnisse | 0,016 | 0,103 |
| | Standardabweichung | 0,003 (2 s) 0,002 (5 s) 0,001 (10 s) | 0,007 (2 s) 0,005 (5 s) 0,002 (10 s) |

Die aus den Fitergebnissen an den Schranken ermittelten Lithiumanteile werden als untere und obere Fehlergrenzen angesehen. So ergeben sich die im mittleren Teil von Abb. 18 dargestellten asymmetrischen Fehlerbalken. Nimmt man vereinfachend an, dass die mathematische Fitqualität keinerlei Indiz für eine gute Abbildung der realen Phasenzusammensetzung ist, so wäre von einem symmetrischen Fehlerintervall um den realen Wert auszugehen. Da das Ergebnis des regulären Fits bei der geladenen Anode niedriger, bei der entladenen höher als das Zentrum des Fehlerintervalls liegt, spricht diese Betrachtung für eine tendenzielle Unterbestimmung des SOC-Fensters.

Außerdem zeigt die Fehlerbetrachtung einen größeren absoluten Fehler für die vollgeladenen Elektroden als für die ungeladenen. Hierbei ist aber zu bedenken, dass nur die reinen Fitfehler berücksichtigt sind. Der eingangs erwähnte systematische Fehler zeigt eine entgegengesetzte SOC-Abhängigkeit, wie im folgenden Unterkapitel gezeigt wird.

4.1.5 Validierung der Methode

Im Unterkapitel 1.1.2 wurden lediglich vollgeladene und ungeladene Elektroden verglichen, um bei diesen Extremwerten die Resultate verschiedener Methoden zu vergleichen. Da die Definitionen von 0 % und 100 % SOC sich auf das limitierte Lithiumreservoir der Kathode und die Spannungsgrenzen in einer Graphit/NMC-Vollzelle beziehen, kann hieraus keine Aussage über die Vergleichbarkeit zwischen elektrochemisch und röntgenographisch ermittelten Ladezuständen getroffen werden. Die theoretischen Ladezustandbegrenzungen einer Graphitanode sind durch die reinen Phasen Graphit und LiC_6 gegeben, werden aber in einer realen Zelle nicht erreicht. Für einen Vergleich mit elektrochemischen Ladezuständen sind vielmehr die elektrochemisch vollständig ge- und entladenen Anoden als Referenzwerte zu betrachten. Eine Validierung der Methode kann nur anhand elektrochemisch dazwischen eingestellter Ladezustände erfolgen. Dies wird experimentell an Halbzellen mit Lithiummetallelektrode durchgeführt, da hierbei die Gegenelektrode zum einen ein stabiles Potential ohne nennenswerte Überspannungen und zum anderen einen Lithiumüberschuss liefert.

Für die Halbzellen werden Graphitanoden mit einem Aktivmasseanteil von 96,7 % eines Naturgraphits (spez. Kapazität 362 mAh/g) verwendet. In der Anode befinden sich zudem ein Leitruß und ein NaCMC/SBR-Binder. Mit einem Durchmesser von 13 mm ergibt sich eine theoretische Kapazität von 3,43 mAh. Da die Kapazität der Graphitanode limitierend ist, entspricht dies der Zellkapazität. Als Gegenelektrode wird frisch gereinigtes Lithiummetall (12 mm Durchmesser), als Separator Whatman Glasfaserfilter verwendet. Hieraus werden mit 100 μ L EC/DMC-basiertem Elektrolyt gefüllte Knopfzellen assembliert, die mit 0,1C zwischen 0,02 V und 2,0 V zyklisiert werden, bis sich eine konstante Delithierungskapazität einstellt. Anschließend werden die Graphitelektroden mit 0,1C ladezeitgesteuert auf 0/25/50/75/100 % SOC lithiiert. Die so konditionierten Zellen werden geöffnet und die Anoden auf einem Probenträger mit PE-Folie überzogen und fixiert. Auf das Waschen der Elektroden wird verzichtet, um eine SOC-vermindernde Reaktion mit Wasserspuren im Lösungsmittel auszuschließen.

Bereits an der Färbung der Elektroden lassen sich die beteiligten Phasen abschätzen, wie Abb. 19 zeigt. Ist die vollgeladene Anode golden gefärbt, so wird der Farbeindruck bei 75 % dunkler und leicht grünlich, was für Koexistenz von LiC_6 und LiC_{12} spricht. Die Blautöne bei 25 % und 50 % SOC weisen auf LiC_{12} hin. ^[148]



Abb. 19: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Graphitanoden, die in Halbzellversuchen auf verschiedene Ladezustände eingestellt wurden

Die mit der Minilinsen gemessenen Röntgendiffraktogramme aller Anoden sind im rechten Teil von Abb. 20 dargestellt. Bei den auf 0 bzw. 100 % SOC eingestellten Elektroden fällt zunächst auf, dass in der Halbzelle annähernd reine Phasen, d.h. Graphit im entladenen und LiC_6 im geladenen Zustand, erreicht werden. Zwar befinden sich in beiden Fällen Schultern im Bereich teilgeladener Phasen um $38^\circ 2\theta$. Diese sind jedoch deutlich weniger ausgeprägt als in der Vollzelle. Bei 75% SOC ist der Hauptpeak im Bereich teilgeladener Phasen. Daneben liegt auch LiC_6 vor. Zwischen 50 % und 25 % SOC sind kaum Unterschiede zu erkennen, da in beiden Fällen ein breiter Peak im teilgeladenen Bereich um $38^\circ 2\theta$ beobachtet wird, der sich lediglich mit geringerem SOC zu höherem Winkel verschiebt. Hier sind im Fitverfahren die größten Fehler zu erwarten, was sich in der Auswertung bestätigt.

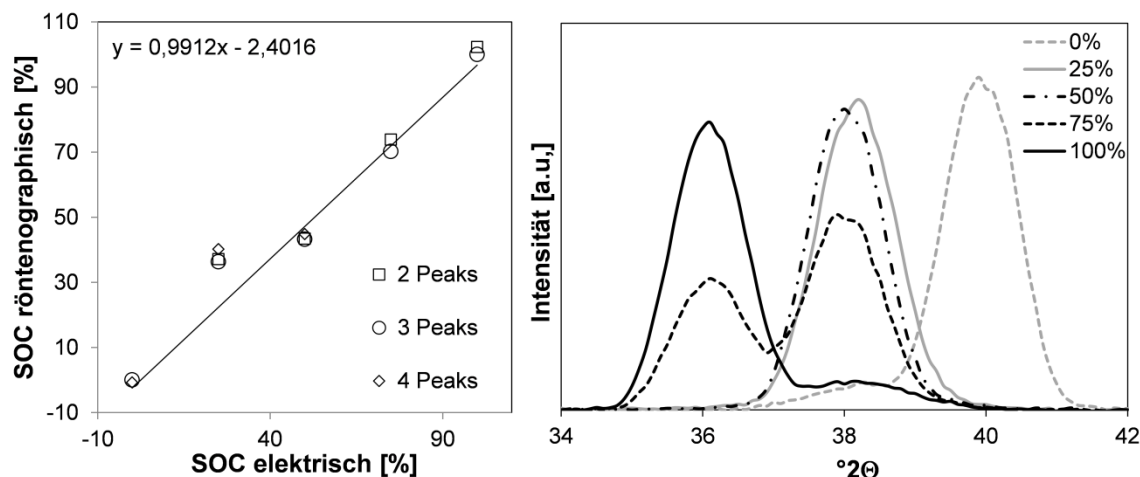


Abb. 20: Röntgendiffraktogramme von auf verschiedene Ladezustände eingestellten Graphitelektroden (rechts) und die Auftragung der aus dem Fit berechneten röntgenographischen gegen die elektrochemischen Ladezustände

Die Fitmodelle mit den daraus ermittelten Lithiumanteilen und dem R^2 -Parameter sind in Tab. 11 aufgeführt. Sämtliche Fits weisen einen R^2 -Wert $> 0,99$ auf. Die Schwankungsbreite der Lithiumanteile x für verschiedene Fitmodelle ist bei niedrigem Ladezustand höher, was im Einklang mit der zuvor angestellten Fehlerbetrachtung steht. Die kursiv dargestellten Fitmodelle werden als Referenz ausgewählt und als 0 % bzw. 100 % SOC definiert. Setzt man alle übrigen Ergebnisse hiermit und mit den elektrochemischen Ladezuständen ins Verhältnis, so entsteht die Auftragung im linken Teil von Abb. 20. Es wird daraus deutlich, dass die Abhängigkeit des ermittelten Ladezustands vom gewählten Fitmodell eine untergeordnete Rolle spielt.

Alle Fitergebnisse mit Ausnahme derer für 25 % SOC liegen in guter Näherung auf einer Nullpunktsgerechten mit der Steigung eins, d.h. der röntgenographische Ladezustand entspricht dem elektrochemischen. Bei 25 % SOC kommt es mit allen Modellen zu einer signifikanten Überbestimmung des Lithiumanteils. Dies kann mit dem Vorliegen flüssigkeitsartiger bzw. verdünnterer Phasen erklärt werden, deren Anteil mit sinkendem Ladezustand steigt. Dies stellt einen systematischen Fehler dar, der die Methode für niedrige Ladezustände ungeeignet erscheinen lässt. Für Ladezustände ≥ 50 % belegt die Auftragung dagegen die Validität der Methode. Bei einer Tendenz zur Unterbestimmung des elektrochemischen Ladezustands liegt die Abweichung des röntgenographisch ermittelten Ladezustands bei maximal vier Prozentpunkten. Dieser Wert kann auch als Relativfehler für die Ladezustandsbestimmung abgeschätzt werden. Im Gegensatz zu der im vorangehenden Unterkapitel betriebenen Fehlerbetrachtung, berücksichtigt er den Vergleich mit realen, elektrisch gemessenen Ladezuständen. Beide Fehlerabschätzungen eignen sich für unterschiedliche Zwecke:

Die zuvor bestimmten asymmetrischen Fehlerintervalle erlauben eine Abschätzung der Tendenz von Über- oder Unterbestimmung und geben einen dem Fitverfahren inhärenten Maximalfehler an. Der aus der SOC-Reihe ermittelte Fehler spiegelt dagegen die reale Messsituation besser wider.

Tab. 11: Fitmodelle für die in Abb. 20 dargestellte Messreihe mit den sich daraus ergebenden Lithiumanteilen und R²-Werten

| SOC_{el} [%] | Berücksichtigte Phase | x in Li_xC | R² |
|-----------------------------|---|-----------------------------|----------------------|
| 0 | <i>LiC₁₂, LiC₂₇, Graphit</i> | 0,005543234 | 0,998129 |
| | LiC ₁₂ , LiC ₂₇ , LiC ₃₆ , Graphit | 0,004476108 | 0,9966 |
| 25 | LiC ₁₂ , LiC ₂₇ | 0,059848275 | 0,999546 |
| | LiC ₁₂ , LiC ₂₇ , Graphit | 0,058686788 | 0,999576 |
| | LiC ₆ , LiC ₁₂ , LiC ₂₇ , Graphit | 0,053326269 | 0,999628 |
| 50 | LiC ₁₂ , LiC ₂₇ | 0,069043046 | 0,99721 |
| | LiC ₁₂ , LiC ₂₇ , Graphit | 0,068774768 | 0,998096 |
| | LiC ₁₂ , LiC ₂₇ , LiC ₃₆ , Graphit | 0,065276372 | 0,999686 |
| 75 | LiC ₆ , LiC ₁₂ | 0,113580643 | 0,99249 |
| | LiC ₆ , LiC ₁₂ , LiC ₂₇ | 0,108182884 | 0,999021 |
| 100 | LiC ₆ , LiC ₁₂ | 0,155131381 | 0,997032 |
| | <i>LiC₆, LiC₁₂, LiC₂₇</i> | 0,151794214 | 0,997767 |

4.2 Inhomogene Alterungsbilder nach Tieftemperaturalterung

Es ist aus der Literatur (vgl. Unterkapitel 2.3.3) bekannt, dass Batteriezellen in für die automobile Anwendung typischen Zellformaten inhomogene Verteilungen von Temperatur und Stromdichte aufweisen können. Daraus resultierend sind inhomogene Alterungsbilder zu erwarten, denen es in der Alterungs- bzw. Post-Mortem Analytik Rechnung zu tragen gilt. Die bekannten Untersuchungen von Alterungsphänomenen beziehen sich zumeist auf labortypische, kleine Zellformate oder aber auf ausgewählte Elektrodenbereiche. Ziel dieses Teilbereichs der Arbeit ist es, an realen großformatigen Zellen Alterungsbedingungen anzuwenden, die zu Inhomogenitäten über die Lebensdauer führen, und die dadurch hervorgerufenen Alterungsbilder in Post-Mortem Analysen zu charakterisieren. Der Fokus liegt dabei auf der Verteilung des eingelagerten Lithiums und der Charakterisierung von Deckschichten, die durch Lithiumplattierung entstehen.

4.2.1 Testparameterwahl und elektrische Charakterisierung

Um inhomogene Effekte zu untersuchen, müssen zunächst Alterungsbedingungen gewählt werden, die eine inhomogene Stromdichte- und Temperaturverteilung im Zellinneren erwarten lassen. Die Stromdichteverteilung ist zum Teil Folge der Temperaturverteilung, zum anderen Folge des ohmschen Spannungsabfalls von der Stromableiterfahne über die Elektrode. Je größer dieser Spannungsabfall pro Strecke ist, desto inhomogener wird die Verteilung. Bei einem über die Elektrode gleichbleibendem Widerstand, der sich in dieser stark vereinfachten Betrachtung aus Kontakt- und Reaktionswiderständen beider Elektroden zusammensetzt, wächst der Spannungsabfall mit steigendem Strom. Da der Ladestrom sich stärker auf die Zellalterung auswirkt als der Entladestrom, werden für die Testregimes hohe Ladeströme gewählt.

Der zweite auszuwählende Parameter ist die Temperatur. Da Batteriezellen beim Laden und Entladen Joule-Wärme produzieren, in der Fahrzeuganwendung bei üblichen Batterieeinbaulagen jedoch kein größerer Wärmeeintrag von außen stattfindet, ist der Abtransport der intern freigesetzten Wärme in der Regel limitierend für das thermische Verhalten der Batteriezelle. Bei niedrigen Außentemperaturen wird die Differenz zwischen Zellaußen- und -kerntemperatur somit maximal. Es wurde für Pouchzellen von Veth et al. ein linearer Zusammenhang zwischen Außentemperatur und maximaler Temperaturdifferenz in der Zelle ermittelt.^[126] Niedrige Temperaturen führen zusammen mit hohen Ladeströmen zu schneller Alterung, was eine Durchführung der Alterungsversuche in einem akzeptablen Zeitrahmen gewährleistet.^{[100][101][102]} Aus diesen Gründen wurde die Kombination aus hohem Ladestrom und niedriger Außentemperatur für die Versuchsreihe gewählt. Es wurden drei verschiedene Alterungsregimes definiert, die im Unterkapitel 3.2.1 aufgeführt sind. Von den Zellpaaren wurden jeweils eine Zelle im ungeladenen und eine im geladenen Zustand geöffnet. In der nachfolgenden Diskussion der *post-mortem* Analyseergebnisse wird angenommen, dass die identischen Alterungsbedingungen in beiden Zellen zu einem identischen Alterungsbild führen und dass sie somit wie eine einzelne Zelle in zwei verschiedenen Ladezuständen betrachtet werden können. Diese Annahme wird durch den parallelen Verlauf der Kapazitätskurven über die gesamte Alterung gestützt. Die Restkapazitäten weisen bei beiden Alterungstests lediglich eine relative Abweichung von weniger als 1 % innerhalb der Zellpaare auf.

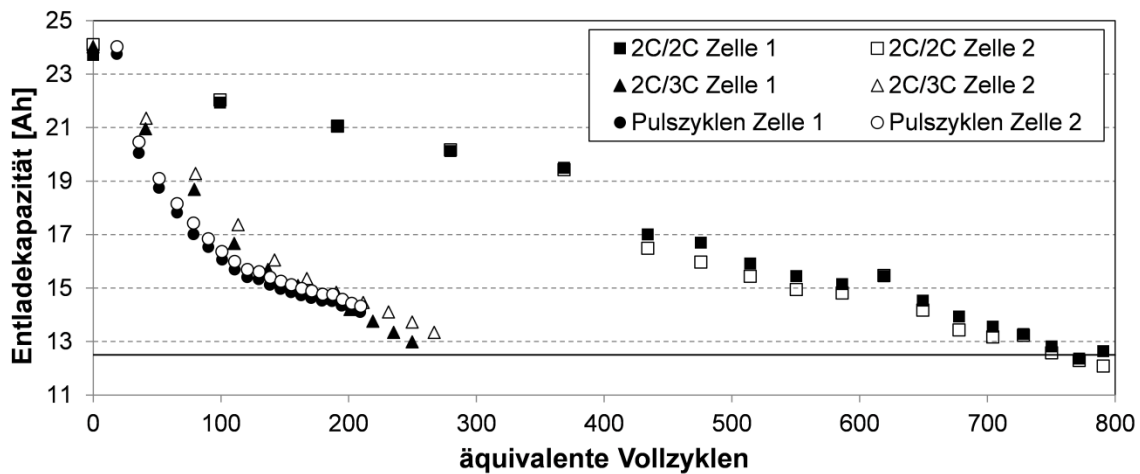


Abb. 21: Kapazitätsverläufe der unter beiden betrachteten Alterungsregimen zyklisierten Zellen.

Für einen Vergleich der in den Testregimes erzeugten Alterungsbilder ist ein vergleichbarer SOH zum Testende entscheidend, so dass nicht das quantitative Ausmaß, sondern der Unterschied der erzeugten Alterungsphänomene im Mittelpunkt der Analyse steht. Die Zellen aus dem 2C/2C-Versuch weisen einen SOH von $50,4 \pm 0,1\%$ auf, beim 2C/3C Versuch liegt der Wert bei $54,8 \pm 0,8\%$. Somit liegen alle Zellen in einem SOH-Fenster von 5 %.

4.2.2 Zyklisierung mit 2C Laden / 2C Entladen bei -10°C

In Abb. 22 ist das optische Erscheinungsbild der Anode im geladenen und entladenen Zustand dargestellt. Auffällig ist zunächst, dass die geladene Elektrode nicht die für die erste Interkalationsstufe typische Goldfärbung aufweist. Sie erscheint eher bläulich grau, was auf das Vorliegen verdünnterer Phasen schließen lässt.

Legt man beim gegebenen SOH von $\sim 50\%$ eine vollständig homogene Verteilung des Lithiums zu Grunde, so ist die obere Grenze für die theoretische Stöchiometrie der Interkalation im Graphit LiC_{12} , was genau der zweiten Interkalationsstufe entspricht. Da die Anode im Zuge der Zellbalancierung überdimensioniert ist, liegt der reale Wert darunter, sodass davon ausgegangen wird, dass auch lithiumärmere Phasen vorliegen.

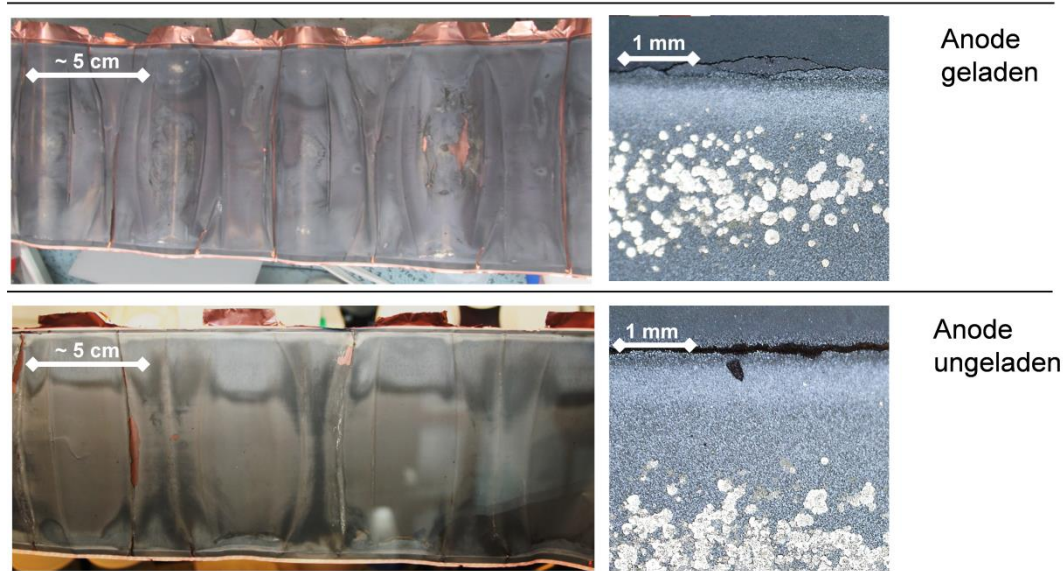


Abb. 22: Optisches Erscheinungsbild der geladenen (oben) und ungeladenen (unten) Anode mit Detailaufnahme der Lithiumabscheidungen am oberen Elektrodenrand (rechts).

Die Anode zeigt im geladenen und entladenen Zustand ein periodisches Muster von Verfärbungen. So sind in beiden Fällen dunkle Schlieren zu erkennen, die im Fall der entladenen Elektrode heller graue Bereiche in Randnähe von einer dunkleren Elektrodenmitte trennen. Dieser Kontrast deutet darauf hin, dass in Ableiternähe Lithiumplattierung auftritt. Am äußeren Rand der beschichteten Fläche sind auch punktförmig auftretende metallische Ablagerungen zu erkennen, die im rechten Teil von Abb. 22 gezeigt sind. Sie deuten auf massive Lithiumplattierung hin.

Die Annahme von LiC_{12} als primäre Interkalationsphase der geladenen Anode wird mittels Röntgendiffraktometrie bestätigt. Hierzu wurden im Abstand von 5 mm Messungen an einer Probe aus dem mittleren Wickelbereich entlang eines Streifens senkrecht zur Wickelrichtung durchgeführt. Die angefertigten Diffraktogramme für beide Ladezustände sind in Abb. 23 anhand je einer exemplarischen Messung dargestellt. Neben der ersten liegt in der geladenen Anode auch die dritte Interkalationsstufe vor. Die qualitative Phasenzusammensetzung ist unabhängig vom Messbereich identisch.

Selbiges gilt für die ungeladene Anode, bei der die Hauptphase erwartungsgemäß reiner Graphit ist, neben dem auch die zweite und dritte Interkalationsstufe zur Intensität der überlagerten Peaks beitragen. Die unterschiedlichen Peakbreiten in den beiden Messungen sind der Tatsache geschuldet, dass aus Gründen der Geräteverfügbarkeit bei der geladenen Elektrode eine Halbminilinsen, bei der ungeladenen Elektrode eine Minilinsen verwendet wurde. Dem wird durch die Wahl einer größeren Halbwertsbreite im Fit Rechnung getragen.

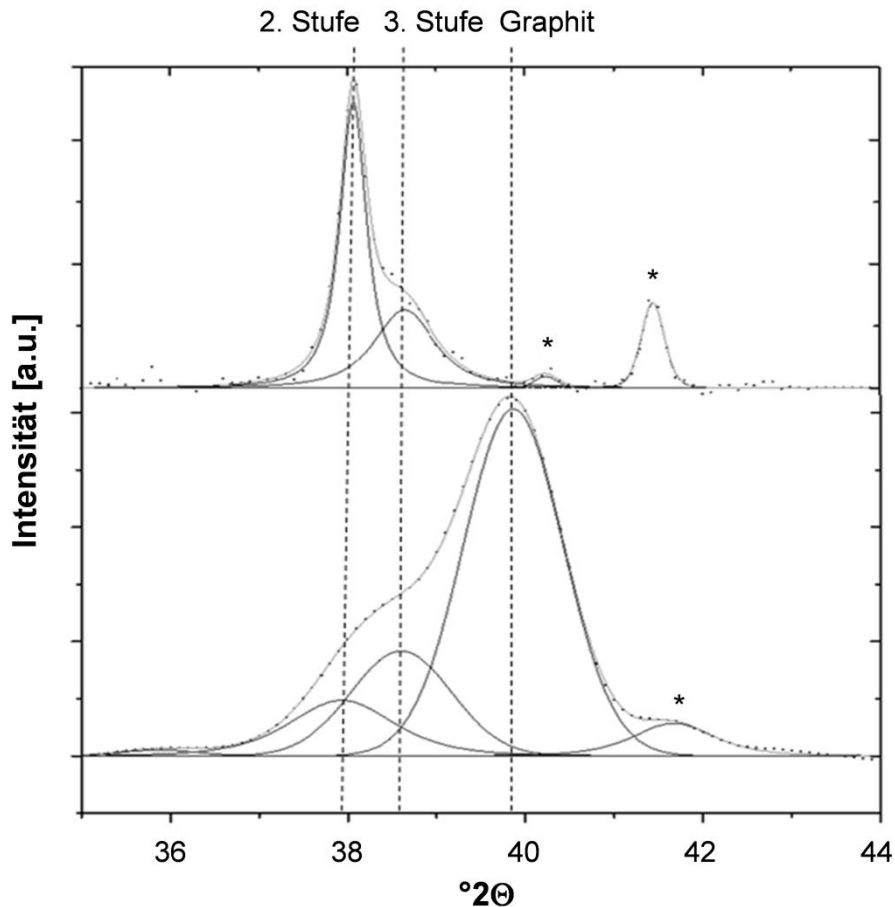


Abb. 23: Mit Pearson VII Profilen angepasste exemplarisch ausgewählte Röntgendiffraktogramme im Bereich der Graphit-Schichtabstände für die geladene (oben) und ungeladene (unten) Anode.

Die Fitergebnisse und die daraus berechneten mittleren Lithiumstöchiometrien für die ausgewählten Messpunkte sind in Tab. 12 aufgeführt. Die Entwicklung der Stöchiometrie über die Elektrode ist in Abb. 24 aufgetragen. Die Verteilung des eingelagerten Lithiums ist im geladenen wie im ungeladenen Zustand über die Breite der Elektrode homogen. Die optisch sichtbaren Muster finden in der Ladezustandsverteilung keine Entsprechung. Die homogene Ladungsverteilung im geladenen Zustand spricht für eine homogene Stromdichtenverteilung während der Zyklierung.

Diese Schlussfolgerung ist jedoch nur für die Endphase der Alterung zulässig, da die Menge nutzbaren Lithiums einen Einfluss auf die erreichten Anodenpotentiale hat. Je mehr Lithium bereits der reversiblen elektrochemischen Reaktion entzogen ist, desto positiver ist das Ladeschlusspotential der Anode und desto geringere Überspannungen werden auf der Anode erreicht.

Tab. 12: Fitergebnisse und berechnete Lithiumstöchiometrien aus den in Abb. 23 abgebildeten Röntgendiffraktogrammen

| | Geladene Anode | | Ungeladene Anode | | Graphit |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------|
| | d_{002} Stufe 2 | d_{003} Stufe 3 | d_{002} Stufe 2 | d_{003} Stufe 3 | |
| Peakposition [$^{\circ}2\theta$] | 38,0 | 38,6 | 37,9 | 38,6 | 39,9 |
| FWHM [$^{\circ}2\theta$] | 0,4 | 0,8 | 1,4 | 1,3 | 1,3 |
| Fläche [a.u.] | 114,7 | 66,04 | 78,57 | 130,57 | 428,82 |
| Phasenanteil [%] | 63 | 37 | 12 | 20 | 67 |
| Res. mittleres x in Li_xC | 0,07 | | 0,02 | | |

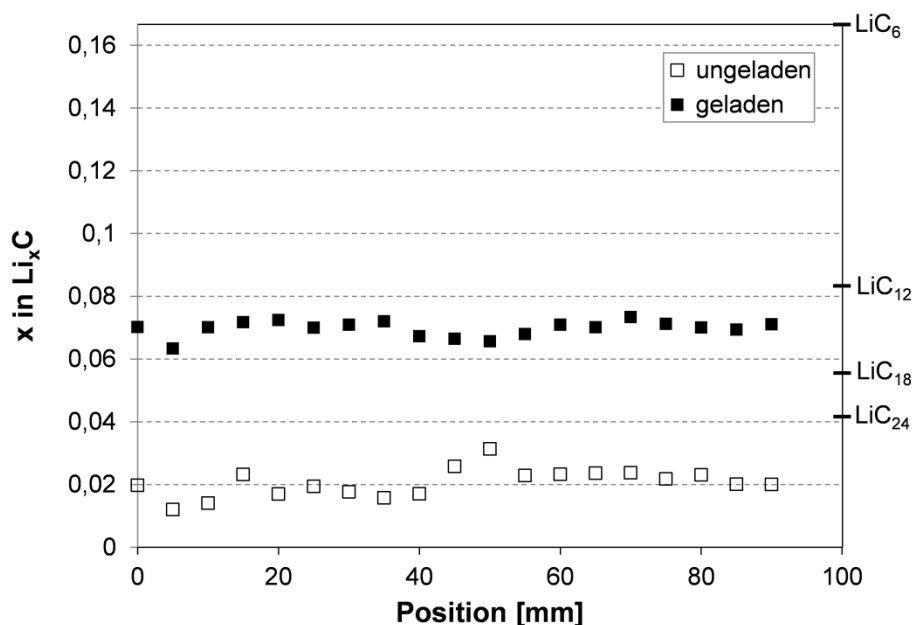


Abb. 24: Auftragung der Lithiumstöchiometrien, die aus den Fitergebnissen der quer zur Wickelrichtung der Anode gemessenen Röntgendiffraktogramme berechnet wurden.

Die Charakterisierung des abgeschiedenen Lithiummetalls erfolgt in elektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahmen (Sekundärelektronenbild) der Anoden. Für die ungeladene Elektrode sind die Aufnahmen in Abb. 25 dargestellt. Zunächst zeigt der Vergleich eines beliebig gewählten Elektrodenfragments aus der Mitte der Anode (links in der Abbildung) mit einem der als Lithiumplattierung identifizierten Bereiche am Rand (Mitte der Abbildung) ein signifikantes Dickenwachstum von 63 μm auf 79 μm . Es ist eine aufgewachsene Schicht mit veränderter Oberflächenbeschaffenheit zu erkennen. Die Schicht erscheint heller und weniger porös, während darunter die typische Porenstruktur einer kalandrierten Graphitanode zu erkennen ist. Der Übergang vom Graphit zur Deckschicht ist jedoch nicht trennscharf.

Deutlicher wird der Übergang im Vergleich mit der orts aufgelösten Darstellung der Kohlenstoff- K_{α} -Intensität im EDX-Spektrum, wie sie im rechten Teil der Abbildung gezeigt ist. Ein Bereich von $\sim 18 \mu\text{m}$ zeigt eine stark herabgesetzte Intensität. Da Lithium wegen seiner geringen Ordnungszahl im EDX nicht direkt detektierbar ist, wird der Abfall der Kohlenstoffintensität als indirekte Messgröße herangezogen. Dieser Abfall ist dabei nicht vollständig, sondern es ist weiterhin eine partikelartige Graphitstruktur zu erkennen. Lithiummetall und seine Reaktionsprodukte weiten diese Struktur auf und füllen die Poren.

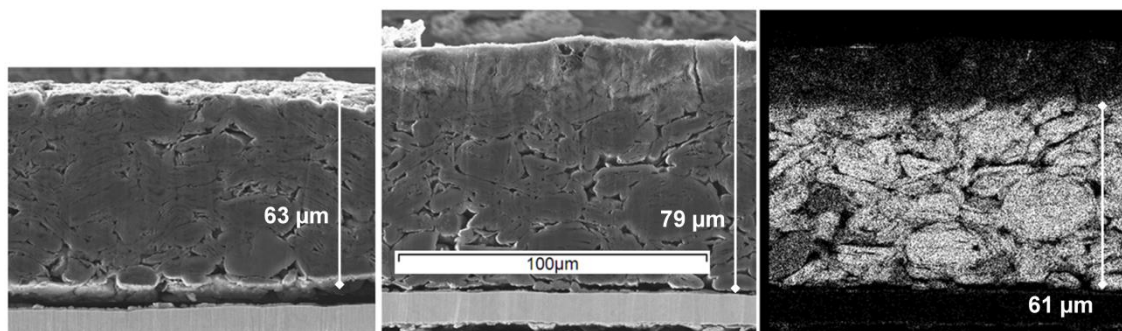


Abb. 25: REM-Aufnahmen von Querschnitten der ungeladenen Anode im mittleren Bereich (links), sowie im mit Lithiumabscheidungen bedeckten Randbereich (Mitte) mit einer Darstellung der Kohlenstoff- K_{α} -Peakintensität im EDX-Mapping zur Bestimmung der Schichtdicke (rechts).

Bei der geladenen Elektrode fällt der Schichtdickenunterschied im Vergleich der Sekundärelektronenaufnahmen von Mitte und Randbereich mit $3 \mu\text{m}$ zunächst deutlich geringer aus, wie in Abb. 26 zu erkennen ist. Zieht man jedoch die Kohlenstoff K_{α} -Intensität heran, so zeigt sich, dass die eigentliche Graphitschichtdicke im Randbereich mit $64 \mu\text{m}$ deutlich geringer ist als in der Mitte mit $81 \mu\text{m}$.

Im Randbereich ist sie vergleichbar mit der Beschichtungsdicke der ungeladenen Elektrode, die Ausdehnung im mittleren Bereich kann zum Teil als Folge des höheren Interkalationsgrades von Lithium interpretiert werden. Die theoretisch maximal diesem Phänomen zuzuordnende Ausdehnung beträgt jedoch 10%.^[149] Dies entspricht der Volumenausdehnung einer mit Lithium besetzten im Vergleich zu einer unbesetzten Graphitlage. In der realen Elektrode ist die Ausdehnung eher geringer, da einerseits kein komplett ungeladener Graphit vorliegt und andererseits die Ausdehnung zum Teil durch die Porenstruktur und den elastischen Binder aufgefangen wird. Der größte Teil der Schichtdickenerhöhung von $\sim 27 \%$ im mittleren Elektrodenbereich entspricht somit einer Quellung der Porenstruktur.

Der Vergleich mit dem Sekundärelektronenbild zeigt eine Lithium-Schichtdicke von $20 \mu\text{m}$. Im Randbereich der Elektrode ist demnach eine Deckschicht aufgewachsen, die annähernd der Quellung im mittleren Bereich entspricht. Ein möglicher Grund der Quellung ist die Volumenarbeit, die durch das Lithiumwachstum gegen die Verspannkräfte in der Zelle geleistet wird und so zu einem Nachlassen der Verdichtung in Bereichen führt, in denen keine Deckschicht vorliegt.

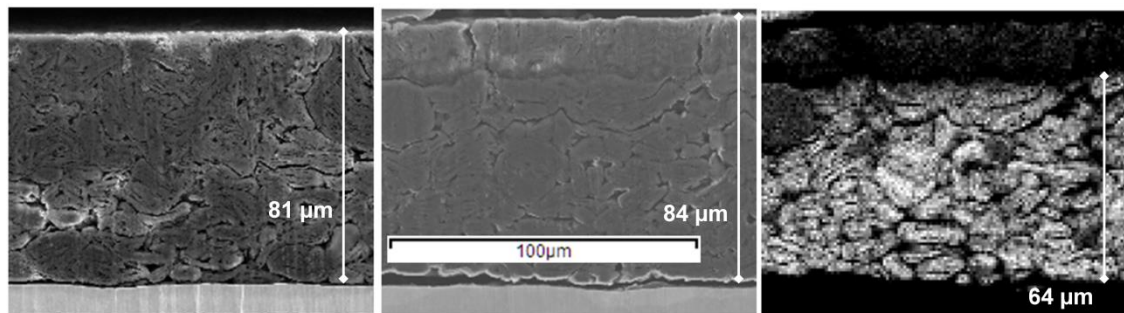


Abb. 26: REM-Aufnahmen und EDX-Mapping analog zu Abb. 25 für die geladene Anode.

In beiden Ladezuständen wird die Lithiumplattierung als kompakte Deckschicht vorgefunden und ist somit auf die Elektrodenoberfläche beschränkt. Sie tritt damit in lateraler Richtung (Punktform) wie auch in die Tiefe der Elektrode lediglich lokal beschränkt auf. Die Schlussfolgerungen aus den REM-Aufnahmen sind insofern ebenfalls lokal beschränkt. Unter dieser Einschränkung lässt sich aus dem Vergleich der Lithium-Schichtdicken der reversible und irreversible Anteil der Lithiumplattierung, ausgedrückt mit den anteiligen Schichtdicken $\delta_{Li,rev}$ und $\delta_{Li,irrev}$, abschätzen.

$$(44.3) \quad \frac{\delta_{Li,rev}}{\delta_{Li,irr+rev}} = \frac{\delta_{ges,100\%SOC} - \delta_{Graphit,100\%SOC} - (\delta_{ges,0\%SOC} - \delta_{Graphit,0\%SOC})}{\delta_{ges,100\%SOC} - \delta_{Graphit,100\%SOC}}$$

Damit beträgt der Anteil reversibler Lithiumplattierung an der Schichtdicke lediglich ~10%. Irreversible Lithiumplattierung besteht entweder aus metallischem Lithium, das den elektrischen Kontakt zum Stromableiter verloren hat, oder aus Lithium, das in ionischen Reaktionsprodukten mit dem Elektrolyten gebunden ist. Abgeschiedenes Lithiummetall lässt sich als zur umgebenden Graphitoberfläche parallel geschaltete Metallelektrode ansehen.

Die in der Literatur ausgiebig diskutierten Probleme bzgl. der Reversibilität von Lithiummetallelektroden^[4] gelten somit auch für Lithiumplattierung. Es bildet sich beim Laden eine SEI auf der Elektrodenoberfläche, in der Lithium immobilisiert wird. Beim Entladen wird die Lithiumschicht wieder abgetragen, während die SEI bestehen bleibt. Über die Zyklisierung akkumulieren sich auf diese Weise lithiumhaltige Abbauprodukte an der Elektrodenoberfläche, die in dieser Betrachtung dem Alterungsphänomen „irreversible Lithiumplattierung“ zugerechnet werden. Mit sinkendem SOH ist demzufolge ein Anstieg der Irreversibilität zu erwarten. Der hohe irreversible Anteil an der gemessenen Deckschicht steht somit im Einklang mit dem sehr niedrigen SOH der Zelle.

Eine Unterscheidung zwischen Lithiummetall und seinen Reaktionsprodukten ist mit der gewählten Methode nicht möglich. Im Bereich der Deckschicht wird gleichzeitig ein Intensitätsanstieg bei den K_{α} -Linien von Elementen beobachtet, die im Elektrolyt enthalten sind. EDX-Spektren von Deckschicht und Bulk-Anodenmaterial sind im linken Teil von Abb. 27 gezeigt. Da die Elektroden zur Vermeidung oberflächlicher Beschädigungen ungewaschen sind, kann es sich dabei um Elektrolyt handeln, der bevorzugt oberflächennah an der Elektrode haftet. Hierfür spricht der hohe Anteil an Phosphor, der in der SEI nicht zu erwarten und daher Leitsalzurückständen zuzuordnen ist.

Der Sauerstoffpeak kann jedoch aus Elektrolyt und organischen SEI-Bestandteilen stammen. Auf eine Quantifizierung wird wegen der geringen Messgenauigkeit der Methode verzichtet.

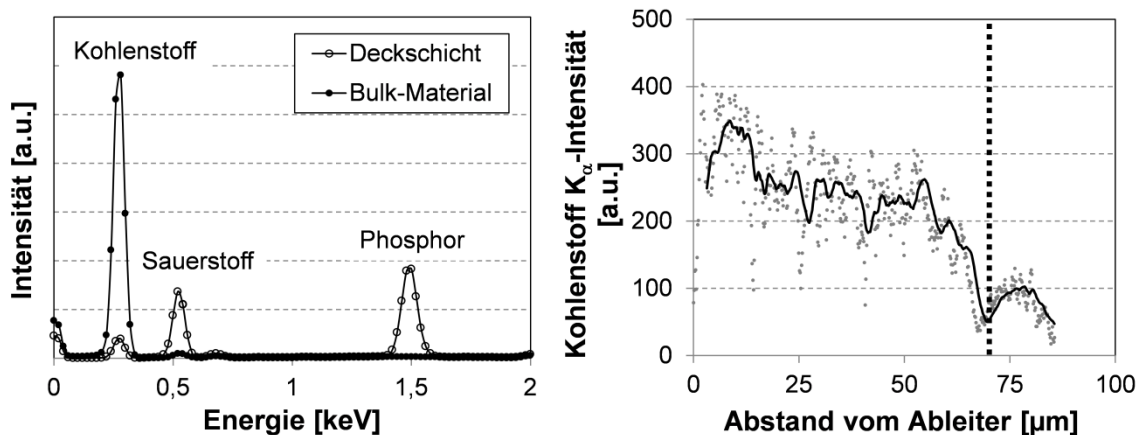


Abb. 27: An einem Querschnitt der geladenen Anode gemessene EDX-Spektren im Bereich der Lithiumabscheidungen (links), sowie der Verlauf der Peakintensität der Kohlenstoff-K_α-Strahlung über den Querschnitt vom Stromableiter bis zur Oberfläche.

Im rechten Teil von Abb. 27 ist ein aus drei beliebig gewählten Messpositionen gemittelter Linienscan des geladenen Elektrodenquerschnitts aufgetragen, der den im Mapping beobachteten Intensitätsabfall bestätigt. Der Intensitätsabfall der Kohlenstoff K_α-Linie wird hier bei einem Abstand von ~69 μm von der Ableiterfolie beobachtet.

Die in grau abgebildeten Datenpunkte zeigen zwar auch bei kleineren Werten lokale Minima, diese verschwinden aber bei Bildung des gleitenden Durchschnitts über zehn Messpunkte (schwarze Linie) und können den Graphitpartikelzwischenräumen zugeordnet werden.

4.2.3 Zyklisierung mit 3C Laden / 2C Entladen bei -10°C

Bei der mit Änderung des Ladestroms auf 3C deutlich beschleunigten Alterung bietet sich nach Zellöffnung, trotz eines näherungsweise identischen Kapazitätsverlusts, ein deutlich verändertes Bild, wie bereits den Übersichtsaufnahmen in Abb. 28 zu entnehmen ist. Die entladene Anode zeigt erneut ein sich über die gesamte Wickellänge erstreckendes Muster mit einem hellen Streifen in der Elektrodenmitte. Dieser erscheint schmäler als bei der 2C/2C-Alterung, weist jedoch nach Entfernen des Separators Ablösungen der Aktivmasse auf, die auf eine erhöhte zyklische Beanspruchung während der Alterung hinweisen. Diese Vermutung wird gestützt durch die Tatsache, dass der Streifen bei der geladenen Anode die für die höchste Interkalationsphase LiC₆ typische Goldfärbung aufweist. Die Elektrode wird hier lokal offenbar stärker geladen, als der SOH von ~ 55 % vermuten lässt.

Die Randbereiche der Elektrode dagegen zeigen keinen erkennbaren Farbunterschied zur entladenen Elektrode, die höchste Interkalationsstufe wird hier offenbar nicht mehr erreicht. Der Befund zeigt, dass die Alterung in diesen Bereichen deutlich bevorzugt abgelaufen ist, und wird weiter unten mit Hilfe von XRD-Ergebnissen belegt. Am oberen und unteren Rand, insbesondere in unmittelbarer Nähe des Ableiterfolienüberstands, tritt zudem in beiden Zellen eine hellgraue Verfärbung auf, die auf Lithiumplattierung hindeutet.

Vereinzelt finden sich auch die bereits nach 2C/2C-Alterung beobachteten metallisch glänzenden Punkte, die im rechten Teil von Abb. 28 gezeigt sind.

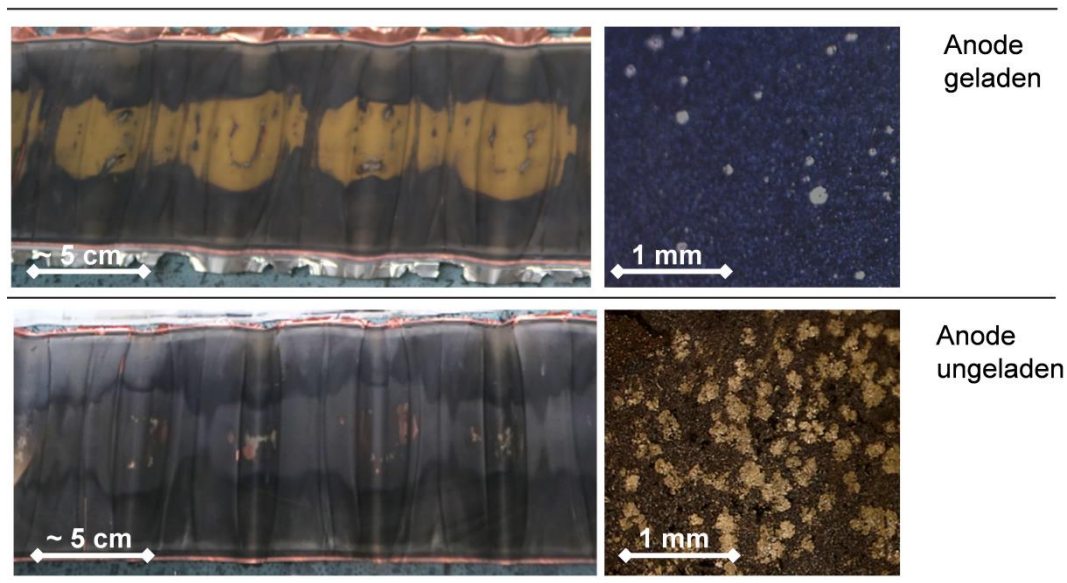


Abb. 28: Optisches Erscheinungsbild der geladenen (oben links) und ungeladenen (unten) Anode jeweils mit Detailaufnahmen der Lithiumabscheidungen am oberen Elektrodenrand der Anode (rechts).

Die als lokale SOC-Unterschiede gedeuteten Farbunterschiede können zweierlei Ursachen haben, die zu unterschiedlichen Schlussfolgerungen hinsichtlich der lokalen Alterung führen. Geht man vom Verlust nutzbaren Lithiums als primärer Ursache des Kapazitätsverlusts aus, deutet der erhöhte Interkalationsgrad auf geringe Alterung hin. Es steht in der Elektrodenmitte mehr Lithium für die Interkalationsreaktion zur Verfügung, während es in den Randbereichen verstärkt in anderen Reaktionen gebunden wurde. Geht man dagegen von Aktivmasseverlust als primärer Alterungsart aus, so deutet ein hoher lokaler Ladezustand auf stärkere Alterung hin, da ein verringerter Aktivmasseanteil lokal stärker geladen wird.

Aufschluss darüber geben Halbzellmessungen an Elektrodenfragmenten, die aus den charakteristischen Anodenbereichen präpariert wurden.

Als Maß für die nutzbare Aktivmasse wird die im fünften Zyklus gegen Lithiummetall mit 0,1C gemessene Kapazität gewertet. Die Ergebnisse sind in Abb. 29 dargestellt und zeigen keinerlei signifikante ortsabhängige Unterschiede. Die beobachtete Inhomogenität lässt sich demnach nicht durch Aktivmasseverlust erklären, sondern nur durch unterschiedliche Mengen interkalierbaren Lithiums. Ein Absolutwert für den Aktivmasseanteil lässt sich aus den Messungen gleichwohl nicht ableiten, da einerseits der Ausgangswert im kommerziellen Elektrodenmaterial nicht bekannt ist und andererseits Elektrolytreste beim Einwiegen der Elektroden zu einer Überbestimmung der Elektrodenmasse führen. Die Kapazitäten sind daher generell unterhalb des realen Werts, was die vergleichende Interpretation jedoch nicht einschränkt. Die geringen Unterschiede zwischen Lithiierungs- und Delithiierungskapazität, die einer Coulomb-Effizienz > 99 % entsprechen, unterstützen zudem die Validität der Messung.

Es lässt sich somit schlussfolgern, dass die Elektrodenrandbereiche den Schwerpunkt der Alterung darstellen, was im Folgenden mittels XRD-Messungen und elektronenmikroskopischer Abbildung der Deckschichten weiter belegt wird.

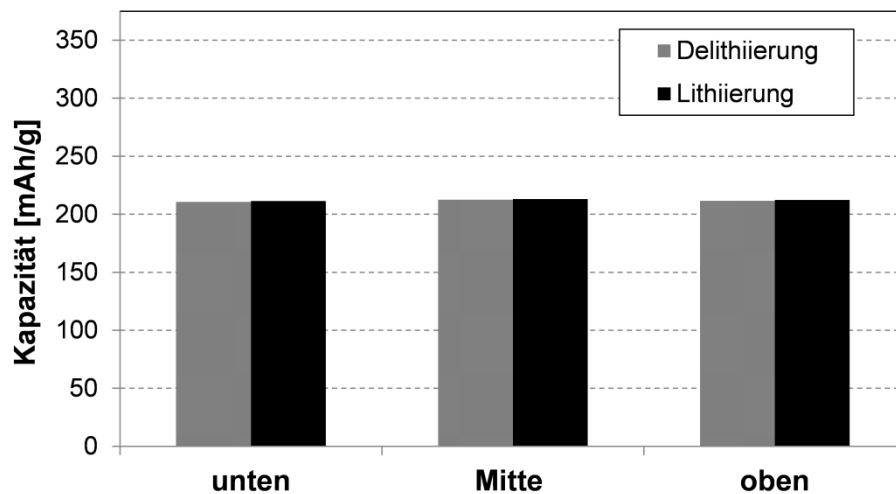


Abb. 29: Halbzellkapazitäten von Anodenfragmenten aus dem unteren, mittleren und oberen Elektrodenbereich, gemessen bei 0,1C gegen Lithiummetall.

Die in den Abbildungen erkennbare ausgeprägte Inhomogenität zeigt sich auch in den Röntgendiffraktogrammen, die sich in vier charakteristische Bereiche einteilen lassen, für die in Abb. 30 jeweils eine Messung dargestellt und mit Pearson VII Profilen angefüttet ist. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung sind Tab. 13 zu entnehmen.

In der ungeladenen Elektrode treten unabhängig vom Ort der Messung die zweite und dritte Interkalationsstufe sowie reiner Graphit auf. Ihre Anteile ändern sich allerdings stark. In der Elektrodenmitte steigt der Anteil der beiden teilgeladenen Phasen, die Elektrode wird hier weniger tief entladen. Am gewählten Messpunkt beträgt so die mittlere Stöchiometrie $\text{Li}_{0,03}\text{C}$ im Vergleich zu $\text{Li}_{0,01}\text{C}$ für den Randbereich. Im geladenen Zustand verschwindet erwartungsgemäß der Reflex des reinen Graphits. Zwischen 38 und $40^\circ 2\theta$ wird ein breiter asymmetrischer Peak beobachtet. Die Entfaltung des Peaks mittels Pearson VII-Profilen offenbart, dass die zweite und dritte Interkalationsstufe enthalten sind. In Übereinstimmung mit der beobachteten Farbverteilung wird die erste Stufe lediglich in der Elektrodenmitte beobachtet. Das Phasenverhältnis von zweiter zu dritter Stufe ist dagegen in den beiden Bereichen annähernd identisch.

Die verstärkte Alterung in den Randbereichen betrifft demnach ausschließlich die erste Interkalationsstufe. Dies zeigt zum einen, dass die dominierende Alterungsart der Verlust nutzbarer Lithiums ist. Im Fall vom Verlust ungeladener Aktivmaterialien würden die verdünnten Phasen zugunsten von LiC_6 an Intensität verlieren, da eine reduzierte Aktivmaterialmenge mehr Lithium pro Kohlenstoffatom aufnehmen müsste. Das Ergebnis ist somit konsistent mit den Halbzellmessungen. Zum anderen legt die gleichzeitig mit dem vollständigen Verschwinden der ersten Interkalationsstufe auftretende Lithiumplattierung den Schluss nahe, dass die metallische Abscheidung als Konkurrenzreaktion zur Bildung von LiC_6 abgelaufen ist und diese ersetzt hat. Dies ist konsistent mit der Annahme von Zinthe et al., dass in Folge der Konkurrenz zwischen Lithiumplattierung und Interkalation der Lithierungsgrad in einer von Lithiummetall bedeckten Elektrode sinkt.^[69]

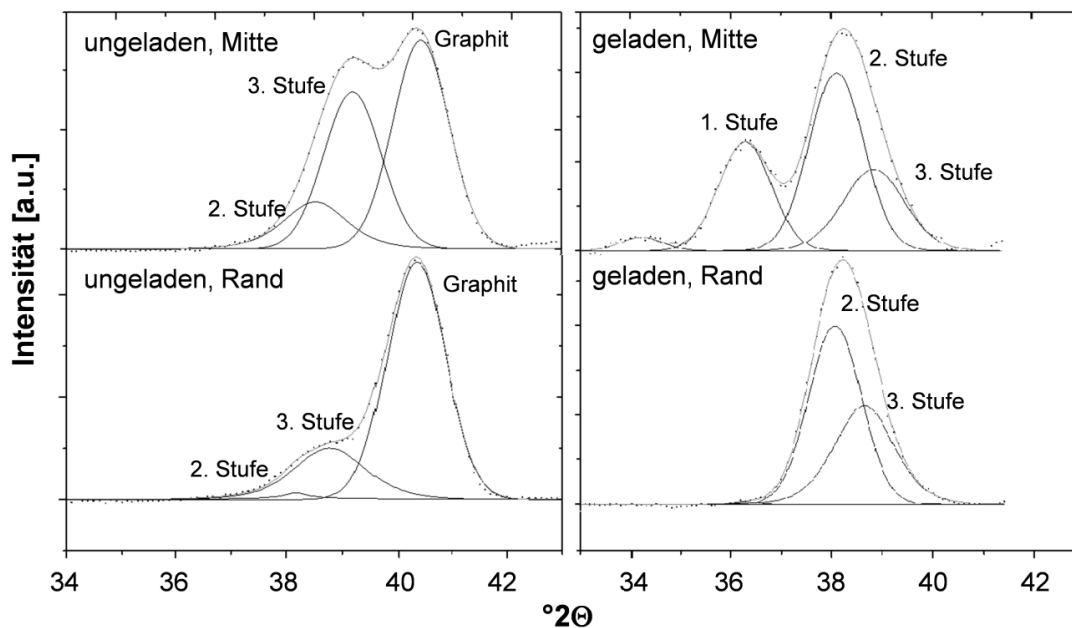


Abb. 30: Mit Pearson VII Profilen angefitzte exemplarisch ausgewählte Röntgendiffraktogramme im Bereich der Graphit-Schichtabstände für die ungeladene (links) und geladene (rechts) Anode.

Tab. 13: Fitergebnisse und berechnete Lithiumstöchiometrien aus den in Abb. 30 abgebildeten Röntgendiffraktogrammen

| | Ungeladene Anode | | | Geladene Elektrode | | |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | d_{002} 2. Stufe | d_{003} 3. Stufe | Graphit | d_{001} 1. Stufe | d_{002} 2. Stufe | d_{003} 3. Stufe |
| Elektrodenmitte | | | | | | |
| Peakposition [°2θ] | 38,0 | 38,8 | 40,2 | 36,3 | 38,1 | 38,8 |
| FWHM [°2θ] | 1,5 | 1,4 | 1,3 | 1,2 | 1,3 | 1,4 |
| Fläche [a.u.] | 13,35 | 37,60 | 49,05 | 27,22 | 45,88 | 24,19 |
| Phasenanteil [%] | 13 | 40 | 49 | 28 | 47 | 25 |
| Res. mittleres x in LixC | 0,03 | | | 0,10 | | |
| Elektrodenrand | | | | | | |
| Peakposition [°2θ] | 38,1 | 38,8 | 40,3 | 36,3 | 38,1 | 38,6 |
| FWHM [°2θ] | 0,64 | 1,5 | 1,3 | 0,52 | 1,2 | 1,4 |
| Fläche [a.u.] | 2,61 | 21,32 | 76,07 | 0,35 | 60,14 | 39,51 |
| Phasenanteil [%] | 3 | 21 | 76 | 0 | 60 | 40 |
| Res. mittleres x in LixC | 0,01 | | | 0,07 | | |

Die in Tab. 13 dargelegte Auswertung wurde für eine Serie von 19 Messungen entlang einer Linie vom unteren zum oberen Elektrodenrand durchgeführt. Die daraus resultierenden Lithiumstöchiometrien sind in Abb. 31 aufgetragen. Der goldfarbene Streifen auf der geladenen Elektrode zeigt dabei Übereinstimmung mit einem Peak im interkalierten Lithiumanteil. Im Gegensatz zum optischen Eindruck eines sehr abrupten Übergangs belegt die XRD-Messung einen stetigen Anstieg des Ladezustands hin zur Elektrodenmitte. Die mittlere Stöchiometrie der geladenen Elektrode beträgt $\text{Li}_{0,084}\text{C}$.

Der Anstieg des Ladezustands im mittleren Bereich der ungeladenen Elektrode offenbart sich in der Linienmessung als weniger signifikant als aus der Punktmessung vermutet. Es treten eher unsymmetrische Schwankungen im ermittelten Lithiumanteil auf. Da dem Fitverfahren ein Anstieg des Fehlers mit sinkendem mittleren SOC inhärent ist, wird von einer Interpretation dieser Schwankungen abgesehen. Die mittlere Stöchiometrie der ungeladenen Elektrode beträgt $\text{Li}_{0,025}\text{C}$.

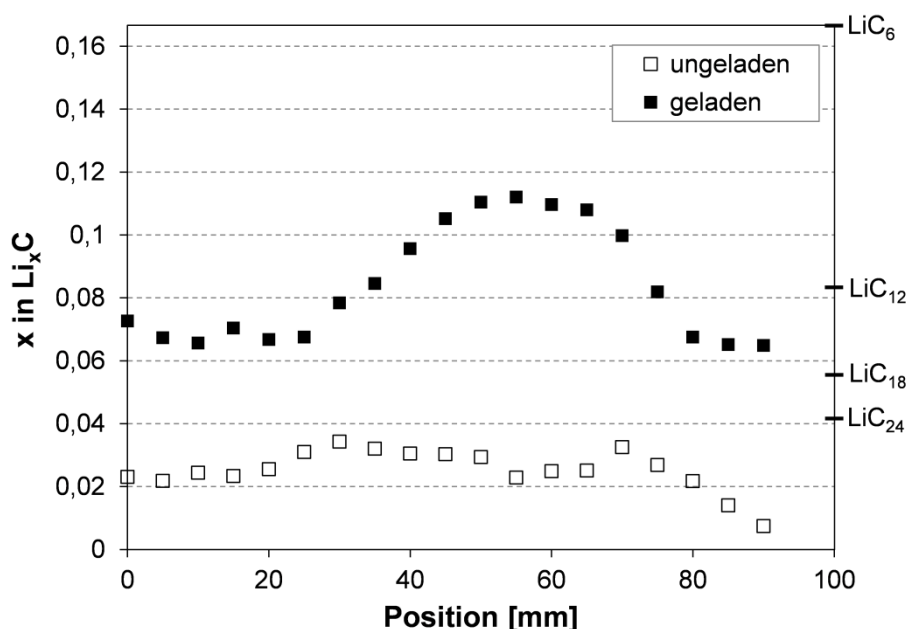


Abb. 31: Auftragung der Lithiumstöchiometrien, die aus den Fitergebnissen der entlang der Anode quer zur Wickelrichtung gemessenen Röntgendiffraktogramme berechnet wurden.

Aus der Differenz der Datenpunkte in Abb. 31 lässt sich direkt das lokale SOC-Fenster ablesen. Es beträgt im Mittel $\Delta x = 0,059$. Dies entspricht 18 Ah reversibel interkalierten Lithiums. Der für die Gesamtzelle elektrisch gemessene SOH von 55 % entspricht ca. 14 Ah reversibler Kapazität.

Die Differenz lässt sich dadurch erklären, dass zur vollständigen Abdeckung der Elektrodenfläche wegen einer begrenzten Probenträgergröße zwei Messpunkte am Rand fehlen und zudem der Linienscan nur einen kleinen, beliebig gewählten Ausschnitt abbildet. Mit diesen Einschränkungen ist der röntgenographisch ermittelte SOC plausibel.

Die oben getroffenen Interpretationen zur Konkurrenz von Lithiumplattierung und Interkalation beruhen auf der Annahme, dass im Randbereich eine Deckschicht von metallisch (teil-)irreversibel abgelagertem Lithium vorliegt. Dies lässt sich analog zu 1.1.2. durch die Analyse von Elektrodenquerschnitten mittels REM und EDX belegen. Eine Deckschicht wird wie bei der zuvor untersuchten Zelle nur im Randbereich festgestellt. In Abb. 32 sind Querschnittsabbildungen in diesem Bereich der ungeladenen Elektrode zu sehen. Das Sekundärelektronenbild im linken Teil im Vergleich mit dem Kohlenstoff-K α -Mapping im mittleren Teil offenbart eine 28 μm dicke Deckschicht. Die chemische Zusammensetzung ist analog zur zuvor untersuchten Zelle, weshalb auf eine Abbildung von Einzelspektren verzichtet wird. Die Schicht wird als irreversible Lithiumplattierung gedeutet. Die Grenzfläche zwischen Graphit und Deckschicht ist nach der 3C/2C-Alterung jedoch trennschärfer als dies bei der 2C/2C-Alterung der Fall war. Höhere Ladeströme führen demnach zu einer bevorzugten Abscheidung des Lithiums an der Oberfläche, während beim niedrigeren Ladestrom die Abscheidung tiefer in die Graphitzwischenschichten hinein stattfindet.

Im rechten Teil von Abb. 32 ist zudem ein Mapping der K α -Intensität von Aluminium dargestellt. Es dient der Darstellung der auf die Elektrodenoberfläche bei der Herstellung aufgetragenen Al $_2$ O $_3$ -Schicht. Diese befindet sich zum größten Teil oberhalb der Lithiumschicht. Somit findet die Abscheidung des Lithiums weiterhin direkt auf der Graphitoberfläche statt und verdrängt die Aluminiumoxidschicht nach oben. Die Unterbrechung der Schicht an der Oberfläche sowie der Verbleib von Teilen des Aluminiums unterhalb der Lithiumschicht zeigt, dass dieser Prozess mit einer Beschädigung der Al $_2$ O $_3$ -Schicht einhergeht.

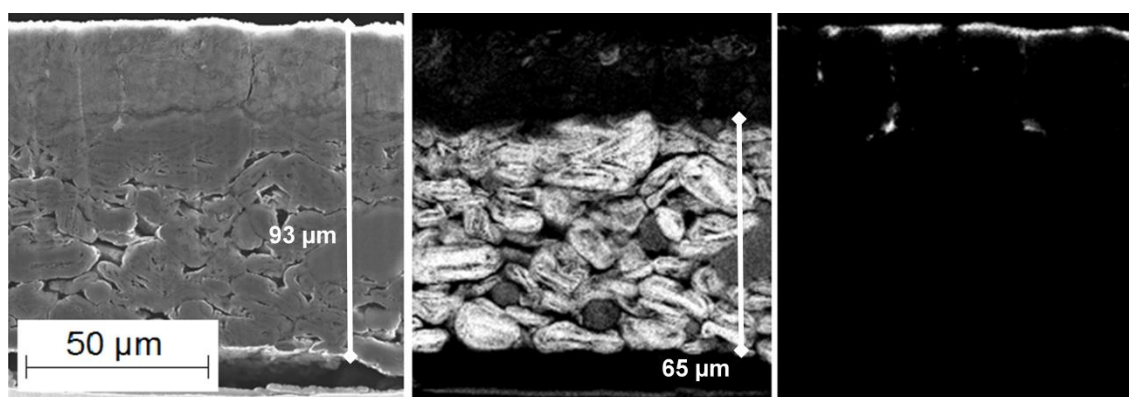


Abb. 32: REM-Aufnahmen von Querschnitten der ungeladenen Anode im mit Lithiumabscheidungen bedeckten Randbereich (links) mit einer Darstellung von EDX-Mappingmessungen der K α -Peakintensität von Kohlenstoff (Mitte) und Aluminium (rechts).

Die entsprechenden Abbildungen für die geladene Elektrode sind in Abb. 33 gezeigt. Auch hier ist die Grenzfläche zwischen Graphit und Lithiumplattierung sehr deutlich zu erkennen. Die Schichtdicke beträgt 15 μm . Mit der unter 1.1.2 aufgestellten Formel lässt sich der Anteil reversibler Lithiumplattierung mit 46 % abschätzen. Es hat somit stärker reversiblen Charakter als in der zuvor betrachteten Zelle. Auch der reversible Anteil des abgeschiedenen Lithiums befindet sich unterhalb der Al $_2$ O $_3$ -Schicht, welche das gleiche Beschädigungsbild wie in der ungeladenen Elektrode aufweist.

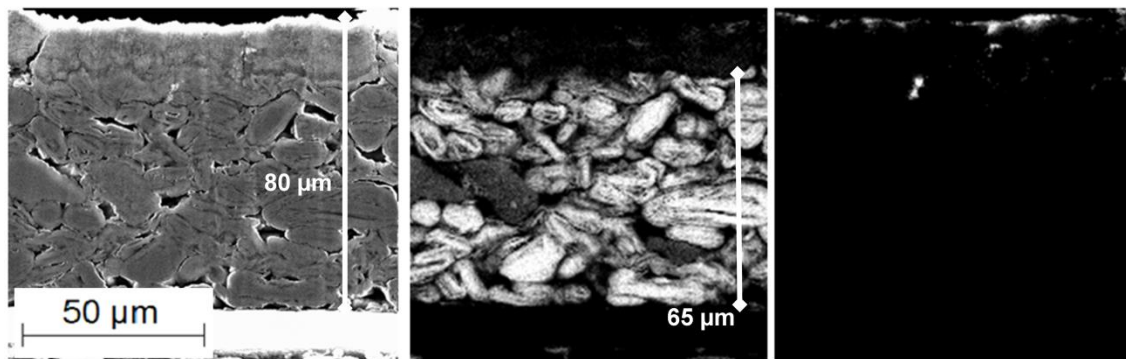


Abb. 33: REM-Aufnahmen und EDX-Mapping analog zu Abb. 32 für die geladene Anode.

Zusammenfassend führen die Beobachtungen zu der Hypothese, dass Interkalation und Lithiumplattierung als konkurrierende Reaktionen ortsabhängig unterschiedlich stark am Ladungsdurchsatz beteiligt sind. Während in der Elektrodenmitte Interkalation dominiert und die Elektrode mit hohem SOC-Fenster beansprucht wird, kommt es am Rand zur metallischen Lithiumabscheidung, die durch ihren (teil-)irreversiblen Charakter zur starken Alterung führt.

4.2.4 Zyklisierung mit 8C-Ladestrompulsen bei -10°C

Die Alterung der Zellen mit dem Puls-ladeprofil führt auf der Anode zu einer ähnlichen Musterausprägung wie das 2C/3C-Konstantstromprofil. Abb. 34 zeigt das optische Erscheinungsbild im geladenen und ungeladenen Zustand. Die für einen hohen SOC typische Goldfärbung tritt hier ebenfalls nur im zentralen Bereich der Elektrode auf. Im Gegensatz zum 2C/3C-Versuch bildet sich jedoch kein durchgehender Streifen aus, sondern das in Teil (c) von Abb. 34 skizzierte Muster. D.h. zu den Radien des Wickels hin wird die Farb- und damit die anzunehmende SOC-Verteilung homogener.

Im ungeladenen Zustand wird der Grautonkontrast zwischen dem Zentral- und Randbereich sehr deutlich. Die helle Verfärbung zeigt Lithiumplattierung genau in den Elektrodenbereichen an, die im geladenen Zustand keine Goldfärbung aufweisen. Dies zeigt, dass auch unter Pulsstrombedingungen Lithiumplattierung und vollständige Interkalation und Deinterkalation örtlich voneinander getrennt auftreten. Weiter zeigt der Befund, dass die Lithiumplattierung (teil-)irreversibel ist, was durch weiter unten gezeigte REM-/EDX-Analysen bestätigt wird. Im zentralen Bereich weist die ungeladene Anode keine Lithiumplattierung auf, die dunkelgraue Färbung lässt auf ungeladenen Graphit schließen.

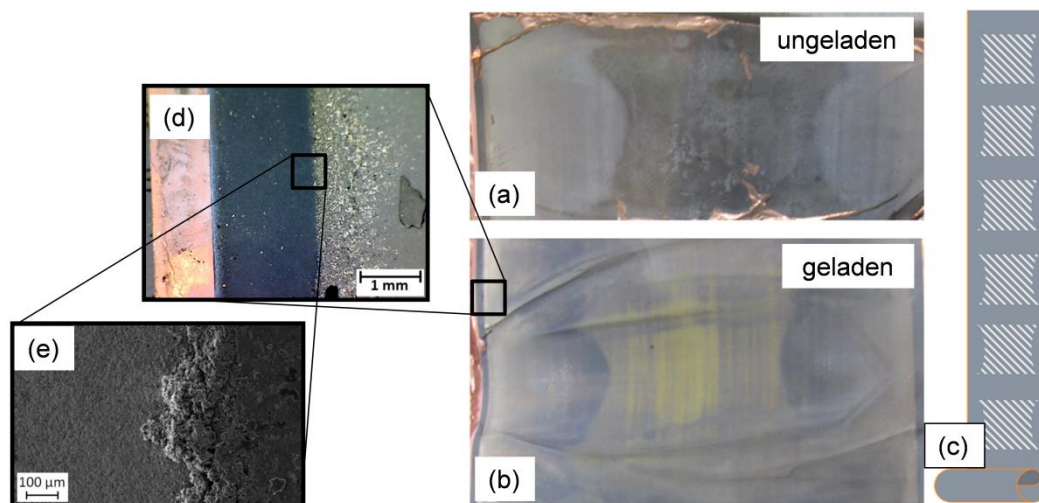


Abb. 34: Optisches Erscheinungsbild der ungeladenen (a) und geladenen (b) Elektrode mit schematischer Darstellung des beobachteten regelmäßigen Musters (c) und einer Detailaufnahme des Randbereichs im Lichtmikroskop (d) und Elektronenmikroskop (e).

Die Interpretation der hellgrauen Verfärbung als Lithiumdeckschicht lässt sich am Rand der beschichteten Anodenfläche bestätigen. Hier liegt ein etwa 1,5 mm breiter Streifen nicht elektrochemisch aktiver Anodenmasse vor, da die gegenüberliegende Kathode eine geringere beschichtete Breite als die Anode aufweist. In Abb. 34 (d) und (e) ist dieser Bereich licht- bzw. elektronenmikroskopisch vergrößert dargestellt.

Die Grenze von inaktiver zu aktiver Elektrode ist sehr trennscharf anhand des Übergangs von dunkel- zu hellgrauer Färbung zu erkennen. Der aktive Bereich zeigt zudem punktförmig metallischen Glanz, was für massiv abgeschiedenes Lithiummetall spricht. Im Sekundärelektronenbild wird der topografische Kontrast deutlich. Die feinkörnig raue Oberfläche der inaktiven Fläche zeigt eine intakte Al_2O_3 -Schicht an der Elektrodenoberfläche an. Eine durchgängige Deckschicht verdeckt dagegen die Oberfläche der inaktiven Fläche vollständig.

An beiden Elektroden, geladen und ungeladen, wurden Röntgendiffraktogramme entlang einer Linie senkrecht zur Wickelrichtung aufgenommen, sodass alle zuvor diskutierten Bereiche abgedeckt sind. Im entladenen Zustand weisen die Diffraktogramme keine signifikanten lokalen Veränderungen auf. Neben dem Hauptpeak bei $\sim 40^\circ 2\theta$ tritt eine Schulter auf, die nach Entfaltung mit Pearson VII Profilen Anteile der zweiten und dritten Interkalationsstufe enthält. Eine exemplarische Messung ist im unteren Teil von Abb. 35 dargestellt.

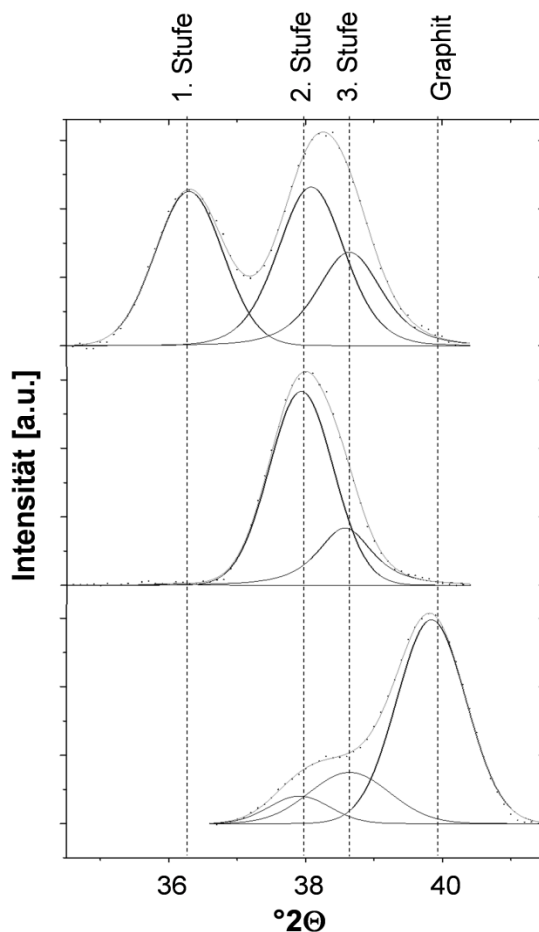


Abb. 35: Mit Pearson VII Profilen angepasste exemplarische Röntgendiffraktogramme in drei Bereichen: Ungeladene Elektrode (unten), Randbereich (Mitte) der geladenen Elektrode und Zentralbereich (oben) der geladenen Elektrode

Die geladene Elektrode lässt sich dagegen, analog zur 2C/3C-Alterung, auch anhand der Röntgendiffraktogramme in zwei Domänen einteilen. Im oberen Teil von Abb. 35 ist ein Diffraktogramm aus dem Zentralbereich, im mittleren Teil eines aus dem Randbereich abgebildet. Der in beiden Fällen beobachtete breite Peak oberhalb von $38^\circ 2\theta$ erscheint zwar nicht offensichtlich asymmetrisch, lässt sich als Einzelpeak jedoch keiner der theoretisch erwarteten Phasen zuordnen. Der Peak lässt sich vielmehr als Überlagerung der zweiten und dritten Interkalationsstufe interpretieren. Der Zentralbereich enthält zudem die erste Stufe mit einem näherungsweise identischen Phasenanteil wie die zweite.

Im mit der Lithiumdeckschicht bedeckten Randbereich fehlt die erste Stufe vollständig. Hier verdrängt die Lithiummetallabscheidung als Konkurrenzreaktion die Bildung der höchstinterkalierten Phase vollständig. Die Ladung im Graphit ist mit einem Phasenanteil von $> 75\%$ in diesem Bereich in erster Linie in Form der zweiten Interkalationsstufe erfolgt. In Tab. 14 ist die Auswertung von drei für die diskutierten Bereiche exemplarischen Messungen dargelegt.

Tab. 14: Fitergebnisse und berechnete Lithiumstöchiometrien aus den in Abb. 35 abgebildeten Röntgendiffraktogrammen.

| | Ungeladene Anode | | | Geladene Elektrode, Zentralbereich | | | Geladene Elektrode, Randbereich | | |
|---|-----------------------|-----------------------|---------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | d_{002} 2. Stufe | d_{003} 3. Stufe | Graphit | d_{001} 1. Stufe | d_{002} 2. Stufe | d_{003} 3. Stufe | d_{001} 1. Stufe | d_{002} 2. Stufe | d_{003} 3. Stufe |
| Peakposition [$^{\circ}2\theta$] | 37,9 | 38,6 | 39,8 | 36,3 | 38,1 | 38,6 | 36,1 | 37,9 | 38,6 |
| FWHM [$^{\circ}2\theta$] | 1,0 | 1,4 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,1 | 0,8 | 1,1 | 0,9 |
| Fläche [a.u.] | 89,14 | 220,72 | 757,85 | 37,32 | 39,31 | 23,37 | 0,34 | 77,31 | 22,35 |
| Phasenanteil [%] | 8,35 | 20,67 | 70,98 | 37,32 | 39,31 | 23,37 | 0,00 | 77,31 | 22,35 |
| Res. mittleres x in Li_xC | 0,02 | | | 0,11 | | | 0,07 | | |

Die für alle Messpunkte ermittelten Lithiumstöchiometrien sind in Abb. 36 aufgetragen. Wie bei der 2C/3C-Alterung bestätigt die XRD-Messung eine zur Elektrodenmitte symmetrische Lithiumverteilung im Graphit. Trotz des ebenso vollständigen Fehlens der ersten Interkalationsstufe ist die SOC-Schwankung über die Elektrode aber weniger ausgeprägt. Der zur Mitte hin wachsende Anteil der zweiten auf Kosten der dritten Interkalationsstufe kompensiert die fehlende erste Stufe teilweise. Das Pulsladeregime führt somit trotz deutlich höherer Ladeströme zu einer gleichmäßigeren Ausnutzung der Anode. In der entladenen Elektrode treten keine signifikanten Schwankungen im interkalierten Lithiumanteil auf.

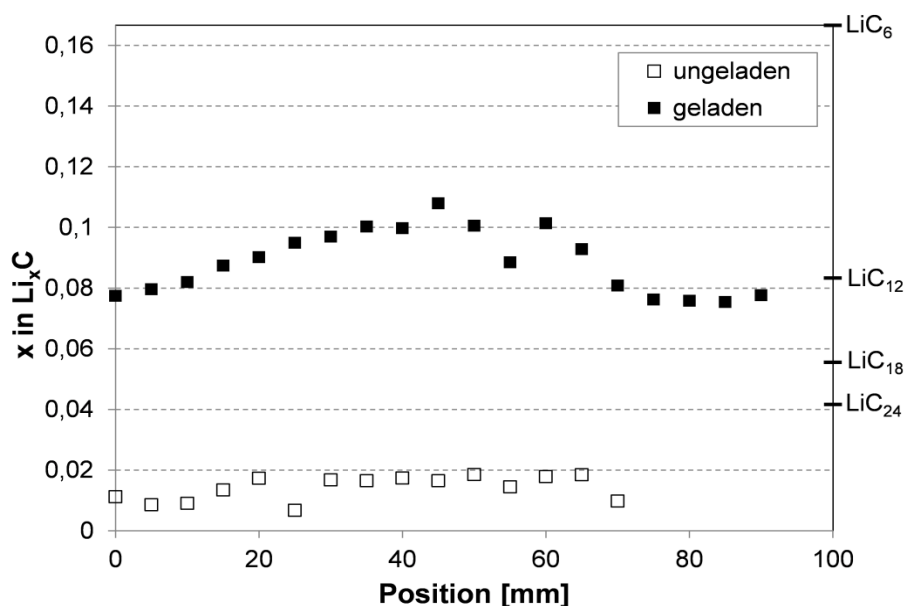


Abb. 36: Auftragung der Lithiumstöchiometrien, die aus den Fitergebnissen der entlang der Anode quer zur Wickelrichtung gemessenen Röntgendiffraktogramme berechnet wurden.

Im Randbereich sollen REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts der Charakterisierung des metallisch abgeschiedenen Lithiums dienen. Die auch bei der Konstantstromalterung festgestellten punktierten metallisch glänzenden Stellen treten nach der Pulsstromalterung vermehrt auf. Abb. 37 zeigt drei optisch deutlich unterscheidbare Oberflächenbereiche im Sekundärelektronenbild. In Teilbild (a) ist eine für Graphit typische lamellenartige Oberflächenstruktur erkennbar, wie sie im Zentralbereich der Elektrode beobachtet wird. Zum Teil zeigt die Oberfläche amorph erscheinende Verkrustungen, die sich mittels EDX anhand eines erhöhten Phosphoranteils als Elektrolytrückstände identifizieren lassen. Deutlich verändert ist die Oberflächenmorphologie in den metallisch glänzenden Bereichen der Oberfläche, wie Teilbild (b) zeigt. Hier liegt eine massive schuppenartige Deckschicht vor. Auf Grund der stark verminderten Porosität an der Oberfläche ist hier mit einer Diffusionsbarriere zu rechnen. Der Elektrolyttransport in die Elektrode ist gehemmt. Die Oberflächenmorphologie an den mit einer hellgrauen Deckschicht bedeckten Bereichen, in Teilbild (c) abgebildet, ist dagegen sehr porös und als dreidimensionales Netzwerk stäbchenartiger Kristalle zu beschreiben.

Die Struktur ist typisch für dendritisches, whiskerartiges Wachstum bei niedrigen Stromdichten. Die massive Deckschicht (b) weist auf eine Nachverdichtung durch hohe Verspannkraft hin. Da die beiden Domänen in direkter Nachbarschaft auf der Elektrode vorliegen, ist von vergleichbaren Verspannkraften im Ausgangszustand auszugehen. Die höhere Verdichtung wird daher auf eine größere abgeschiedene Lithiummenge zurückgeführt, sodass die metallisch glänzenden Bereiche als bevorzugte Domänen der Lithiumplattierung interpretiert werden.

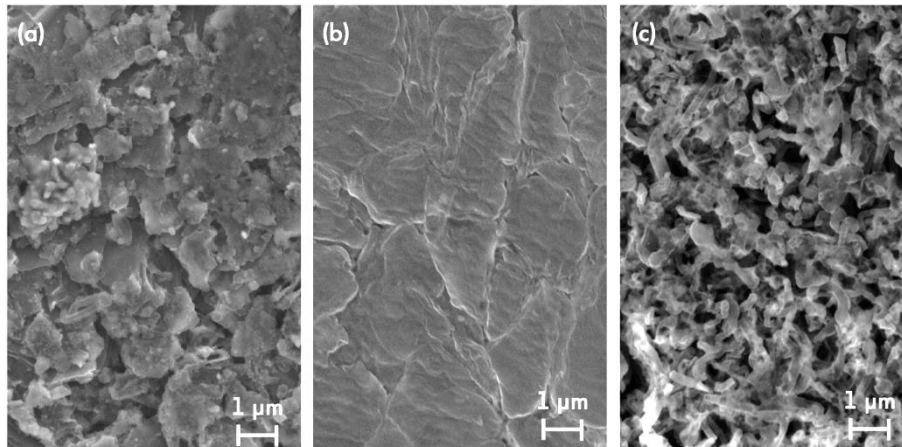


Abb. 37: REM-Aufnahmen verschiedener Oberflächendomänen der geladenen Anode: (a) Zentralbereich ohne Lithiumplattierung, (b) Randbereich mit massiver Lithiummetallschicht, (c) Randbereich mit dendritisch gewachsenem Lithium.

Im Querschnittsbild eines der nichtglänzenden, flächigen Bereiche der Deckschicht offenbart sich ebenfalls eine herabgesetzte Porosität im Vergleich zur darunterliegenden Aktivmasse. Die Sekundärelektronenbilder (rechts) und dazugehörige EDX-Mappingmessungen der Kohlenstoff-K α -Intensität (links) sind in Abb. 38 dargestellt. Die geladene Elektrode ist im unteren, die ungeladene im oberen Teil der Abbildung zu sehen. Die kanalartigen Risse in der Deckschicht der geladenen Elektrode sind mit hoher Wahrscheinlichkeit Präparationsartefakte und relativieren die Deutung als massive Deckschicht nicht.

Die Gesamtdicke der der Lithiumplattierung zugeordneten Deckschicht beträgt bei der ungeladenen Elektrode 11 μm , bei der geladenen 31 μm . Lokal und unter der Annahme gleicher Dichte lässt sich der irreversible Anteil der Lithiumplattierung so auf ca. 1/3 abschätzen. Damit ist im Gegensatz zu den Alterungsregimes bei konstantem Strom der reversible Anteil signifikant höher. Diese Beobachtung stimmt mit der an Lithiummetallelektroden getroffenen Annahme überein, dass Pulsabscheidung sich positiv auf die Reversibilität auswirkt.^[79] Im realen System wird dieser positive Effekt jedoch durch eine insgesamt massivere Lithiumplattierung überkompensiert.

Während bei der ungeladenen Elektrode in der Deckschicht bis hin zur Oberfläche noch Kohlenstoffintensität detektiert wird, ist diese Intensität oberflächennah bei der geladenen Elektrode nicht mehr zu beobachten. Dies spricht dafür, dass der massiv aufgewachsene Teil des Lithiums wie eine Metallelektrode teilreversibel am Entladeprozess teilnimmt, während der irreversible Anteil sich zwischen den oberflächennahen Graphitpartikeln anreichert.

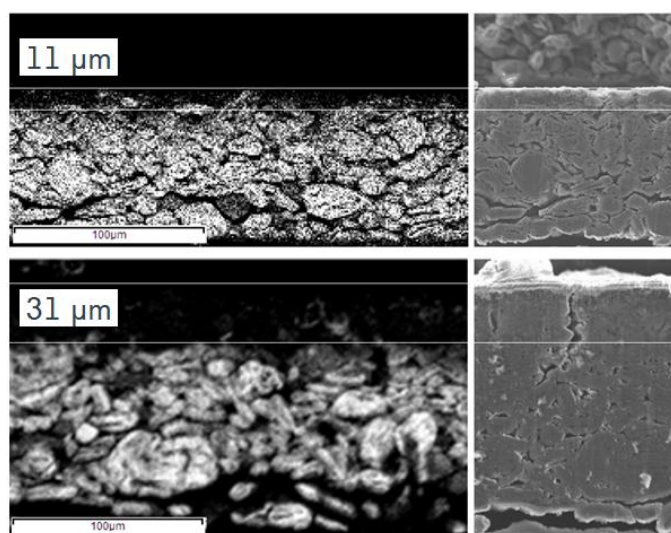


Abb. 38: REM-Aufnahmen von Querschnitten der ungeladenen (oben) und geladenen (unten) Anode im mit Lithiumabscheidungen bedeckten Randbereich mit einer Darstellung von EDX-Mappingmessungen der $K\alpha$ -Peakintensität von Kohlenstoff.

4.2.5 Diskussion inhomogener Effekte

Unter allen drei gewählten Alterungsregimes tritt signifikante Lithiumplattierung auf und stellt die primäre Ursache des Kapazitätsverlusts dar. Als geeignetes Unterscheidungsmerkmal der verschiedenen Alterungsbedingungen hat sich die Beurteilung der Inhomogenität der Lithiumverteilung über die Fläche der Elektrode insbesondere im geladenen Zustand erwiesen. Diese Inhomogenität betrifft die Verteilung des metallisch abgeschiedenen genauso wie die des im Graphit interkalierten Lithiums. Letztere ist dabei stärker abhängig von der Stromstärke und daher das geeignetste Kriterium zur Unterscheidung.

Lithiumplattierung findet in allen drei Alterungsregimes bevorzugt am Rand der Elektrode statt. Im geladenen Zustand ist die Abscheidung von Lithium in allen Fällen mit dem Fehlen der ersten Interkalationsstufe verbunden. Bei der 2C/2C-Alterung ist der Interkalationsgrad der Elektrode jedoch in Folge des Verlusts zyklisierbaren Lithiums flächendeckend so gering, dass in keinem Bereich die erste Interkalationsstufe erreicht wird.

Mit steigender Stromstärke tritt diese zwar auf, ist jedoch lokal auf den Zentralbereich der Elektrode begrenzt, in dem keine Lithiumplattierung vorliegt. Dies zeigt, dass die Bedingungen für Lithiumplattierung lokal erfüllt sein können, während andere Teile der Zelle noch immer eine vollständige Interkalationsreaktion zeigen. Schematisch ist der Zellaufbau und die Verteilung der beobachteten Phänomene in Abb. 39 visualisiert.

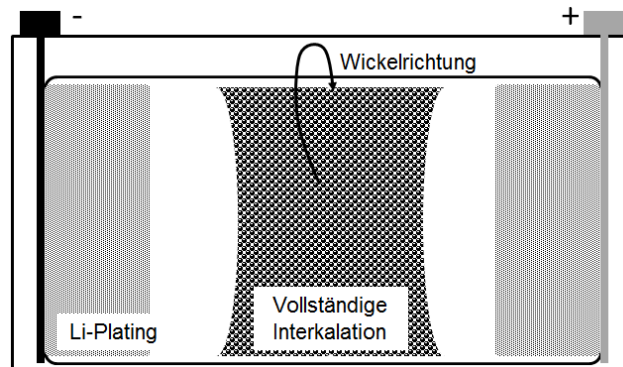


Abb. 39: Schematische Darstellung der beobachteten inhomogenen Phänomene

Geht man von einer homogenen Beschichtungsqualität in Bezug auf Flächenbeladung und Porosität aus, so ist die Ursache der inhomogenen Alterungsbilder in den lokalen Betriebsbedingungen Temperatur und Ladestrom zu suchen. Bei großformatigen Zellen sind von der Zellgeometrie abhängige Temperatur- und Stromdichteverteilungen im Betrieb zu erwarten. So sind erhöhte Stromdichten in der Umgebung der Stromableiter beschrieben, die zu einer uneinheitlichen Aktivmasseausnutzung führen.^[133] Beim Zelltyp, der Gegenstand dieser Arbeit ist, befinden sich die Stromableiter an den Wickelrändern senkrecht zur Wickelrichtung. Die Beobachtung von Lithiumplattierung in diesem Bereich steht demnach im Einklang mit dem dort erwarteten Stromdichtemaximum.

Inhomogene Temperaturverteilungen wurden in der Literatur für Pouchzellen^[126], zylindrische Zellen^{[128][150][129]} und auch prismatische Zellen^{[150][151][129]} beschrieben. Unabhängig vom Zelltyp wird dort ein Temperaturgradient beobachtet, der sein Minimum an den Stromableitern in Polnähe erreicht. Da im hier betrachteten Zeldesign der gesamte Elektrodenrand über Ableiterschienen mit den Polen verbunden ist, ist dort von einem lokalen Temperaturminimum im Betrieb auszugehen. Die metallischen Ableiter gewährleisten einen schnellen Wärmetransport vom Zellinneren über die Pole nach außen. Dies gilt insbesondere, wenn die Differenz zwischen in der Zelle in Folge hoher Ströme erzeugter Wärme einerseits und niedriger Außentemperatur andererseits hoch ist.

Unter den hier betrachteten Testbedingungen ist demnach eine signifikant niedrigere Temperatur im Randbereich der Elektrode zu erwarten, die ebenfalls mit der dort stattfindenden Lithiumplattierung korreliert. Beide Parameter, niedrige Temperatur und hohe Stromdichte, begünstigen somit das beobachtete inhomogene Alterungsbild.

4.3 Alterung durch Unterdimensionierung der Anode

Im vorangegangenen Kapitel wurden Alterungsphänomene in Folge hoher Ladeströme und niedriger Temperaturen untersucht und Lithiumplattierung als primärer Alterungsmechanismus charakterisiert. Lithiumplattierung kann jedoch auch durch Überladung von Graphitanoden verursacht sein.^[70] Innerhalb der zulässigen Spannungsgrenzen einer Li-Ionenzelle kann eine solche Überladung nur durch eine Unterdimensionierung der Anode im Vergleich zur Kathode erreicht werden. Dies wird in der Zellherstellung vermieden, indem bei der Balancierung ein ausreichender Überschuss der Anodenkapazität eingestellt wird. Durch fehlerhafte Zellbalancierung oder im Verlauf der Alterung durch Anodenaktivmaterialverlust ist der Zustand der Unterdimensionierung auch in der Anwendung von Batteriezellen denkbar. Die hieraus resultierenden Alterungseffekte gilt es von denen der Tieftemperatur-/Hochstromalterung zu unterscheiden. Im folgenden Kapitel werden daher verschieden dimensionierte Anoden im Labormaßstab in Pouchzellen mit Lade-/Entladezyklen beaufschlagt. Anhand von elektrochemischen und post-mortem Analysen werden die Alterungsbilder charakterisiert und mit den zuvor beschriebenen verglichen.

4.3.1 Zellemblierung und -zyklisierung

Der Einfluss der Anodendimensionierung im Verhältnis zur Kathode wurde an Modellzellen unterschiedlicher Auslegung (Zellbalancierung) untersucht. Um ein von den inhomogenen Alterungsbedingungen in kommerziellen Zellformaten losgelöstes System zu generieren, wurden Pouchzellen mit einer Elektrodenlage und 30 mAh Nennkapazität gebaut und mit einer 1C/1C-Zyklisierung beaufschlagt. Die Zellen weisen eine identische Flächenbeladung und Verdichtung der Kathode auf. Die Flächenbeladung der Anode wurde in drei Stufen mit den in Tab. 15 aufgeführten Parametern variiert. Ausgehend von einer Überdimensionierung um 7 %, die als Referenz für eine adäquate Zellauslegung anzusehen ist, wurden so durch Variation der Verdichtung Unterdimensionierungen von 22 % bzw. 35 % erzeugt. Da Kathode und Anode unterschiedliche Stromabhängigkeiten der nutzbaren Kapazität aufweisen, ist der real auftretende Kapazitätsunterschied abhängig von den Zyklisierungsbedingungen. Unter der Annahme theoretischer spezifischer Kapazitäten aus Herstellerangaben ergeben sich die in Tab. 15 berechneten Werte. Die Kapazitätsangaben beziehen sich dabei jeweils für die Kathode auf die Lithium-Interkalation, für die Anode auf die Deinterkalation.

Weiter sind in Tab. 15 die Formierungsergebnisse angegeben. Im Zuge der Formation wurden die Zellen nach der Herstellung mit einem 0,1C-Zyklus geladen und entladen, wobei die Kapazitätsdifferenz als Formationsverlust angesehen wird.

Tab. 15: Auslegungs- und Formationsdaten für Versuche zur Zellbalancierung

| | Zelltyp a | | Zelltyp b | | Zelltyp c | |
|---|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
| | Anode | Kathode | Anode | Kathode | Anode | Kathode |
| Elektrodendichte [g/cm³] | 1,57 | 3,2 | 1,49 | 3,2 | 1,47 | 3,2 |
| Beschichtungsdicke [μm] | 46 | 51 | 35 | 51 | 30 | 51 |
| Flächenbeladung [g/m²] | 72 | 162 | 52 | 162 | 44 | 162 |
| Theoretische Porosi- tät [%] | 29 | 30 | 33 | 30 | 34 | 30 |
| Flächenspez. Kapazi- tät [mAh/m²] (Kathode: Li-in, Ano- de: Li-out) | 25017 | 22523 | 18237 | 22523 | 15197 | 22523 |
| Anodenüberschuss aus Beschichtung [%] | 7,0 | | -22 | | -35 | |
| 1C- Kapazitätsüber- schuss Anode nach Formierung [mAh] | 3,44 | | -5,89 | | -10,1 | |
| mittl. 0,1C- Entladekap. nach Formierung [mAh] | 31 | | 31 | | 31 | |
| mittl. Formationsver- lust [mAh] | 6 | | 6 | | 6 | |

In der Formierung der Zellen treten zunächst keine signifikanten Unterschiede zwischen den Zelltypen auf. Die 0,1C-Entladekapazität aller Zellen beträgt (31 ± 1) mAh, was einem Formierungsverlust von ca. 15 % entspricht. Der nach Formation bei 1 kHz gemessene Innenwiderstand offenbart eine signifikante Abweichung und ist mit (321 ± 8) mΩ für die beiden unterdimensionierten Zelltypen niedriger als für Zelltyp a (346 ± 5) mΩ. Dies deutet auf eine bessere elektrische Anbindung der Aktivmasse durch höhere Verdichtung hin. Diese Ergebnisse belegen, dass die Überladung der Anode in den ersten Zyklen unmittelbar nach der Zellassemblierung ein vollständig reversibler Prozess ist.

Die Lagerzeit der Zellen zwischen Assemblierung und Start der Zyklisierung betrug ca. zwei Wochen. Wie die ersten Zyklen der in Abb. 40 dargestellten Kapazitätsverläufe zeigen, hat diese Lagerzeit zu einer signifikanten kalendarischen Alterung der Zelltypen mit unterdimensionierter Anode geführt, während Zelltyp (a) vollständige Retention der Kapazität zeigt.

Der SOH zu Beginn der Zyklisierung beträgt 90 % für Zelltyp (b) und 77 % für Zelltyp (c). Nach 600 Zyklen ist dieser Wert bei Zelltyp (b) kaum verändert, es tritt keine zyklische Alterung auf. Bei Zelltyp (c) tritt ab Beginn des Tests zyklische Alterung auf. Die Alterungsrate nimmt jedoch mit steigender Zyklenzahl ab.

Der mit überdimensionierter Anode ausgestattete Zelltyp (a) zeigt ab etwa dem 500. Zyklus einen signifikanten Kapazitätsverlust und weist demnach insgesamt eine stärkere zyklische Alterung auf als die Zellen mit unterdimensionierter Anode.

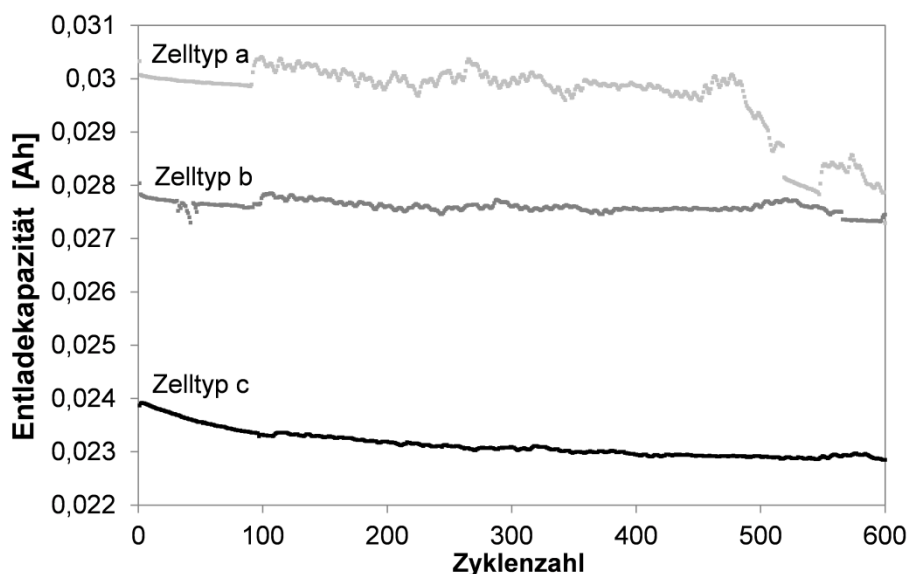


Abb. 40: Kapazitätsverläufe der verschiedenen ausgelegten Zellen bei Raumtemperatur und 1C Laden / 1C Entladen

In Folge der Unterdimensionierung kann der überschüssige Teil des in der Kathode verfügbaren Lithiums nur in Form von Lithiummetall an der Anode abgeschieden werden. Dieses Lithium bildet eine dem Elektrolyt ausgesetzte Deckschicht auf der Anode, wie weiter unten im Text anhand der Zellöffnungen diskutiert wird. Diese Deckschicht ist wie eine Lithiummetallelektrode zu betrachten, die in Kontakt mit dem Elektrolyten Reaktionen eingehen kann.^{[4][152][118]} Dies erklärt den zwischen Formierung und Teststart beobachteten Kapazitätsverlust: Elektrolytzersetzung und SEI-Aufbau an der Lithiumoberfläche führen zur Immobilisierung eines Teils des überschüssigen Lithiums in der Anode.

Bei Zelltyp (b) beträgt die kalendarische Alterung 3,0 mAh gegenüber 5,9 mAh Anodenunterdimensionierung, bei Zelltyp (c) stehen 7,1 mAh kalendarischer Alterung 10,1 mAh Anodenunterdimensionierung gegenüber. Damit ist in Fall (b) 49 % des Überschusslithiums reversibel an der Zyklisierung beteiligt, in Fall (c) lediglich 30 %. Demnach steigt der Kapazitätsverlust überproportional mit der Menge im Überschuss vorhandenen Lithiummetalls.

Wie schon in Abb. 40 insbesondere an Zelltyp (a) zu erkennen, ist der Kapazitätsverlauf nur in den ersten 100 Zyklen stetig und unterliegt dann Schwankungen. Dies ist dem gerätetechnischen Umstand geschuldet, dass nur während der ersten 100 Zyklen Temperaturkonstanz gewährleistet werden konnte. Abb. 41 verdeutlicht im linken Teil, dass die Kapazitätsschwankungen mit den Temperaturschwankungen in der Prüfkammer korrelieren. Weiter wird deutlich, dass diese Korrelation für die Zelltypen (b) und (c) weniger ausgeprägt ist.

Im rechten Teil der Abbildung ist die über alle Zyklen gemittelte Änderungsrate der Entladekapazität mit der Temperatur aufgetragen gegen den 1C-Kapazitätsüberschuss der Anode des jeweiligen Zelltyps. Mit sinkender Anodenkapazität, d.h. mit steigendem Anteil an Lithiumplattierung, sinkt die Temperaturabhängigkeit der Kapazität.

Da die Zellspannungen während Strombelastung bei 1C nicht der Ruhespannung entsprechen, sondern von der Reaktionskinetik beeinflusst sind, sind kinetische Ursachen der Temperaturabhängigkeit anzunehmen. Zur Plausibilisierung soll eine einfache kinetische Überlegung dienen. Die Ladeschlussspannung setzt sich wie jede Lastspannung aus der thermodynamischen Potentialdifferenz der Elektroden und den Überspannungen an Anode und Kathode zusammen.^[51] Je größer die Überspannung an der Anode beim Laden ist, desto mehr weicht die Ladeschlussspannung von der thermodynamischen Ruhespannung ab, d.h. sie wird erreicht, bevor die Anode das thermodynamisch mögliche Interkalationsniveau erreicht hat. Somit führt eine steigende Anodenüberspannung zu sinkender Kapazität und vice versa. Die Abscheidung von Lithium auf Lithiummetall ist mit einer deutlich geringeren kinetischen Barriere verbunden als die Interkalation in Graphit, da letztere mit einer Diffusion in der porösen Elektrode einhergeht. Je mehr Lithium auf der Anode bereits als Deckschicht vorliegt, desto mehr verhält sie sich wie eine Metallelektrode und weist dementsprechend eine geringere Überspannung und eine weniger ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Kapazität auf.

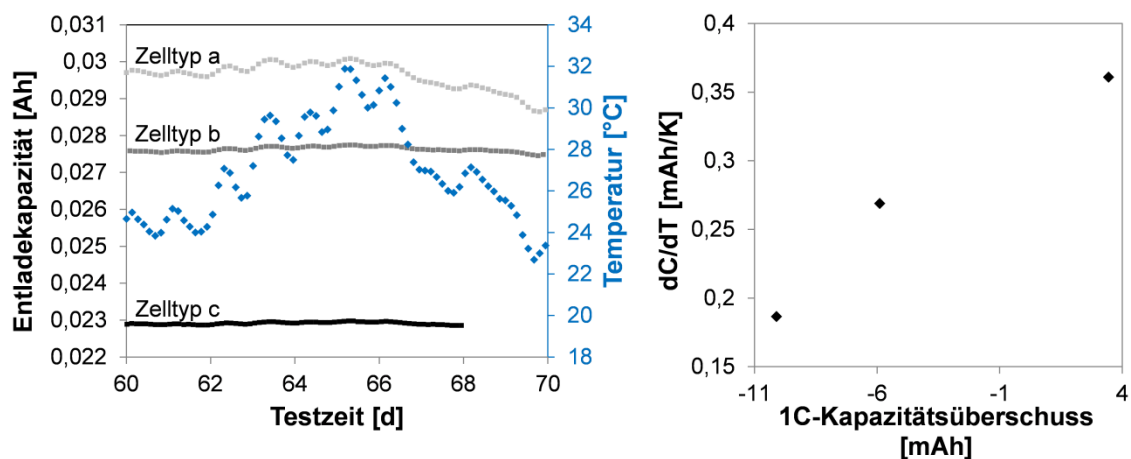


Abb. 41: Ausschnitt des Entladekapazitätsverlaufs aller Zelltypen mit Kammertemperatur (links) und Auftragung der mittleren Änderungsrate der Kapazität mit der Temperatur (rechts).

4.3.2 Zellöffnung

Nach 10, 300 und 600 Zyklen wurden jeweils Zellen im geladenen und entladenen Zustand geöffnet, um die irreversiblen und reversiblen Folgen der Überladung in der *post-mortem* Analyse zu erfassen. Der Zustand der Anoden unmittelbar nach der Zellöffnung ist in Abb. 42 dokumentiert. Zelltyp a weist über die Zyklisierung keine signifikante Farbänderung auf. Im geladenen Zustand zeigt die Goldfärbung das Vorliegen der voll interkalierten Phase LiC_6 an. Auf den Anoden der Zelltypen b und c ist bereits nach 10 Zyklen optisch, im geladenen wie auch im ungeladenen Zustand Lithiumplattierung anhand einer hellen Graufärbung zu identifizieren. Dies steht im Einklang mit der beobachteten kalendarischen Alterung vor Zyklisierungsstart. Die im entladenen Zustand vorhandene Deckschicht ist bereits zu Testbeginn nicht mehr elektrochemisch verfügbar.

Bei den geladenen Elektroden lässt die unter der grauen Deckschicht zu erkennende Goldfärbung vermuten, dass unter dem abgeschiedenen Lithiummetall vollständig interkalierter Graphit vorliegt. Folglich findet die Lithiumplattierung als Überladereaktion additiv zur Interkalation in den Graphit statt.

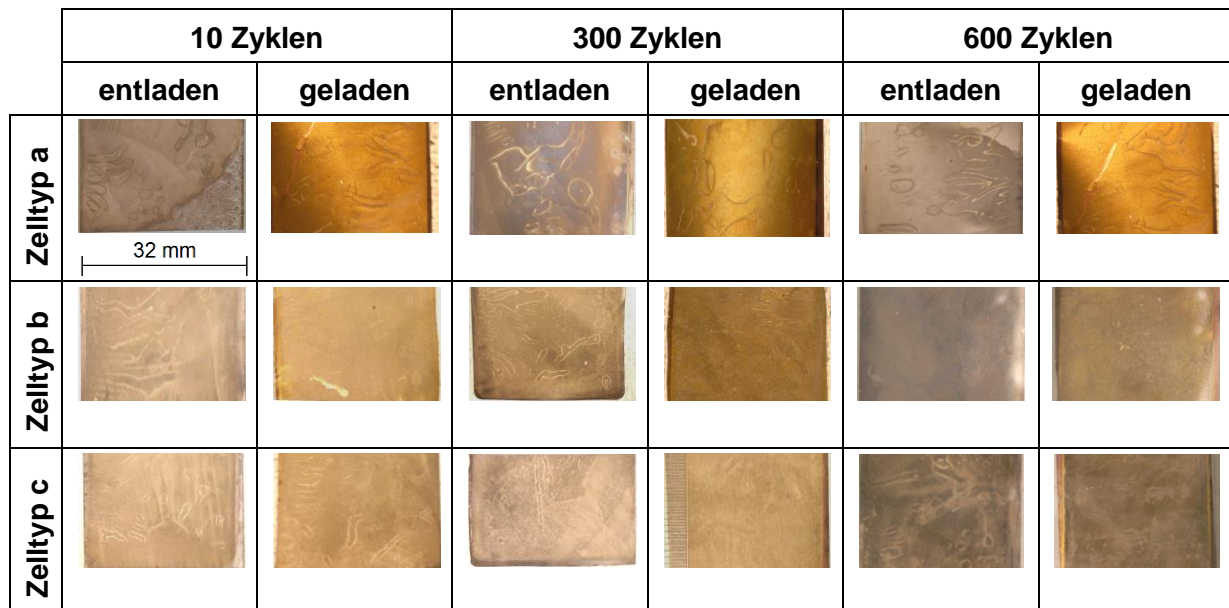


Abb. 42: Optisches Erscheinungsbild der Anoden unmittelbar nach der Zellöffnung

Für eine quantitative Auswertung der Alterung werden die nach 10 und 300 Zyklen geöffneten Zellen betrachtet. Da die Kapazität und das optische Erscheinungsbild der Anode von Zelltyp (a) bis 300 Zyklen stabil über die Zyklisierung sind, kann dieser als Referenz angesehen werden. Der Diskussion der Alterungsprozesse werden die folgenden Prämissen zu Grunde gelegt:

- (1) Die Referenzzellen weisen keine Alterungseffekte auf.
- (2) Bei Zelltyp b und c trägt ausschließlich Lithiumplattierung zum Kapazitätsverlust bei.
- (3) Die Alterung erfolgt homogen über die Elektrodenfläche.

Prämisse (2) ist insofern plausibel, als dass Lithiumplattierung in Folge von Überladung auftritt, wohingegen sonstige Alterungsmechanismen auch an den mit 100% SOC-Hub zyklisierten Referenzzellen auftreten. Nicht unberücksichtigt soll dabei bleiben, dass Lithiumplattierung mit SEI-Bildung und -Wachstum einhergehen kann. Lithiumplattierung wird in einen irreversiblen und einen reversiblen Anteil aufgeteilt. Während der reversible Anteil ausschließlich in metallischer Form vorliegt, umfasst der irreversible Anteil sowohl elektrisch isoliertes Lithiummetall, als auch lithiumhaltige Elektrolytzersetzungsprodukte. In beiden Fällen ist das Lithium immobilisiert und wird in der nachfolgenden Diskussion der irreversiblen Lithiumplattierung zugeordnet. Prämisse (3) resultiert einerseits aus dem klein dimensionierten Zellformat mit lediglich einer Elektrodenlage und einer Elektrodenfläche von 16 cm². Andererseits sind die Alterungsbedingungen mit Raumtemperatur und einem Strom von 1C so gewählt, dass keine inhomogenen Temperatur- und Stromdichteverteilungen zu erwarten sind.

Auch die Menge des im Graphit interkalierten Lithiums lässt sich in einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil aufteilen, wie XRD-Messungen an geladenen und ungeladenen Anoden zeigen. Der im entladenen Zustand im Graphit verbleibende Anteil wird als irreversible Interkalation bezeichnet. Sie wird zur Berechnung des nutzbaren SOC-Fensters herangezogen. Im linken Teil von Abb. 43 sind die Röntgendiffraktogramme der Anoden im Bereich der (00X)-Reflexe des Graphits nach 10 Zyklen dargestellt. Sie weisen eine Überlagerung von (Interkalations-)Phasen auf, die gemäß Unterkapitel 4.1 angepasst wird. Bei allen geladenen Anoden ist LiC_6 die Hauptphase. Der zu höheren 2θ -Winkeln verschobene zweite, breitere Peak wird als Überlagerung der Phasen LiC_{12} und LiC_{18} angepasst. Der Anteil von LiC_6 steigt mit sinkender Anodenkapazität. Hier unterscheidet sich der Zustand signifikant vom Schadensbild der irreversiblen Lithiumplattierung nach Tieftemperatur- bzw. Hochstrombelastung. Tritt die Lithiumplattierung in Folge einer Überladung der Anode auf, so wird zunächst bevorzugt die höchste Interkalationsphase des Graphits besetzt und zusätzliches Lithium metallisch abgeschieden. Tritt es dagegen durch eine von den Betriebsbedingungen beeinflusste Änderung der Anodenüberspannungen auf (vgl. Unterkapitel 4.2), so ersetzt die Metallabscheidung vollständig die Ausbildung der höchstbesetzten Interkalationsphase.

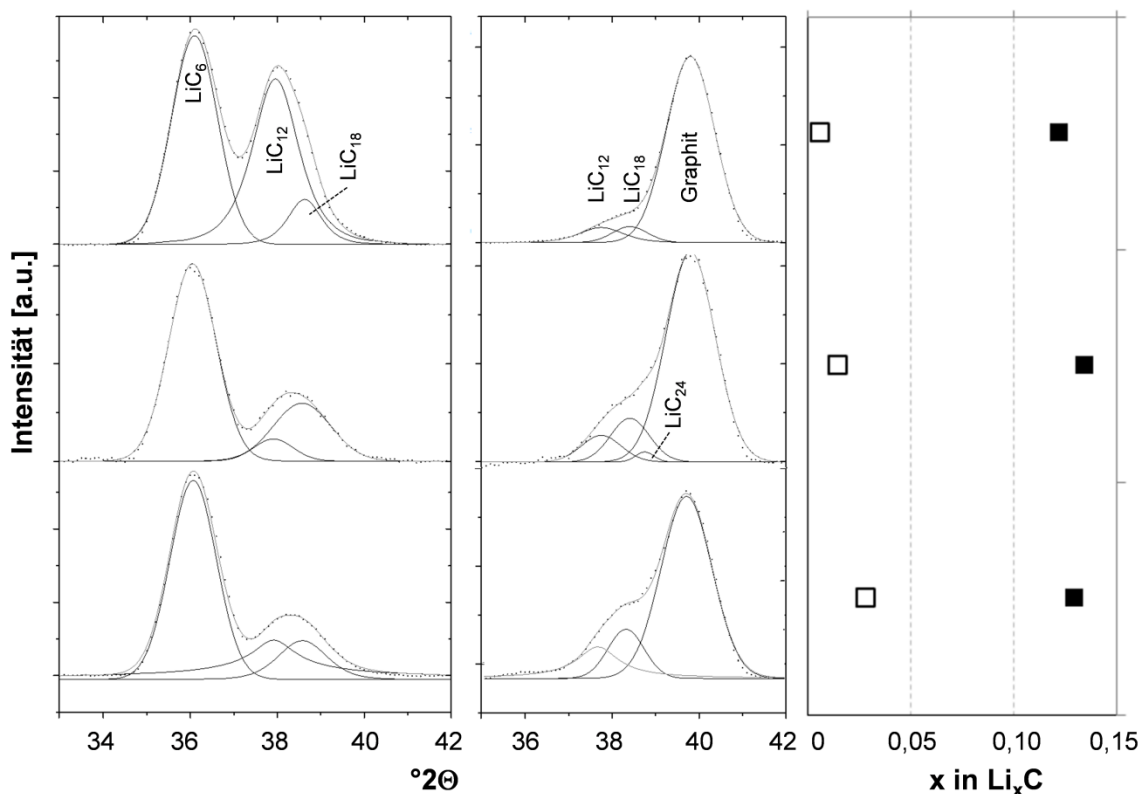


Abb. 43: Angepasste Röntgendiffraktogramme der geladenen (links) und entladenen (Mitte) Anoden im Bereich der (00X)-Reflexe des Graphits und die zugehörige berechnete Lithiumstöchiometrie (rechts).

Bei den ungeladenen Anoden steigt der interkalierte Lithiumanteil mit Unterdimensionierung der Anode an, d.h. der irreversible Anteil an der Interkalation nimmt zu. Als Grund hierfür kommt zum einen die Wirkung der Lithiumdeckschicht als Diffusionsbarriere in Frage. Zum anderen führt die Lithiumabscheidung, wenn sie in Hohlräumen der Graphitstruktur stattfindet, zu mechanischer Beschädigung derselben und kann so den Verlust des elektrischen Kontakts geladenen Aktivmaterials nach sich ziehen.

Die Gegenüberstellung elektronenmikroskopischer Aufnahmen des Anodenaktivmaterials von Zelltyp (c) nach verschiedenen Zyklenzahlen in Abb. 44 stützt die letztere These. Es ist ein fortschreitendes Ablösen der lamellaren Graphitstruktur durch die Abscheidung feinporösen Lithiums zu beobachten.

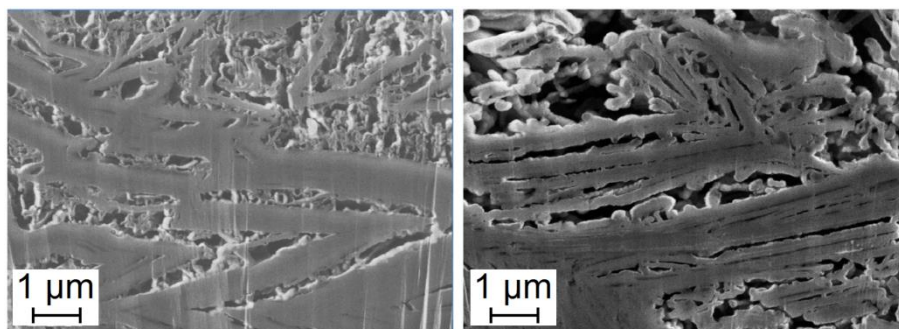


Abb. 44: REM-Aufnahmen der Anodenaktivmasse unterhalb der Lithiumdeckschicht vom geladenen Zelltyp (c) nach 10 (links) und 300 (rechts) Zyklen

4.3.3 Quantifizierung des immobilisierten Lithiums

Legt man die wohldefinierte Stöchiometrie der einzelnen Phasen zu Grunde, so ergeben sich die im linken Teil von Abb. 43 aufgetragenen mittleren Lithiumanteile x_{SOC0} und x_{SOC100} der Elektroden. Mit der bekannten Aktivmaterialmasse, deren molare Masse mit derjenigen von reinem Kohlenstoff angenähert wird, lassen sich diese Werte in absoluten Ladungsmengen ausdrücken. Die XRD-Ergebnisse erlauben nun in Kombination mit o.g. Prämissen eine Quantifizierung der reversibel und irreversibel gespeicherten Lithiumanteile gemäß der in Tab. 16 aufgeführten Definitionen. Dabei werden die elektrisch gemessene Entladekapazität C_{ela} und die Kapazität der ungealterten Zelle C_{ref} als Bezugsgrößen verwendet. Zur Umrechnung von der Lithiumstöchiometrie zur spezifischen Ladung werden die Faradaykonstante F und die molare Masse des Graphits M_C verwendet.

Tab. 16: Definitionen zur Quantifizierung der reversiblen und irreversiblen Lithiumanteile

| | | |
|-------------------------------------|---------------------------|---|
| Entnehmbares Lithium | Li_{ent} [mAh/g] | C_{ela} |
| Reversibel interkaliertes Lithium | $Li_{int, rev}$ [mAh/g] | $\frac{(x_{SOC100} - x_{SOC0})F}{3,6M_C}$ |
| Irreversibel interkaliertes Lithium | $Li_{int, irr}$ [mAh/g] | $\frac{x_{SOC0}F}{3,6M_C}$ |
| Reversible Lithiumplattierung | $Li_{iplat, rev}$ [mAh/g] | $C_{ela} - Li_{int, rev}$ |
| Irreversible Lithiumplattierung | $Li_{iplat, irr}$ [mAh/g] | $C_{ref} - C_{ela} - (Li_{int, irr, ela} - Li_{int, irr, ref})$ |

Das entnehmbare Lithium entspricht der mit 1C Entladestrom bei Raumtemperatur verfügbaren Lithiummenge. Sie entspricht für Zelltyp a, d.h. wenn keinerlei Lithiumplattierung vorliegt, der Differenz aus den im geladenen und entladenen Zustand interkalierten Lithiummengen. Auf diese Weise lässt sich die Methode der röntgendiffraktometrischen SOC-Bestimmung zunächst validieren.

Aus der Umrechnung der Lithiumstöchiometrien ergeben sich nach 10 und 300 Zyklen jeweils vergleichbare Werte von $33,0 \pm 0,4$ mAh. Im Vergleich mit der gemessenen 1C-Entladekapazität entspricht dies einer Überbestimmung um ca. 10 %. D.h. es wurde im geladenen Zustand der Lithiumanteil zu hoch, bzw. im entladenen Zustand zu niedrig ermittelt. Da im Bereich sinkender Lithiierung die Reflexabstände der Interkalationsphasen abnehmen, sie also schlechter auflösbar sind und ab Stufe 4 im Fit vernachlässigt werden, ist eine Überbestimmung bei der geladenen Elektrode wahrscheinlicher. Dieser Fehler erschwert eine genaue quantitative Interpretation der Lithiumgehalte. Für eine Diskussion von Trends sollen sie dennoch weiter verwendet werden.

Für die nach 10 Zyklen betrachteten Zellen sind im linken Teil von Abb. 45 zunächst die in Ladungsmengen umgerechneten röntgendiffraktometrisch ermittelten Lithiummengen dargestellt. Der geringeren Speicherkapazität des Aktivmaterials entsprechend sinkt in dieser Darstellung die bei 100 % relativem SOC interkalierte Lithiummenge. Zusammen mit dem erhöhten Anteil irreversibler Interkalation ergibt sich so ein mit zunehmender Unterdimensionierung abnehmendes SOC-Fenster. Im rechten Teil der Abbildung sind die vollständigen Lithiumbilanzen gezeigt. Alle drei Balken sollten theoretisch gleich hoch sein und sämtliches aus der Kathode eingebrachtes Lithium abdecken, bis auf das in den ersten Zyklen in Form der SEI gebundene. Die Unterschiede im Bereich von ca. $\pm 5\%$ sind auf den Messfehler in der XRD-Analyse und auf Schwankungen der Zellausgangskapazität zurückzuführen.

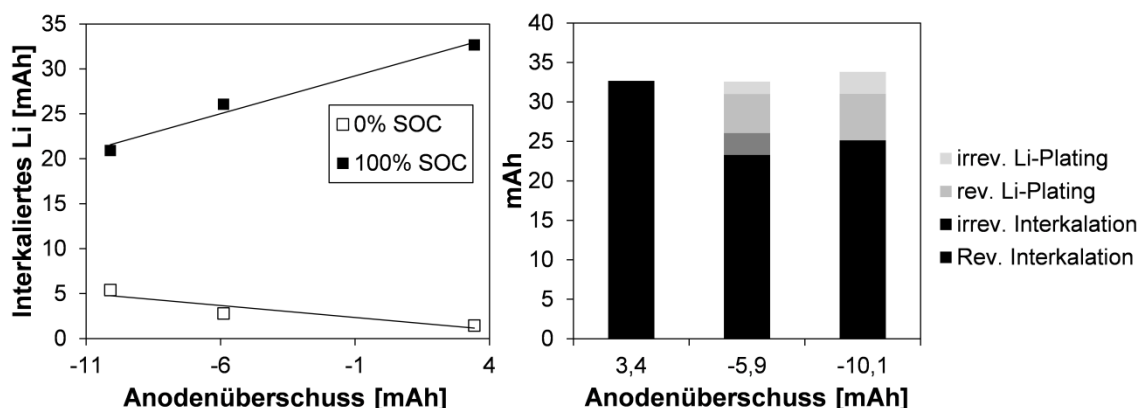


Abb. 45: Aus der Röntgendiffraktometrie berechnete interkalierte Ladungsmengen der nach 10 Zyklen geöffneten Zellen (links) und die zugehörige Lithium-Bilanzierung gemäß Tab. 16

Aus der Quantifizierung wird deutlich, dass die primäre Ursache des zwischen Formierung und Teststart beobachteten Kapazitätsverlusts nicht etwa irreversible Lithiumplattierung und damit verbundene Elektrolytzersetzung ist, wie zunächst vermutet. Vielmehr ist ein signifikanter Teil des immobilisierten Lithiums im Graphit irreversibel interkaliert, was für den Verlust geladener Aktivmasse spricht. Zusätzlich tritt irreversible Lithiumplattierung auf, deren Ausmaß ebenso mit der Unterdimensionierung steigt. Insgesamt ist der Anteil irreversibel interkalierten Lithiums an der Gesamtalterung größer als der des abgeschiedenen Lithiums. Das nutzbare SOC-Fenster der Anode geht durch die irreversible Interkalation mit Unterdimensionierung stärker zurück, als es allein durch die verminderte Speicherkapazität des Graphits erklärt werden kann. Gleichzeitig steigt der Anteil reversibler Lithiumplattierung.

Nach 300 Zyklen ist die Aufspreizung des SOC-Fensters, wie im linken Teil von Abb. 46 zu sehen, qualitativ unverändert. Die Quantifizierung im rechten Teil der Abbildung zeigt, dass sich die Ladungsmengen der irreversiblen Interkalation und der reversiblen Lithiumplattierung für die Zelltypen (b) und (c) jeweils angenähert haben. Fortschreitende Zyklierung führt demnach zu einer Nivellierung der Effekte unterschiedlich ausgeprägter Unterdimensionierung. Zudem treten in der Bilanz nun auch signifikante Anteile irreversibel abgeschiedenen Lithiums auf. Das im Zuge der Interkalation genutzte SOC-Fenster im Graphit ist über die Zyklierung weiter gesunken. In Tab. 17 sind die verschiedenen Lithiumanteile nach beiden Zyklenzahlen gegenübergestellt.

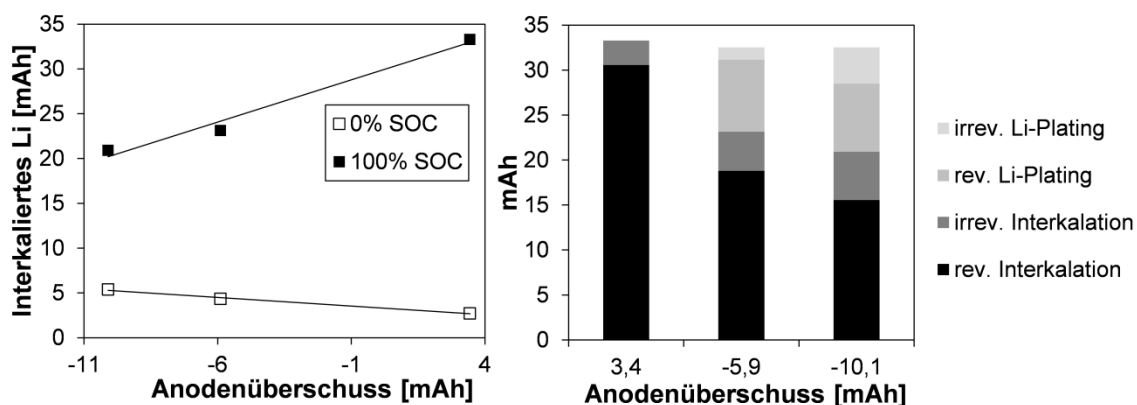


Abb. 46: Aus der Röntgendiffraktometrie berechnete interkalierte Ladungsmengen der nach 300 Zyklen geöffneten Zellen (links) und die zugehörige Lithium-Bilanzierung gemäß Tab. 16

Tab. 17: Zusammenfassung der Quantifizierungsergebnisse für die reversibel und irreversibel gespeicherten Lithiumanteile nach 10 und 300 Zyklen

| Anodenüberschuss [mAh] | 3,44 | | -5,89 | | -10,1 | |
|---------------------------------|------|------|-------|------|-------|------|
| | 10 | 300 | 10 | 300 | 10 | 300 |
| irrev. Lithiumplattierung [mAh] | 0,0 | 0,0 | 1,6 | 3,0 | 2,8 | 6,7 |
| rev. Lithiumplattierung [mAh] | 0,0 | 0,0 | 4,9 | 8,0 | 5,9 | 7,6 |
| irrev. Interkalation [mAh] | 1,4 | 2,7 | 2,8 | 4,3 | 4,0 | 5,4 |
| rev. Interkalation [mAh] | 31,2 | 30,6 | 23,3 | 18,8 | 21,1 | 15,5 |

Die Quantifizierungsergebnisse des interkalierten Lithiums mittels Röntgendiffraktometrie lassen sich anhand von Ladekurven bestätigen, die für die Zellen nach 10 Zyklen in Abb. 47 gezeigt sind. Der Übergang von Interkalation zu metallischer Abscheidung ist einem Phasenübergang gleichzusetzen und äußert sich daher in einem Peak in der differentiellen Spannung.^[130] Da die Zellgeometrie die Ausbildung einer homogenen Ladungsverteilung begünstigt, sind in den differentiellen Spannungskurven in Abb. 47 deutliche Peaks zu erkennen. Die Lagen dieser Peaks stimmen in guter Näherung mit den röntgendiffraktometrisch ermittelten SOC-Fenstern überein. Obwohl die Methoden auf vollständig unterschiedlichen Phänomenen beruhen, liefern sie übereinstimmende Ergebnisse. Dies unterstützt die Validität beider Verfahren.

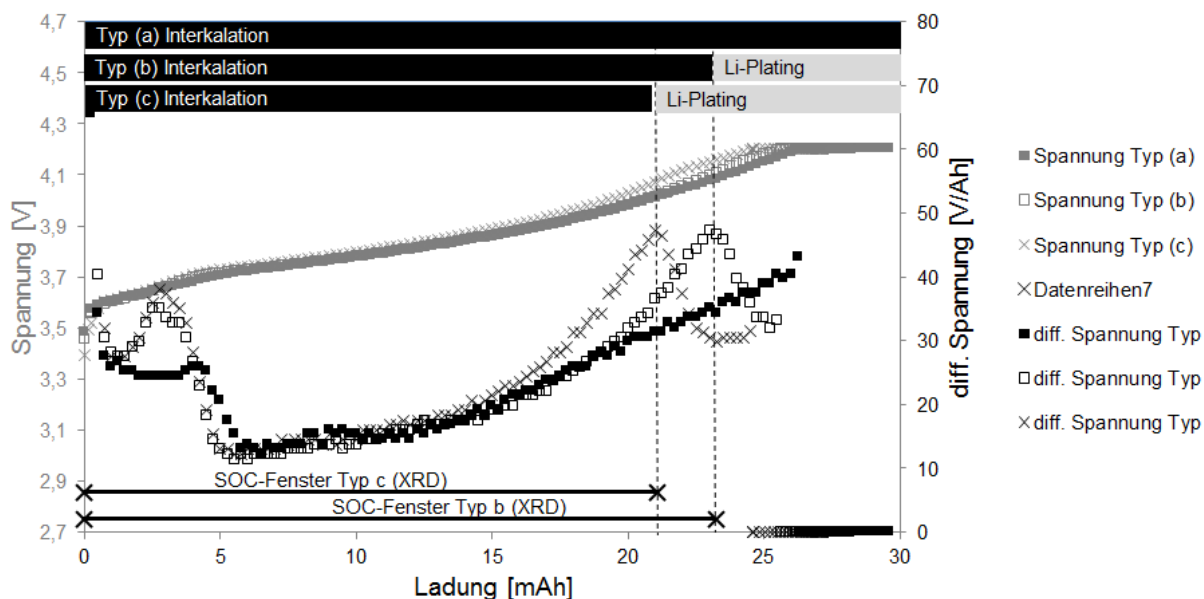


Abb. 47: Ladekurve mit Auftragung der differentiellen Spannung für alle Zelltypen im 10. Zyklus im Vergleich mit den röntgenographisch ermittelten SOC-Fenstern (unten).

4.3.4 Charakterisierung der Lithiumplattierung

Die Verteilung und Morphologie des abgeschiedenen Lithiums werden elektronenmikroskopisch charakterisiert. In Abb. 48 sind Querschnittsaufnahmen der ungeladenen (links) und geladenen (rechts) Anode von Zelltyp (b) nach 10 Zyklen abgebildet. Es sind jeweils Sekundärelektronenaufnahmen mit EDX-Mapping-Messungen der Kohlenstoff-K α -Intensität gegenübergestellt. Eine schwammartige poröse Struktur wird im Vergleich zwischen den beiden Abbildungsmethoden, analog zu dem im vorangegangenen Kapitel näher beschriebenen Verfahren, als Lithiumplattierung identifiziert. Das Verteilungsbild des Lithiums unterscheidet sich signifikant von den in Tieftemperatur- und Hochstromtests gealterten Zellen. Anstatt eine kompakte Deckschicht an der Elektrodenoberfläche zu bilden, ist es in den interpartikulären Zwischenräumen bis hin zum Kupferableiter verteilt. Dadurch entstehen Zwischenräume zwischen den Graphitpartikeln, die nach Reoxidation oder Abreaktion des Lithiummetalls zum zuvor beschriebenen Aktivmasseverlust beitragen können. In der geladenen Elektrode sind diese Zwischenräume durch ausgedehnte Bereiche poröser Lithiumablagerung aufgeweitet. Im entladenen Zustand kommt es zu geringerer Agglomeration und die Hohlräume sind kleiner, was für reversible mechanische Veränderungen der Elektrodenstruktur spricht.

Unter den Abbildungen des Gesamtquerschnitts ist jeweils ein Teilbereich vergrößert dargestellt, der diese Beobachtung verdeutlicht. Hier ist die Verteilung der K α -Intensität des Kohlenstoffs in rot überlagert. In der Darstellung wird zudem die mechanische Degradation der Graphitpartikel deutlich. Neben intakten Partikeln liegen einzelne, durch Lithiumschwamm abgetrennte Lamellen vor. Auch dies kann die Alterung durch Aktivmasseverlust erklären.

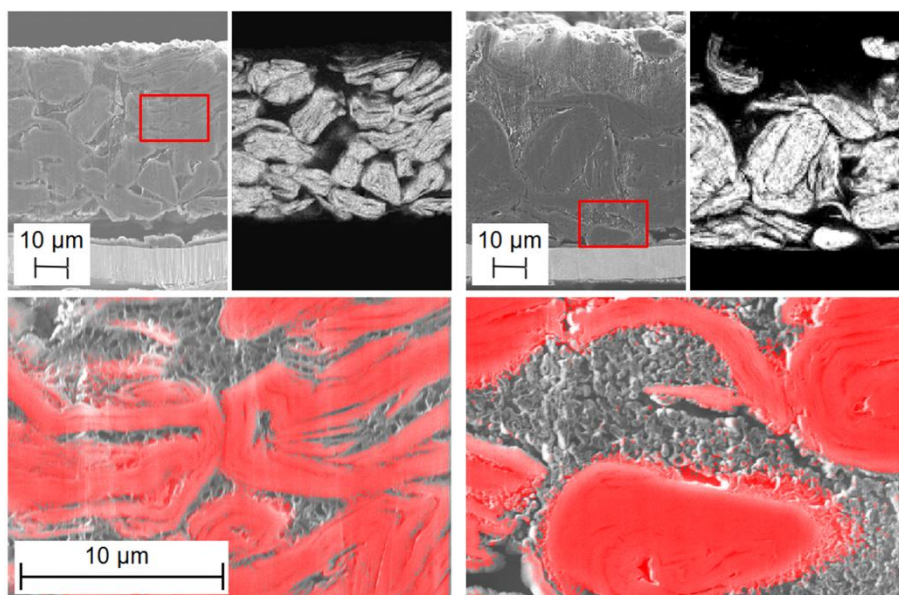


Abb. 48: REM-Aufnahmen und zugehörige EDX-Mappingaufnahmen der Kohlenstoff-K α -Intensität an Querschnitten der ungeladenen (links) und geladenen (rechts) Anode von Zelltyp (b). Darunter vergrößerte Darstellung der markierten Teilbereiche mit in rot überlagertem EDX-Mapping.

Bei Zelltyp (c), sprich bei fortschreitender Unterdimensionierung der Anode, tritt ein deutlich abweichendes Verteilungsbild auf, wie Abb. 49 zeigt. Das abgeschiedene Lithium befindet sich im ungeladenen (links) wie geladenen (rechts) Zustand im oberen Teil des Anodenquerschnitts. In der ungeladenen Elektrode bildet es sogar eine durchgängige Deckschicht, in der keine Kohlenstoff-K α -Intensität gemessen wird. Die Deckschichten sind dabei weiterhin schwammartig porös, die Morphologie des Lithiums vergleichbar mit der an Zelltyp (b) beobachteten. Eine Elektrodenverdichtung als Parameter für die unterschiedliche Eindringtiefe des Lithiums kann ausgeschlossen werden, da beide Anodentypen annähernd identisch (Typ (c) sogar etwas niedriger) verdichtet sind. Die Lithiumverteilung wird durch das Verhältnis von Abscheidungs- und Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. Ist die Abscheidung sehr schnell, so ist mit einer bevorzugt oberflächennahen Reduktion des Lithiums zu rechnen, bevor Lithiumionen tiefer in die Elektrodenstruktur hineindiffundieren.

Unter der Annahme, dass die Interkalation im Ladevorgang vor der Lithiumplattierung abläuft, d.h. erst ab einem bestimmten SOC-Schwellenwert, so lässt sich folgender Zusammenhang aufstellen: Je mehr Überschusslithium vorhanden ist, das nicht interkaliert werden kann, desto niedriger ist der Schwellenwert für die Lithiumplattierung. Lithiumplattierung kann prinzipiell sowohl in der CC-Phase des Ladens, d.h. bei maximalem Strom, als auch in der anschließenden CV-Phase, d.h. bei abklingendem Strom, stattfinden. Der bei maximalem Strom abgeschiedene Lithiumanteil ist umso größer, je früher die Lithiumplattierung einsetzt.

Da der Strom anodenseitig bei abgeschlossener Interkalation ausschließlich aus der Reaktion Li^+/Li^0 gespeist wird, ist er gleichzusetzen mit der Abscheidungs geschwindigkeit. Aus Abb. 47 ist abzulesen, dass für Zelltyp (c) der Anteil des vor Absinken der differentiellen Kapazität auf null metallisch abgeschiedenen Lithiums annähernd doppelt so groß ist wie für Zelltyp (c).

Hierdurch wird plausibel, dass die Anode von Zelltyp (c) mehr oberflächennahes Lithiummetall aufweist. Ein verstärkender Effekt könnte sein, dass die bereits massiver stattgefundene Deckschichtbildung an der Oberfläche die Diffusion in die Elektrode hinein in der späten Ladephase zusätzlich hemmt.

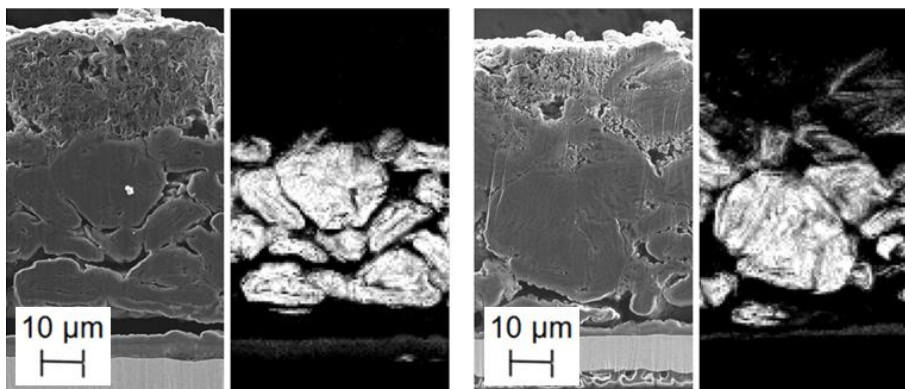


Abb. 49: REM-Aufnahmen und zugehörige EDX-Mappingaufnahmen der Kohlenstoff-K_α-Intensität an Querschnitten der ungeladenen (links) und geladenen (rechts) Anode von Zelltyp (c)

4.3.5 Charakteristika der Alterung durch Anodenunterdimensionierung

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Anoden mit in Folge von Überladung auftretender Lithiumplattierung charakteristische Merkmale aufweisen. Diese lassen sich dafür nutzen, das phänomenologische Alterungsbild auf eine spezifische Ursache zurückzuführen. So ist das gleichzeitige Auftreten der Interkalationsphase LiC₆ neben metallischem Lithium ein Hinweis auf Überladung, da andere Formen der Lithiumplattierung alternativ, nicht additiv zur Interkalation auftreten. Bei lediglich geringer Überladung, wie sie in realen Alterungsfällen wahrscheinlich ist, kann zudem die breite Lithiumverteilung über die gesamte Schichtdicke der Anode Aufschluss geben.

Im realen Fall kann eine Überladung zum einen durch Überschreiten der Ladeschlussspannung auftreten. In diesem Fall wären Auswirkungen auf Seiten der Kathode in Form von Sauerstoffverlust des Aktivmaterials zu erwarten. Eine entsprechende Analyse der Kathode könnte so eine Eingrenzung des Alterungsmechanismus erlauben.^{[153][154]} Tritt das diskutierte Anodenalterungsbild ohne Überschreitung der Spannungsgrenzen auf, so spricht es für lokale Defekte der Anodenbeschichtung, die zu einem Mangel an nutzbarer Aktivmasse führen. Letztere wiederum können entweder auf einen Fehler im Herstellungsprozess zurückgeführt werden, oder Folge von Alterung durch Aktivmasseverlust sein.

4.4 Vergleichende Betrachtung von Lithium-Plattierungstests

Elektrische Alterungstests im Rahmen der Entwicklung von Batteriezellen bewegen sich im Spannungsfeld zwischen beschränkter Testdauer und Realitätsnähe. Sie sollen definierte Alterungs- bzw. Ausfallbilder, die in der Fahrzeuganwendung über die Lebensdauer zum Tragen kommen, unter Prüfstandsbedingungen abbilden. Die Versuchsparameter sind so zu wählen, dass es zu einer Beschleunigung der Alterung kommt, ohne dass der zu Grunde liegende Mechanismus wechselt, der charakterisiert werden soll. In diesem Kapitel wird eine Parametermatrix aus Niedrigtemperatur-Zyklentests betrachtet werden, mit dem Ziel geeignete Testbedingungen für das Alterungsbild „Irreversibler Kapazitätsverlust durch Lithiumplattierung“ zu finden. Durch Kombination von elektrischen Messdaten während der Zyklisierung mit einer anschließenden post-mortem Analyse werden die anodenseitigen Alterungsbilder und –mechanismen charakterisiert.

4.4.1 Elektrische Charakterisierung

Der Auswahl der Zyklisierungsparameter liegt die Annahme zu Grunde, dass Testtemperaturen unterhalb der Raumtemperatur in Verbindung mit hohen Ladeströmen die Entstehung von Lithiumplattierung begünstigen. Durch die Variation der Lade- und Entladeströme (1C / 2C / 3C) sowie der Temperatur (-10 / 0 / 10°C) wird ein Parameterfeld dargestellt, innerhalb dessen die optimalen Bedingungen für einen beschleunigten Lithiumplattierungstest gesucht werden. Als Lebensendekriterium wird ein SOH von $75 \pm 1 \%$ in der Raumtemperaturcharakterisierung definiert. Auf die Parameterkombination 3C / -10°C wird verzichtet, da auf Grund der bei -10°C stark verlangsamten Transportprozesse ein Großteil des Ladevorgangs im Konstantspannungsmodus bei sinkendem Ladestrom erfolgen würde. Dies würde die Testergebnisse verfälschen. Ebenso wurde auf den Test bei 1C / 10°C verzichtet, da die Testdauer in Folge sehr langsamer Alterung für einen beschleunigten Alterungstest zu lang wäre. Zur Vereinfachung der Diskussion werden die Zellen entsprechend Tab. 18 benannt. Dort sind auch die Zyklisierungsergebnisse aufgeführt.

Tab. 18: Zelltypenübersicht mit den jeweiligen Testbedingungen

| Stromrate | 1C | | 2C | | | 3C | |
|-------------------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| | -10°C | 0°C | -10°C | 0°C | 10°C | 0°C | 10°C |
| Testtemperatur | -10°C | 0°C | -10°C | 0°C | 10°C | 0°C | 10°C |
| Bezeichnung Zelltyp | 1a | 1b | 2a | 2b | 2c | 3b | 3c |
| Anfangskapazität 0,1C [Ah] | 38,1 | 38,9 | 38,6 | 38,7 | 38,1 | 38,5 | 38,1 |
| SOH Testende [%] | 77 | 76 | 76 | 76 | 77 | 76 | 76 |

Im linken Teil von Abb. 50 sind die 1C-Kapazitätsverläufe in den Charakterisierungsphasen für alle Testbedingungen gegen den Ladungsumsatz in äquivalenten Vollzyklen dargestellt. Qualitativ sind sich zunächst alle Verläufe ähnlich. Ein in den ersten 100-200 Äquivalenzzyklen starker Kapazitätsabfall geht in einen langsameren, näherungsweise linearen Verlauf über. Lediglich Zelltyp 1b zeigt um 400 Äquivalenzzyklen einen sprunghaften Kapazitätsverlust und gegen Lebensende erneut eine steigende Alterungsrate. Dieses Verhalten ist ein Hinweis auf einen möglichen Wechsel im Alterungsmechanismus. Der anfängliche Kurvenverlauf, d.h. eine mit fortschreitender Alterung abnehmende Alterungsrate, steht im Einklang mit Lithiumplattierung als primärem Mechanismus.^{[110][155]} Zudem scheinen Temperaturverringerung und Stromerhöhung einen vergleichbaren Effekt auf die Beschleunigung der Alterung zu haben. Wie die Clusterung der Kurvenverläufe zeigt, führt im gewählten Parameterfeld eine Absenkung der Temperatur um 10°C zum näherungsweise identischen Kapazitätsverlauf wie eine Erhöhung des Stroms um 1C.

Zieht man die Anzahl erreichter Äquivalenzzyklen als Kriterium für die Belastungsintensität unter den jeweiligen Testbedingungen heran, so lassen sich diese anhand der Grafik im rechten Teil von Abb. 50 bewerten. Bei allen Parameterkombinationen sinkt die Lebensdauer mit steigendem Strom und mit sinkender Temperatur. Bei Zelltyp 2a erreicht sie ein Minimum.

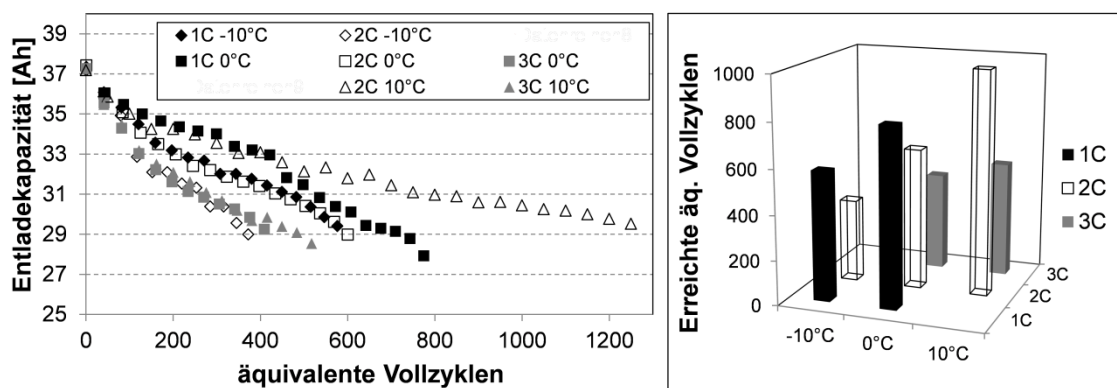


Abb. 50: 1C-Kapazitätsverläufe der bei verschiedenen Temperaturen und Strömen zyklisierten Zellen über äquivalente Vollzyklen (links) und die bis zum Lebensendekriterium ($75\pm 1\%$) erreichte Zyklenzahl (rechts)

Um die Einflüsse von Strom und Temperatur separat zu diskutieren, werden aus dem Parameterfeld eine Stromreihe (0°C, 1C/2C/3C) und eine Temperaturreihe (2C, -10/0/10°C) ausgewählt. Für die beiden Extremtemperaturen der Temperaturreihe sind in Abb. 51 die Verläufe der differentiellen Spannung über den Ladezustand in den Ladevorgängen der Raumtemperaturcharakterisierung aufgetragen. Um eine ausreichende Auflösung der Peaks zu gewährleisten, wird ein niedriger Ladestrom von 0,1C gewählt. Dabei ist 100 % SOC als Referenzwert definiert als Erreichen der Ladeschlussspannung. Die Kapazitätsabnahme lässt sich an einer Stauchung der Kurve entlang der SOC-Achse ablesen. Die Kurven zeigen zwei Peaks, die sich mit abnehmendem SOH zu niedrigerem SOC verschieben. Bei den Neuzellen liegen sie im Bereich von 15 – 25 % SOC bzw. 65 – 75 % SOC.

Die Bereiche stimmen mit den für die Phasenumwandlungen des lithiierten Graphits erwarteten überein, während das Kathodenmaterial NMC im Spannungsfenster der Vollzelle keine Peaks aufweist.^[97] Somit lassen sich die Peaks eindeutig der Anode zuordnen und sind für eine Diskussion der Alterung geeignet.

Bei Zelltyp 2a erfolgt die Verschiebung der beiden Peaks parallel, d.h. die Abstände untereinander bleiben unverändert. Dies weist auf den Verlust zyklisierbaren Lithiums als Alterungsmechanismus hin.^[156] Ob die Ursache dieses Verlusts irreversible Lithiumplattierung oder etwa SEI-Wachstum sind, lässt sich hierbei jedoch nicht unterscheiden. Die Verschiebung und damit der Lithiumverlust entspricht mit einem SOC-Fenster von 20 % einer Ladungsmenge von ca. 7,7 Ah, bezogen auf die 0,1C-Kapazität. Dies entspricht dem mit 0,1C gemessenen Kapazitätsverlust der Zelle.

Zelltyp 2C weist ebenso eine dem 0,1C-Kapazitätsverlust entsprechende Absolutverschiebung des im niedrigen SOC-Bereich beobachteten Peaks auf, wie im unteren Teil von Abb. 51 zu sehen ist. Zusätzlich sind die Peaks relativ zueinander verschoben. Sie rücken näher zusammen, was auf eine überlagerte Alterung durch Verlust von Anodenaktivmaterial hindeutet.^[156] Die Differenz zwischen Parallelverschiebung und Stauchung beträgt ca. 2,5 Ah, was einem Anteil des Aktivmasseverlusts an der Gesamalterung von etwa einem Drittel entspräche. Die Abschätzung ist allerdings auf Grund der sehr eingeschränkten Ablesegenauigkeit der Peaks im Bereich hoher SOCs nur sehr grob möglich. Während die Peaks im niedrigen SOC-Bereich zwar in der Intensität abnehmen, allerdings weiterhin klar erkennbar sind, werden sie im Bereich hoher SOCs zunehmend breiter und weniger deutlich aufzulösen. Der hier beobachtete Peak markiert in der Neuzelle den Übergangsbereich zwischen den Zweiphasenregionen der Lithiuminterkalation.

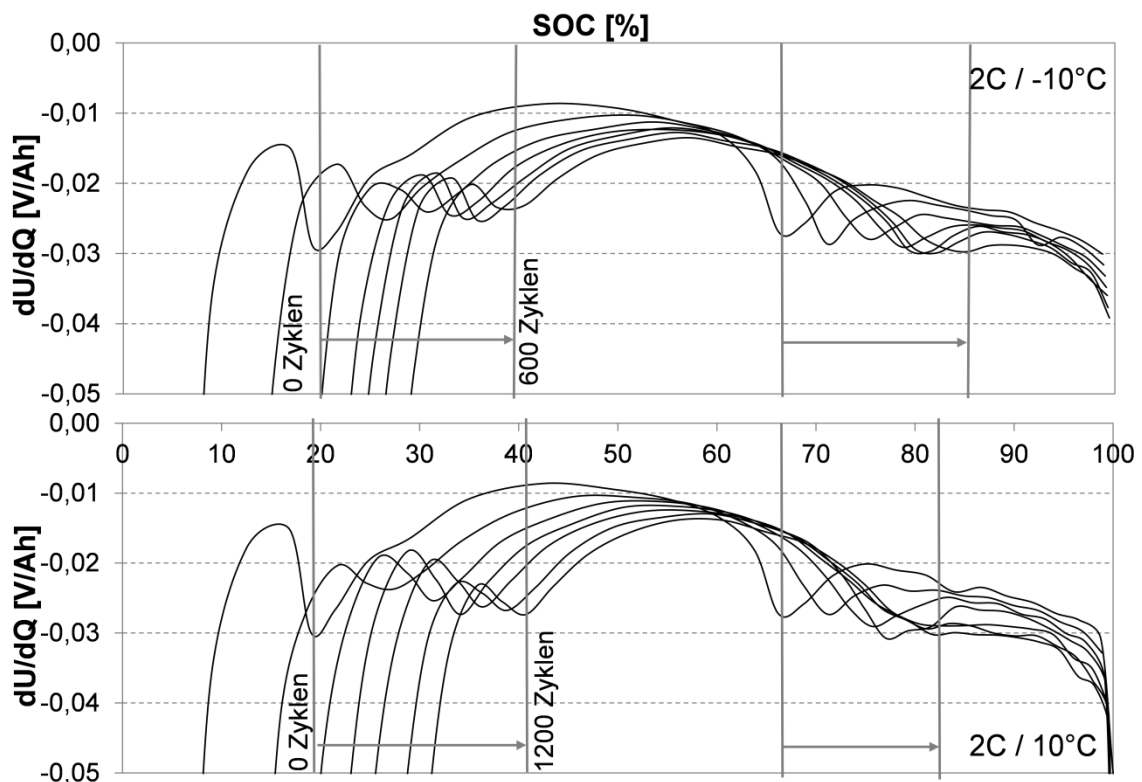


Abb. 51: Auftragung der differentiellen Spannung über den SOC (bezogen auf 100% SOH) für die Zelltypen 2a und 2c

Trägt man die Peakabstände für verschiedene Alterungstests vergleichend auf, so lässt sich der erwartete Einfluss von Anodenaktivmasseverlust am Alterungsbild bereits vor der Post-Mortem-Analyse beurteilen. Diese Auftragung ist in Abb. 52 für die gesamte Temperaturreihe über dem SOH der jeweiligen Zellen dargestellt. So wird die unterschiedliche Alterungsrate aus der Betrachtung ausgeschlossen und lediglich die Alterungsmechanismen verglichen.

Zu Testbeginn entspricht der Abstand der Peaks einem SOC-Fenster von 47 % und ist damit identisch zu den Ergebnissen von Ecker et al. an ungealterten sowie kalendarisch gealterten Graphit/NMC-Zellen.^[97] Verglichen mit dieser Referenz weist der Zelltyp 2a keine signifikante Abnahme des Peakabstands und damit keine Alterung durch Aktivmasseverlust auf. Bei Zelltyp 2b wird eine leichte Abnahme auf 44 – 45 % in der Anfangsphase der Zyklierung beobachtet. Anschließend bleibt der Wert im Rahmen der Schwankungsbreite unverändert. Lediglich Zelltyp 2c zeigt über die gesamte Alterung eine signifikante, näherungsweise lineare Abnahme bis auf ~41 %.

Das Ausmaß des Aktivmasseverlusts steigt somit mit der Testtemperatur. Diese Beziehung wird plausibel, wenn man den Verlust nutzbaren, d.h. elektrisch kontaktierten Aktivmaterials als Folge von mechanischem Stress durch Volumenänderung interpretiert.^[87] Dieser wird als direkte Folge zyklischer Belastung beschrieben.^{[95][134]} Mit steigender Testtemperatur sinkt die Alterungsrate, d.h. ein gegebener SOH-Wert entspricht einer höheren Zyklenzahl. Hinzu kommt, dass die erhöhte kinetische Überspannung bei niedriger Testtemperatur zu einer herabgesetzten Zyklientiefe führt. So werden bei Zelltyp 2a zu Testbeginn bei -10°C lediglich 30 Ah pro Zyklus umgesetzt, während es für Typ 2c bei 10°C 35 Ah sind.

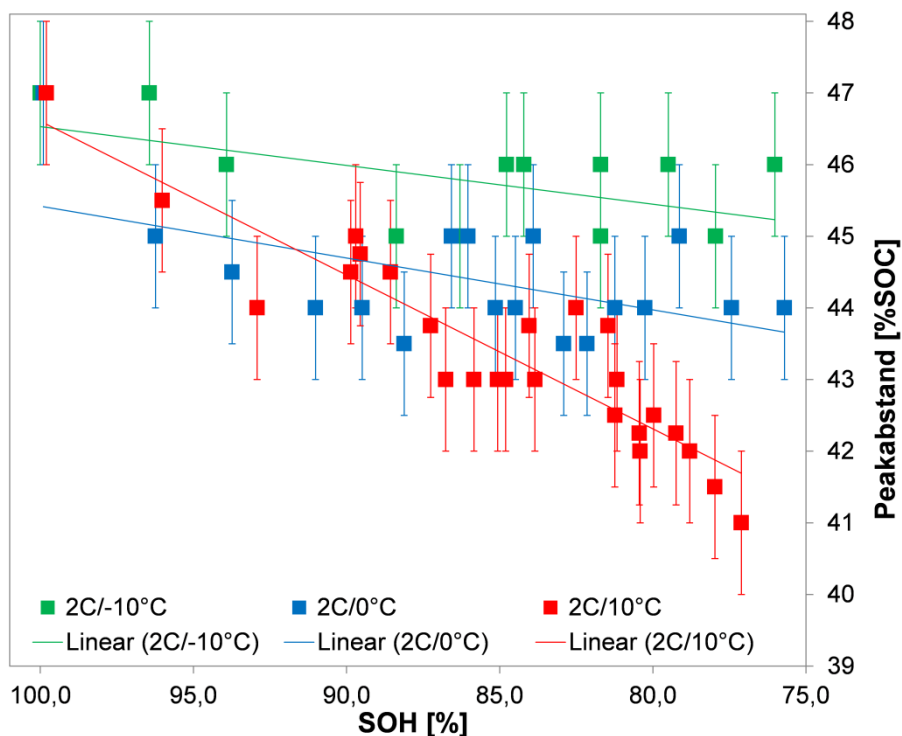


Abb. 52: Auftragung der aus der SOC-Abhängigkeit der differentiellen Spannungen nach verschiedenen Zyklenzahlen ermittelten Peakabstände für die mit 2C zyklisierten Zellen (Stromreihe)

Wenn die Zyklenzahl den entscheidenden Einfluss auf den Aktivmasseverlust hat, so ist ein ähnlicher Effekt auch für die Stromreihe bei 0°C zu erwarten. Hier steigt die erreichte Zyklenzahl mit sinkendem Strom. Die Auftragungen der differentiellen Kapazität für die Zelltypen 1b und 3b sind in Abb. 53 dargestellt. Sie sind qualitativ dem von der Temperaturreihe bekannten Bild sehr ähnlich. Erneut sind zwei Peaks zu erkennen, die sich den Phasenübergängen des Graphits zuordnen lassen und deren Verschiebung dem gemessenen Kapazitätsverlust entspricht. Zelltyp 3b zeigt zudem eine leichte Stauchung der Peakabstände, ähnlich wie sie zuvor bei Typ 2c beobachtet wurde. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass Zelltyp 3b nur etwa halb so viele Zyklen erreicht hat wie Typ 1b.

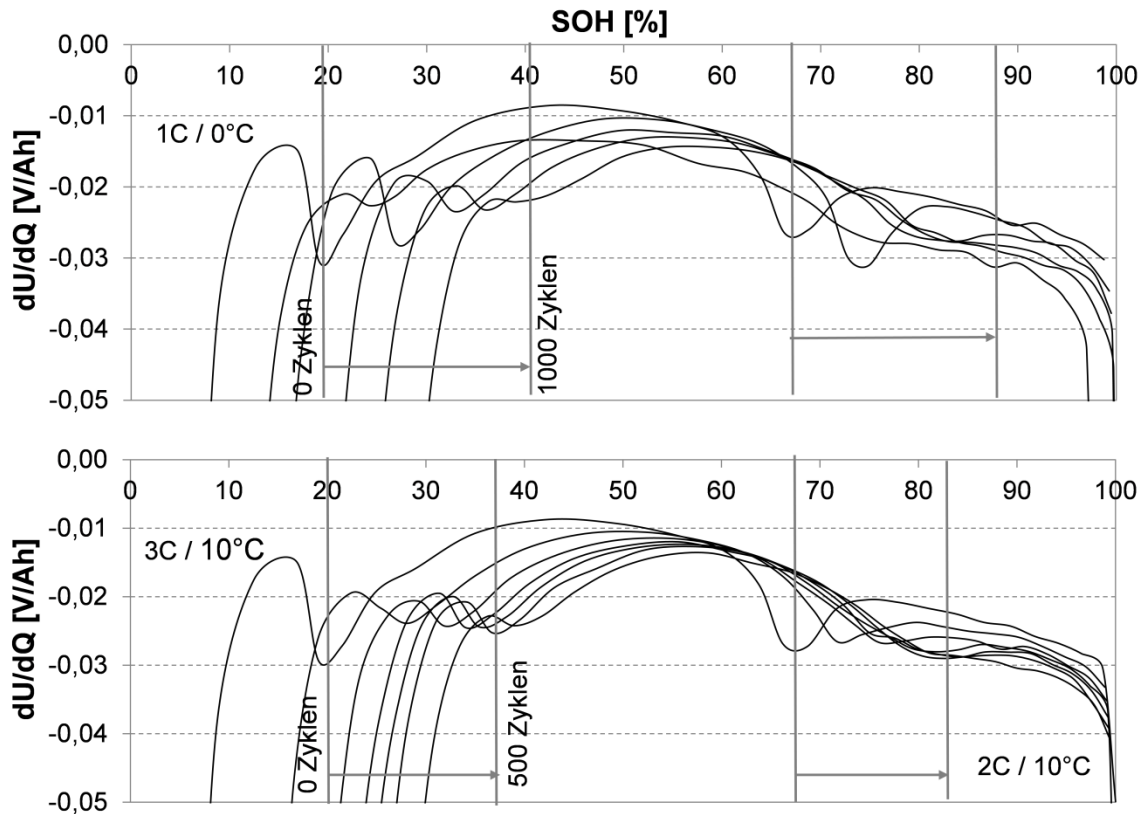


Abb. 53: Auftragung der differentiellen Spannung über den SOC (bezogen auf 100% SOH) für die Zelltypen 1b und 3b

Für eine genauere Betrachtung sind die Peakabstände in Abb. 54 gegen den SOH aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit ist die Skalierung identisch mit Abb. 52 gewählt. Alle drei Zelltypen weisen im Rahmen der Messgenauigkeit erneut den gleichen Ausgangswert des SOC-Fensters von $\sim 47\%$ zwischen den Peaks auf. Die Schwankungsbreite der abgelesenen Peakabstände ist im Folgenden zu hoch, um einen signifikanten Trend abzuleiten. Keine der Zellen weist eine deutliche Relativverschiebung der Peaks auf. Alterung durch Anodenaktivmasseverlust spielt eine untergeordnete Rolle.

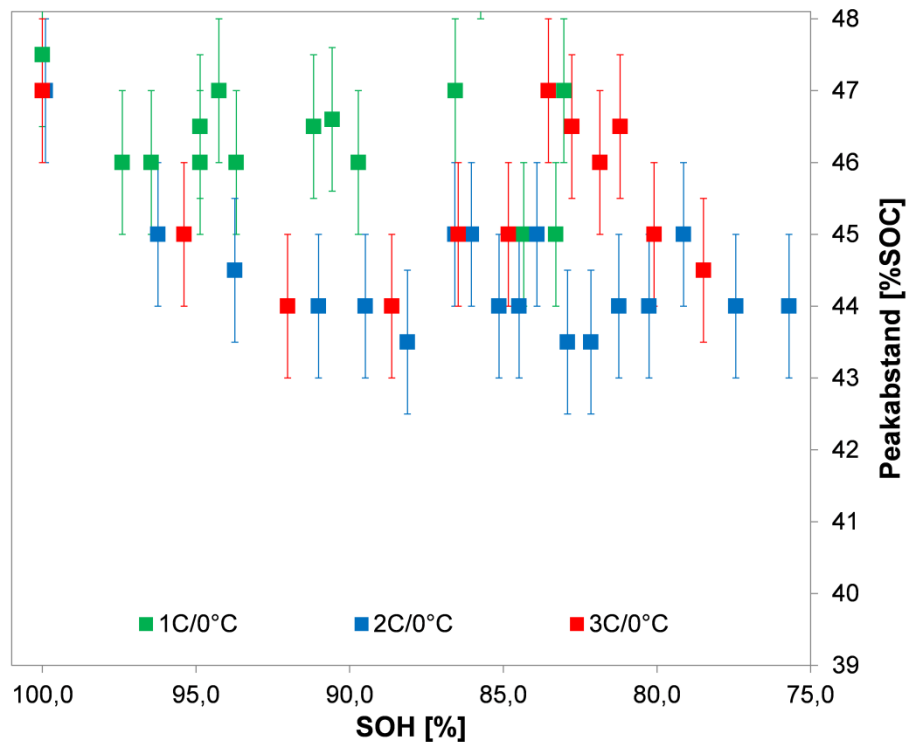


Abb. 54: Auftragung der aus der SOC-Abhängigkeit der differentiellen Spannungen nach verschiedenen Zyklenzahlen ermittelten Peakabstände für die bei 0°C zyklisierten Zellen (Temperaturreihe)

Neben Aktivmasseverlust und Verlust zyklierbaren Lithiums kann auch eine zunehmende Polarisierung, d.h. wachsende kinetische Hemmung der Lade- oder Entladeprozesse, zum Kapazitätsverlust beitragen. Innerhalb der Spannungsgrenzen kann dann, wenn gleich ausreichend Lithium und Einlagerungsplätze zur Verfügung stehen, lediglich eine verminderte Ladungsmenge umgesetzt werden. Da der Effekt kinetischer Natur ist, ist eine Stromabhängigkeit zu erwarten. Daher wird der Vergleich der bei Raumtemperatur gemessenen 1C- und 0,1C-Kapazitäten als Maß für die Alterung durch Polarisierung verwendet. Abb. 55 zeigt diese Differenz aufgetragen gegen den SOH der jeweiligen Zellen, um eine Vergleichbarkeit unabhängig von der Alterungsrate zu ermöglichen.

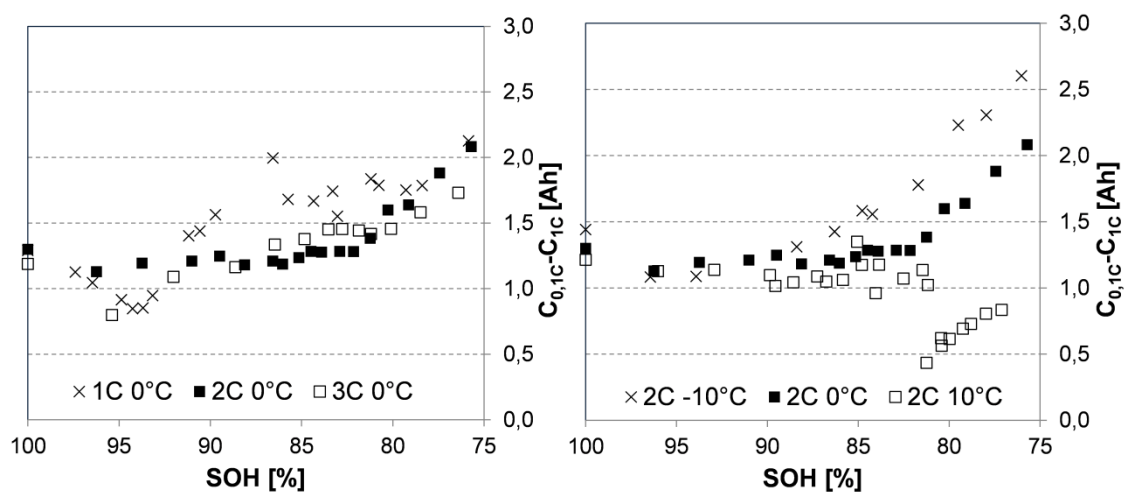


Abb. 55: Differenz der 1C- und 0,1C-Kapazitäten, dargestellt über dem SOH für die Stromreihe (links) und Temperaturreihe (rechts)

Bei der im linken Teil von Abb. 55 dargestellten Stromreihe zeigen alle Zellen den Trend, dass die 0,1C-Kapazität stärker abnimmt als die 1C-Kapazität. Zu Beginn der Zyklisierung wird zunächst ein leichter Rückgang der Kapazitätsdifferenz beobachtet. Dies kann als Folge der erwarteten Lithiumplattierung interpretiert werden, da die Abscheidung metallischen Lithiums auf einer bereits plattierten Elektrodenoberfläche eine schnellere Reaktionskinetik erwarten lässt. Bei Lebensende erreichen alle drei Zellen eine Kapazitätsdifferenz, die näherungsweise 0,8 Ah über dem Ausgangswert der neuen Zelle liegt. Unter der Näherung, dass die mit 0,1C gemessenen Kapazitätskurven einer OCV-Kurve entsprechen, d.h. keine Überspannungen vorliegen, lässt sich dieser Wert als Alterung durch Polarisierung erklären. Er lässt sich nicht eindeutig einer Komponente der Zelle zuordnen, trägt aber zum elektrisch gemessenen Kapazitätsverlust bei.

Betrachtet man die gleiche Auftragung für die Temperaturreihe, in Abb. 55 rechts dargestellt, so treten deutliche Unterschiede zwischen den Verläufen auf. Zelltyp 2a zeigt einen steileren Anstieg der Kapazitätsdifferenz als die Zellen der Stromreihe. Es wird eine ca. 1,2 Ah höhere Differenz bei Lebensende im Vergleich zum Testbeginn festgestellt. Daraus lässt sich abschätzen, dass mit niedrigerer Testtemperatur die Alterung durch Polarisierung einen höheren Anteil ausmacht. Bei Zelltyp 2c dagegen wird kein Anstieg der Kapazitätsdifferenz beobachtet. Polarisierung trägt hier demnach nicht oder nur marginal zur Alterung bei. Vielmehr geht gegen 80 % SOH die Differenz abrupt zurück. Dies könnte für einen Mechanismuswechsel der Alterung sprechen.

4.4.2 Zellöffnung und Charakterisierung der Ladezustandsverteilungen

Wie die Untersuchungen in Kapitel 4.2 gezeigt haben, können die Tieftemperaturalterungsbilder bei großformatigen Zellen sehr inhomogen über die Elektrodenfläche verteilt sein. Zellöffnungen der hier betrachteten Zellen belegen diese Annahme, zeigen jedoch deutlich andere Verteilungsmuster. Während die Zellchemie im Rahmen der Vergleichsmöglichkeiten identisch ist, unterscheiden sich die Zelltypen im Zelldesign. So ist die Wickelrichtung um 90° gedreht, die Stromableiter sind in Form von Fahnen direkt unterhalb der Pole angeordnet. Die Einbausituation im Zellgehäuse sowie die im Folgenden angewendete Benennung der Wickelbereiche „Radius“ und „Fläche“ ist in Abb. 56 schematisch dargestellt.

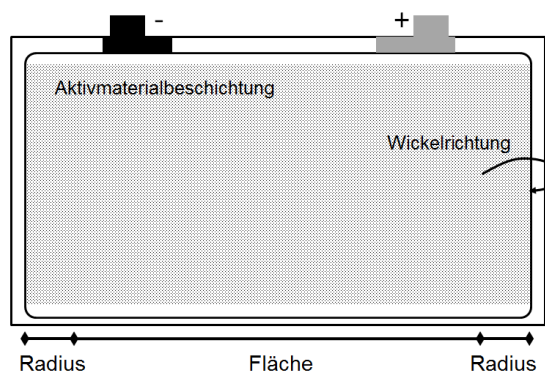


Abb. 56: Schematische Darstellung des Zelldesigns und Benennung der Wickelbereiche

Sämtliche aus der Testmatrix geöffneten Zellen weisen Lithiumplattierung auf, die jedoch bevorzugt im Bereich der Wickelradien beobachtet wird. Dort treten massive metallisch glänzende Deckschichten auf, die sich eindeutig der metallischen Lithiumabscheidung zuordnen lassen. So entsteht ein periodisches Muster von Lithiumabscheidungen über die gesamte Wickellänge.

Die Zellen wurden im ungeladenen und teilweise im geladenen Zustand geöffnet, um Unterschiede zwischen irreversibler und reversibler Lithiumplattierung bewerten zu können. Das Verteilungsmuster auf der Elektrode und der belegte Flächenanteil sind jedoch unabhängig vom Ladezustand näherungsweise identisch. Eine Charakterisierung der Schichtdicken wird im nachfolgenden Unterkapitel vorgenommen. Über die Wickellänge verändert sich der Bedeckungsgrad jedoch. Unabhängig von den Alterungsbedingungen nimmt der vom Radius mit Lithium bedeckte Flächenanteil zum Wickelkern hin zu. Für die nachfolgenden Analysen wurden daher jeweils Proben aus dem mittleren Bereich des Wickels verwendet mit dem Ziel, für den gesamten Wickel möglichst repräsentative Ergebnisse zu erzielen.

In Abb. 57 ist, beliebig ausgewählt, ein ungeladener und ein geladener Abschnitt von Zelltyp 2a gezeigt. An einer eingezeichneten Wiederholungseinheit aus Radius und Fläche wurde der Lithiumflächenanteil mit ~ 15 % der Anodenoberfläche bestimmt.

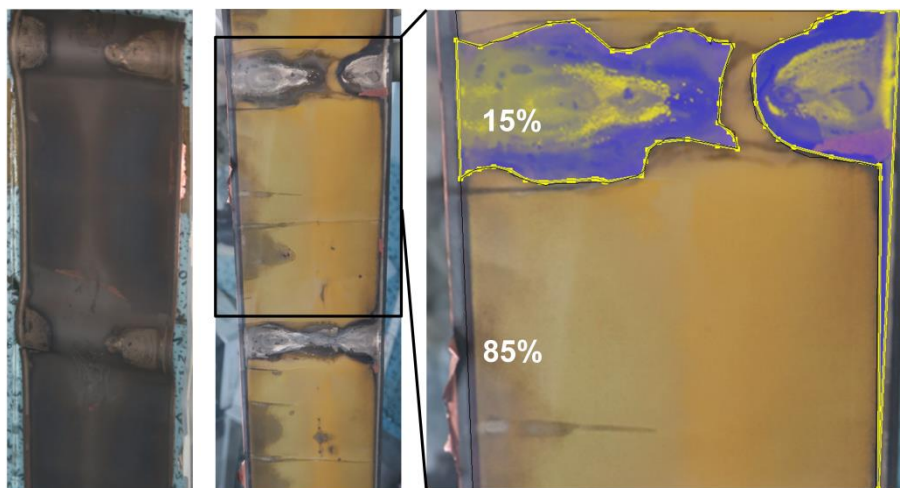


Abb. 57: Optisches Erscheinungsbild der ungeladenen (links) und geladenen (Mitte und rechts) Anode im mittleren Wickelbereich von Zelltyp 2a mit Bestimmung des Flächenanteils der Lithiumplattierung an einer Wiederholungseinheit.

Im geladenen Zustand ist in den nicht plattierten Bereichen deutlich die goldene Färbung zu erkennen, die als Nachweis für die vollgeladene Phase LiC_6 gilt. Für eine Diskussion der Alterungsbilder in Abhängigkeit von den Testbedingungen werden analog zu 4.4.1 die Strom- und Temperaturreihe zunächst getrennt betrachtet. Abb. 58 zeigt ungeladene Anodenabschnitte der Zelltypen 2a, 2b und 2c. Alle drei Elektroden zeigen Lithiumplattierung im Radiusbereich mit näherungsweise gleichem Flächenanteil. Während bei Typ 2a die Plattierung von den Elektrodenrändern her einsetzt und der Zentralbereich nicht betroffen ist, ist das Bild bei Typ 2c entgegengesetzt. Die Ränder sind hier, bis auf einen schmalen Streifen, unplattiert. Typ 2b zeigt Lithiumplattierung annähernd über die gesamte Elektrodenbreite, so dass ein temperaturabhängiger Trend abgeleitet werden kann.

Bei -10°C stimmen die bevorzugt plattierten Bereiche mit den Regionen guter Wärmeableitung überein. Der Effekt ist mit erwarteten lokalen Temperaturunterschieden zu korrelieren, die insbesondere bei tiefen Außentemperaturen zu einer herabgesetzten lokalen Temperatur führen können. Diese begünstigt die Lithiumabscheidung. Mit steigender Testtemperatur ist dieser Effekt weniger ausgeprägt.

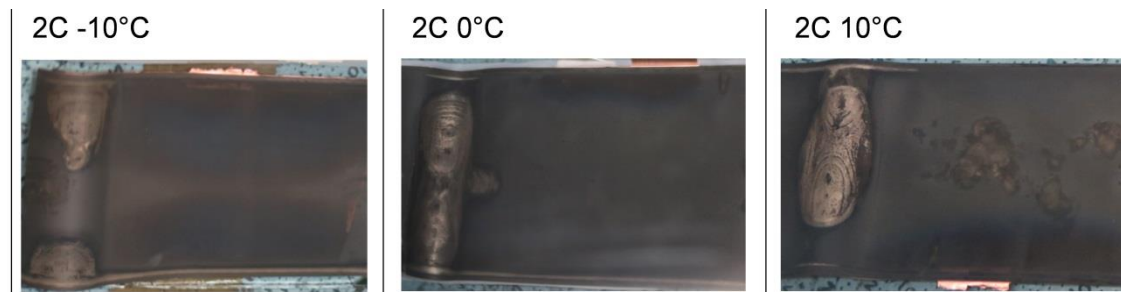


Abb. 58: Fotoaufnahmen der entladenen Anode aus dem mittleren Wickelbereich für die Zelltypen 2a, 2b und 2c (Temperaturreihe)

In sämtlichen Zellen hat die Inhomogenität der thermischen Situation jedoch offenbar einen untergeordneten Einfluss. Wäre sie dominierend, so sollte die Lithiumplattierung durchgehend am Elektrodenrand, nicht jedoch bevorzugt in den Radien auftreten. Wäre die Stromdichte der dominierende Einflussfaktor, so wäre Lithiumplattierung nahe den Ableiterfahnen zu erwarten, wo die Stromdichte designbedingt ein Maximum erreicht. Cannarella und Arnold haben dagegen ein vergleichbares periodisches Muster mit verstärkter Alterung in den Wickelradien einer Pouchzelle gefunden, die mit erhöhten Verspannkräften zyklisiert wurde. Die Alterung wurde in der zitierten Arbeit mit einer nicht näher charakterisierten Deckschichtbildung in Verbindung gebracht. Als wahrscheinliche Ursache wurden inhomogene Stromdichteverteilungen in Folge von Separatordeformation angesehen.^[157]

Da der gesamte Zellstapel aus Anode, Separator und Kathode in den Wickelradien verstärkter Deformation ausgesetzt ist, ist es als wahrscheinlich anzusehen, dass die Ausbildung bevorzugter Regionen für Lithiumplattierung mechanischen Effekten geschuldet ist. Im Umkehrschluss bedeutet die Beobachtung, dass die untersuchten Zellen trotz drastisch gewählter Alterungsparameter nur lokal begrenzt Lithiumplattierung zeigen. Bei Temperaturen oberhalb von 40°C gealterte Zellen gleichen Typs, auf deren Charakterisierung hier nicht näher eingegangen wird, zeigen keine Lithiumplattierung. Die Temperatur hat insofern einen Einfluss auf das Auftreten dieses Alterungsmechanismus, seine lokale Verteilung dagegen ist nur begrenzt temperaturabhängig.

Zur Charakterisierung der Ladezustandsverteilungen werden röntgenographische Phasenanalysen gemäß Unterkapitel 4.1 durchgeführt. Die lithiumplattierten Bereiche weisen bei den geladenen Anoden einen grau erscheinenden Rand auf, der auf einen herabgesetzten Ladezustand schließen lässt. Für Zelltyp 2a sind in Abb. 59 die Ergebnisse einer Linienmessung entlang des im Bild eingezeichneten Pfeils gezeigt. Aufgetragen sind die Phasenanteile der ersten, zweiten und dritten Interkalationsstufe, bezogen auf die integrierte Intensität des angepassten 2Θ -Winkelbereichs.

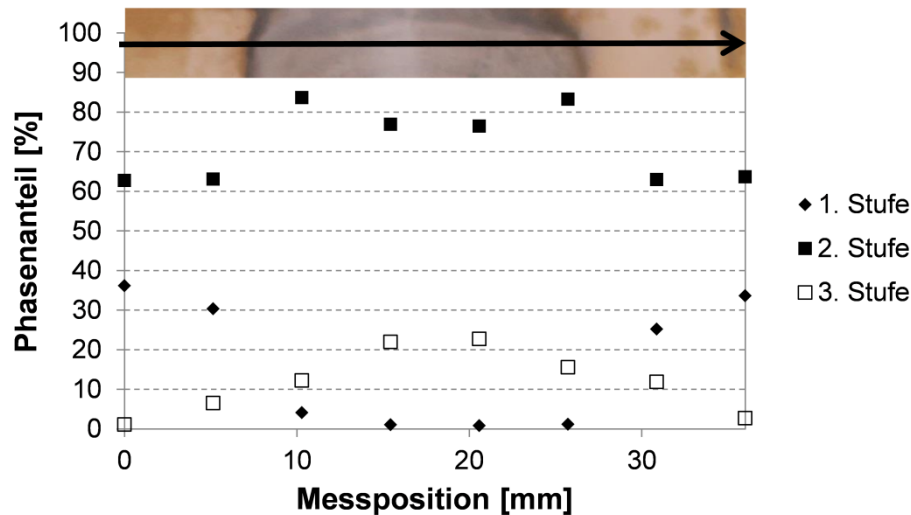


Abb. 59: Aus den XRD-Anpassungsergebnissen berechnete Interkalationsphasenanteile entlang der im Bild eingezeichneten Messreihe an der geladenen Anode von Zelltyp 2a

Im golden erscheinenden Elektrodenbereich macht die erste Interkalationsstufe und damit die Phase LiC_6 ca. 30 – 40 % der Aktivmasse aus. Hauptphase ist an allen Messpunkten die zweite Stufe, die mit der Stöchiometrie LiC_{12} korreliert wird. Im lithiumplattierten Elektrodenbereich fällt der Anteil der ersten Stufe nahezu auf null ab. Dies zeigt, dass die Abscheidung metallischen Lithiums nicht additiv, sondern alternativ zur Besetzung der voll interkalierten LiC_6 -Phase stattfindet. Es kann demnach nicht von einer lokalen Überladung gesprochen werden. Die Anteile der beiden verbleibenden Phasen LiC_{12} (2. Stufe) und LiC_{27} (3. Stufe) steigen entsprechend. In der Mitte der Linienmessung steigt die dritte Stufe auch auf Kosten der zweiten an, was für einen sinkenden Ladezustand spricht.

In Abb. 59 sind die Ladezustände, ausgedrückt als mittlere Stöchiometrie x in Li_xC , für die ungeladene und geladene Anode dargestellt. Dabei wurde jeweils eine Mappingmessung im Radiusbereich (links) und eine im Flächenbereich (rechts) durchgeführt.

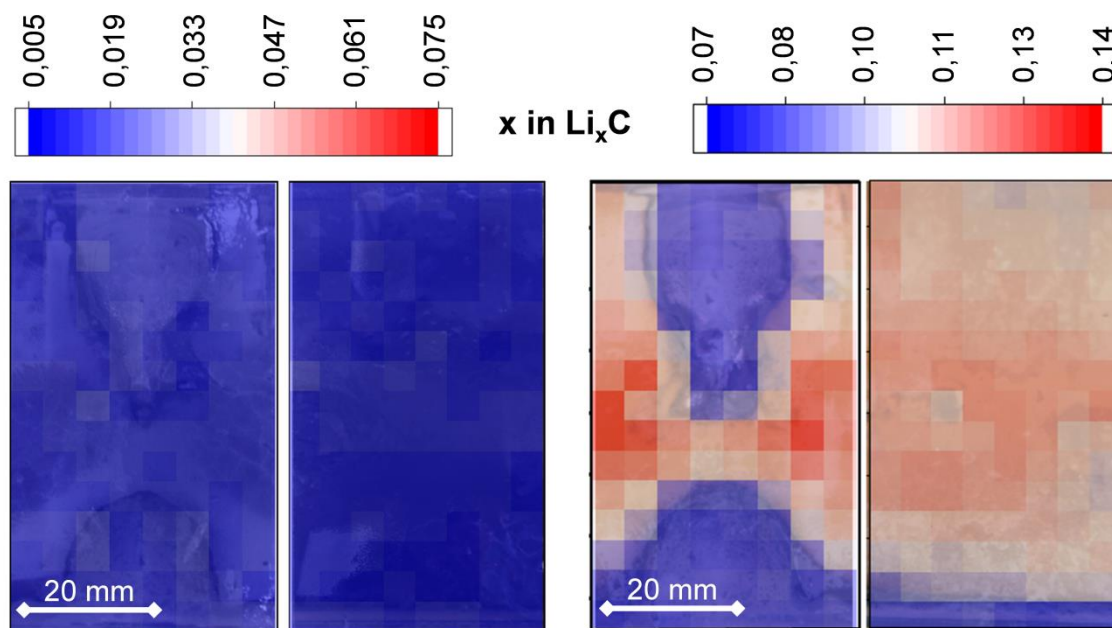


Abb. 60: XRD-Mappingmessungen des lokalen Ladezustands an einem Ausschnitt des mittleren Wickelbereichs der ungeladenen (links) und geladenen (rechts) Anode von Zelltyp 2a

In der ungeladenen Anode bildet erwartungsgemäß uninterkalierter Graphit den Peak mit der größten Intensität. Zudem treten die 2. und 3. Interkalationsstufe auf. Die Phasenanteile sind im Rahmen der Messgenauigkeit konstant und betragen ca. 85 % für Graphit, 7 % für die 2. Stufe und 8 % für die 3. Stufe. Bei der geladenen Anode entspricht die Verteilung des Ladezustands dem beobachteten Muster der Lithiumplattierung. In den angrenzenden unplattierten Bereichen im Radius werden höhere Lithiumanteile beobachtet, die mit einem auf ~ 45 % erhöhten Phasenanteil LiC_6 korrelieren. Der durchschnittliche Phasenanteil von LiC_6 im Flächenbereich ist lediglich ~ 30 %. Dies spricht für eine höhere Aktivmasseausnutzung im Radius.

Die Ergebnisse gleichartiger Mappingmessungen für Zelltyp 2b sind in Abb. 61 abgebildet. Im geladenen Zustand korreliert auch hier die Lithiumplattierung im Radiusbereich mit einem herabgesetzten Ladezustand im Graphitaktivmaterial. Der Flächenanteil mit herabgesetzter Lithiumbeladung ist hier jedoch größer als die eindeutig als metallische Ablagerung identifizierbare Fläche. Um die Lithiumplattierung herum bildet sich ein „Vorhof“ verminderten Ladezustands.

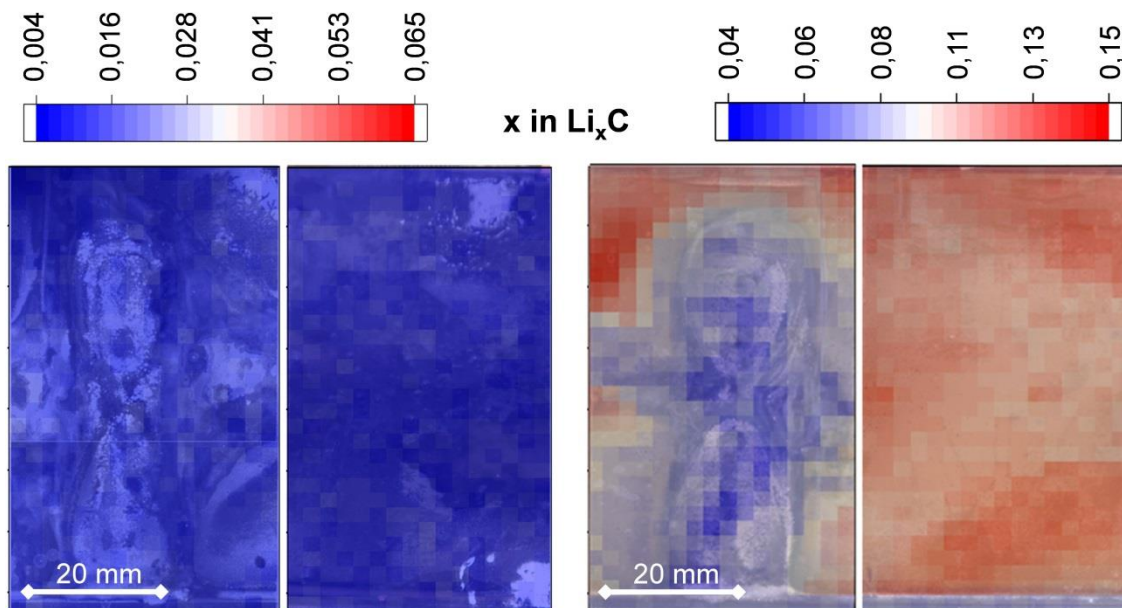


Abb. 61: XRD-Mappingmessungen des lokalen Ladezustands an einem Ausschnitt des mittleren Wickelbereichs der ungeladenen (links) und geladenen (rechts) Anode von Zelltyp 2b

Im Flächenbereich ist die Ladezustandsverteilung der geladenen Elektrode trotz des homogenen optischen Erscheinungsbilds ebenfalls inhomogen, wenn auch geringer ausgeprägt. Es liegen Bereiche mit verringertem interkalierten Lithiumanteil vor, die als Bereiche beschleunigter Alterung interpretiert werden. Abb. 62 zeigt die anhand von zwei eingezeichneten Linienmessungen berechneten Interkalationsphasenanteile. Der Anteil der ersten Interkalationsstufe sinkt zum Radius hin, was vermutlich eine Auswirkung der mechanischen Effekte ist, die im Radius bevorzugte Alterung hervorrufen. Andererseits erreicht der Anteil ein Minimum im Zentralbereich der Elektrode bei maximalem Abstand von den Elektrodenrändern. Dies kann ein Effekt des Verspannzustands des Elektrodewickels sein. Es ist bekannt, dass bis zu einem optimalen Zustand hin, auf den der Verspannzustand im Anwendungsfall ausgelegt ist, eine Erhöhung der Kompression zu verbesserter Zyklenlebensdauer führt.^[157] Im Laborspannsystem geben die Spannplatten jedoch mit steigenden Kräften bevorzugt im mittleren Bereich nach, was einen Einfluss auf das Zyklenverhalten haben kann. Der Abfall des LiC_6 -Anteils unmittelbar am Elektrodenrand hingegen ist Folge der geometrischen Überdimensionierung der Anode, durch die sie nicht vollständig von der Kathode bedeckt ist.

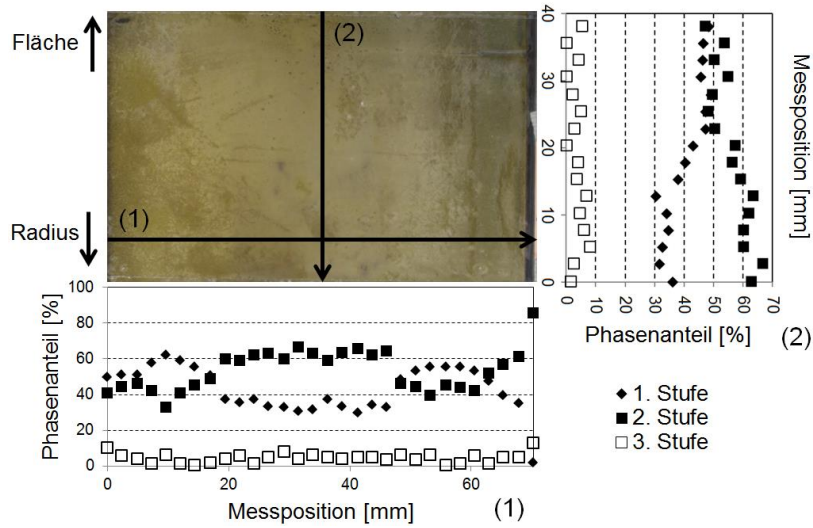


Abb. 62: Aus den XRD-Anpassungsergebnissen berechnete Interkalationsphasenanteile entlang zweier in der Abbildung eingezeichneter Linienmessungen auf der geladenen Anode von Zelltyp 2b

Der Anteil der dritten Interkalationsstufe ist ortsunabhängig näherungsweise konstant unter 10 % und es wird kein uninterkalierter Graphit beobachtet. Die Ladezustandsverteilung lässt sich nur durch veränderte Verhältnisse zwischen LiC_6 und LiC_{12} erklären. Damit lässt sich die Alterung als Verlust zyklisierbaren Lithiums identifizieren. Es steht lokal weniger Lithium zur Verfügung, um die höchstinterkalierte Phase zu bilden. Läge Aktivmasseverlust vor, so wären höhere Anteile verdünnter Phasen oder reinen Graphits zu erwarten. Zur Beurteilung, ob das beschriebene Muster spezifisch dem Einfluss von Temperatur oder Strom zuzuordnen ist, wird eine Mappingmessung an der Anode von Zelltyp 1a herangezogen. In der Zyklisierung zeigten die Zellen einen mit Typ 2b identischen Kapazitätsverlauf, wurden aber bei niedrigerer Temperatur und niedrigerem Strom gealtert. Die Mappingdarstellungen in Abb. 63 sind mit denen von Typ 2b vergleichbar.

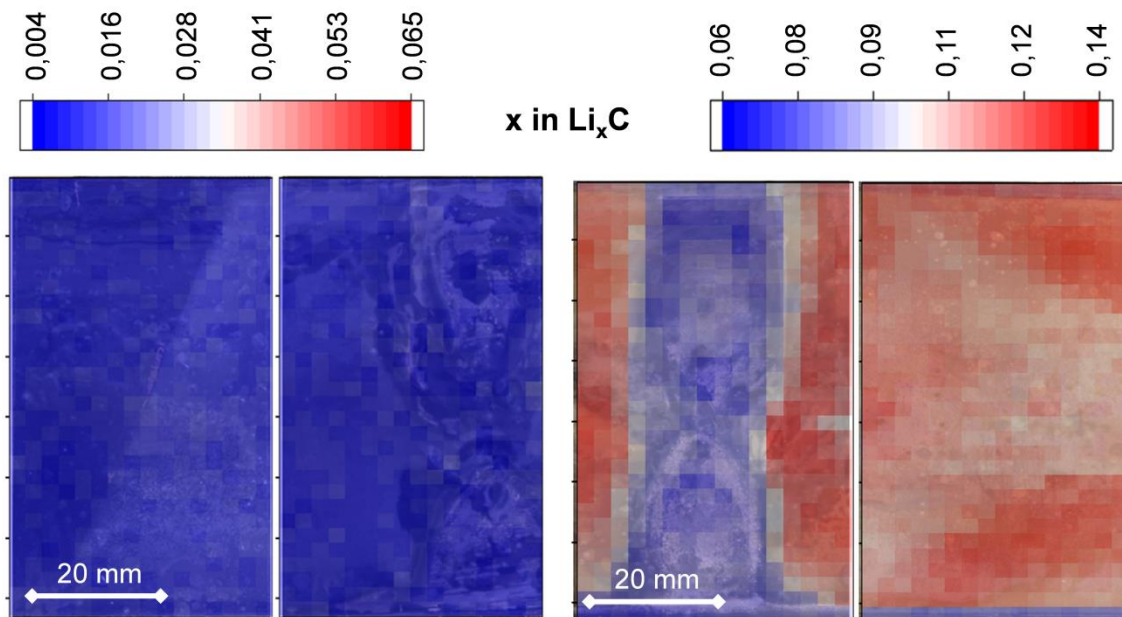


Abb. 63: XRD-Mappingmessungen des lokalen Ladezustands an einem Ausschnitt des mittleren Wickelbereichs der ungeladenen (links) und geladenen (rechts) Anode von Zelltyp 1a

Das Muster im Flächenbereich ist identisch, im Radius ist der Ladezustand deutlich herabgesetzt. Jedoch gilt letzteres nicht für den gesamten lithiump Plattierten Bereich. Lediglich auf einem Streifen, dessen metallischer Glanz massive Lithiump Plattierung anzeigt, ist der Ladezustand maximal herabgesetzt. Außerhalb davon existieren Bereiche, die bzgl. der Lithiump beladung im Graphit nicht von denjenigen zu unterscheiden sind, die nicht von Lithiump metall bedeckt sind. Um dies näher zu charakterisieren, sind in Abb. 64 die Phasenanteile über eine Linienmessung dargestellt, die ausschließlich Bereiche abdeckt, deren Graufärbung Lithiump Plattierung anzeigt. Zur Verdeutlichung sind gleitende Durchschnitte über je zwei Messpunkte als Trendlinie eingezeichnet. Die daraus ersichtlichen Trends sind mit Abb. 59 vergleichbar, die Ladezustandsinhomogenität ist jedoch deutlich ausgeprägter. In den Randbereichen liegen LiC_6 und LiC_{12} in annähernd gleichen Anteilen vor, so wie es im Flächenbereich auch der Fall ist. Hier ist Lithiump Plattierung additiv zur Besetzung der ersten Interkalationsstufe aufgetreten. Zur Mitte der Messreihe hin steigt der Anteil von LiC_{12} , während nahezu kein LiC_6 mehr vorliegt. Unterhalb der massiven metallischen Deckschicht im mittleren Bereich sinkt auch der Anteil von LiC_{12} zugunsten der dritten Interkalationsstufe mit der Stöchiometrie LiC_{27} .

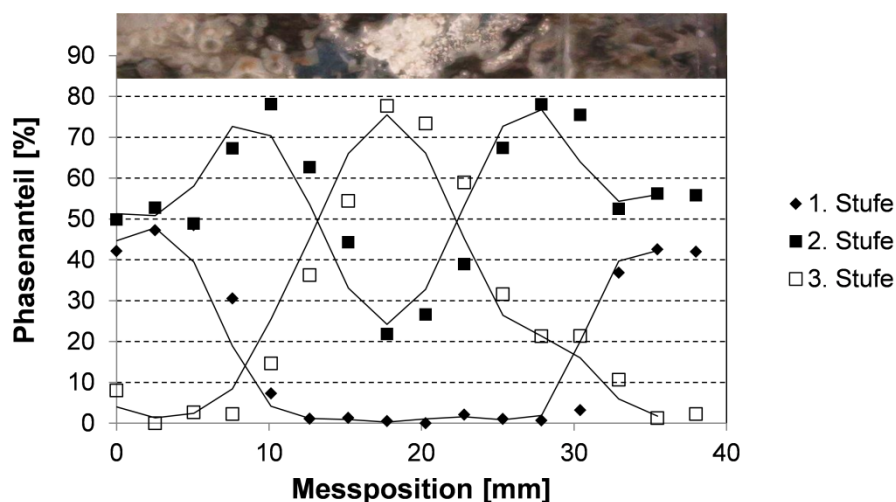


Abb. 64: Aus den XRD-Anpassungsergebnissen berechnete Interkalationsphasenanteile entlang der im Bild eingezeichneten Messreihe an der geladenen Anode von Zelltyp 1a

Bei Zelltyp 2c, der die Temperaturreihe komplettiert, konnte nur eine Zelle im entladenen Zustand untersucht werden. Optisch zeigt die Elektrode im Bereich nahe den Ableiterfahnen eine leichte Blaufärbung, sodass zunächst vermutet wurde, dass Anteile der zweiten Interkalationsstufe und damit ein erhöhter Ladezustand vorliegt. XRD-Mappingmessungen dieses Bereichs, dargestellt im linken Teil von Abb. 65, konnten diese Vermutung jedoch nicht belegen. Rechts daneben ist eine Abbildung des zugehörigen Elektroden Teils nach Waschen in DMC dargestellt. Hier wird deutlich, dass sich einerseits nahe den Ableiterfahnen die Al_2O_3 -Deckschicht abgelöst hat. Andererseits sind im Zentralbereich Ablagerungen einer grau-braunen Deckschicht zu erkennen. Die Befunde sprechen dafür, dass im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Zellen ein signifikanter Anteil der Alterung im Flächenbereich des Elektrodenwickels stattgefunden hat.

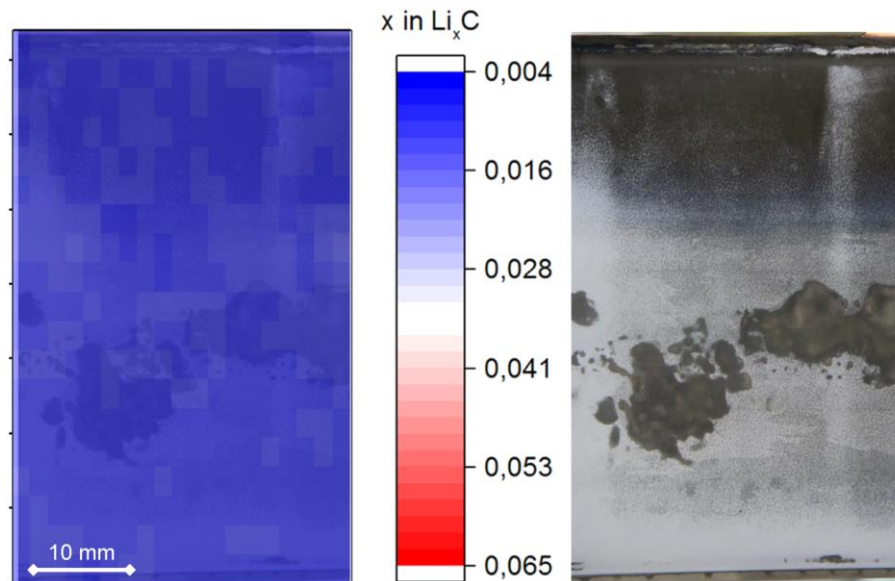


Abb. 65: XRD-Mappingmessen des lokalen Ladezustands an einem Ausschnitt des mittleren Wickelbereichs der ungeladenen Anode von Zelltyp 2c (links) zur Analyse der beobachteten Farb-anomalien (rechts)

Betrachtet man die Muster der Lithiumplattierung für die Zellen der Stromreihe, so lässt sich ein ähnlicher Trend wie bei der Temperaturabhängigkeit feststellen. Wie in Abb. 66 für den geladenen und ungeladenen Zustand zu sehen ist, hat ein steigender Strom einen vergleichbaren Einfluss wie eine sinkende Temperatur: Die Lithiumplattierung verlagert sich von der Mitte zu den Rändern des Radiusbereichs. Wie bei den zuvor betrachteten Zellen, sind die metallisch erscheinenden Deckschichten auf die Wickelradien begrenzt. Bei Zelltyp 3b treten jedoch zusätzlich braungraue Ablagerungen am Elektrodenrand, bevorzugt in der Nähe der Ableiterfahnen, im Flächenbereich auf. Diese bleiben nach dem Waschen mit DMC bestehen und sind zu massiv, um durch SEI-Wachstum bedingt zu sein. Sie werden daher als amorphe Lithiumablagerung interpretiert und erlauben so eine Korrelation mit Druckkräften in der Zelle.

Nach Wilkinson et al. sind metallisch glänzende Schichten typisch für Lithiumabscheidung unter hohem Anpressdruck des Separators auf die Elektrode, während sehr poröse Schichten, die nicht nachverpresst sind, braun erscheinen können.^[80] Der Befund spricht also dafür, dass durch das Verpressen des Wickels im prismatischen Zellgehäuse in den Radienbereichen ein höherer Anpressdruck der Wickellagen herrscht. Plausibilisieren lässt sich dies durch den Befund von Zhang und Tang, wonach in prismatischen Zellen der Wickel in den Radien fixiert ist, wohingegen im übrigen Volumen Hohlräume auftreten können.^[134]

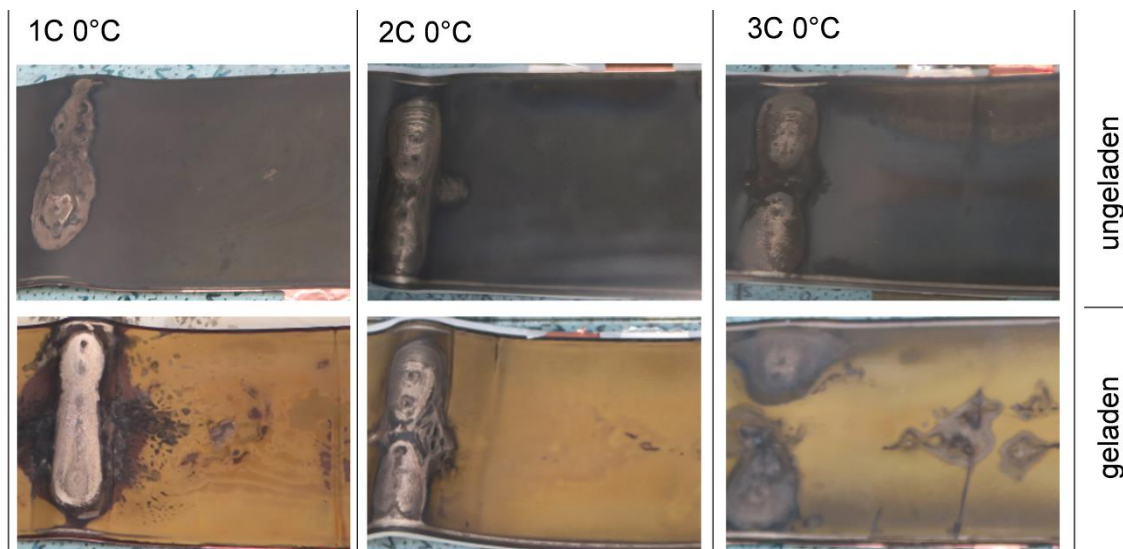


Abb. 66: Fotoaufnahmen der entladenen Anode aus dem mittleren Wickelbereich für die Zelltypen 1b, 2b und 3b (Stromreihe)

Vergleicht man die beobachteten Plattierungsmuster mit den Kapazitätsverläufen in Abb. 50, so korrelieren diese mit der Alterungsrate der Zelle zu Beginn der Zyklierung. Diejenigen Temperatur-Strom-Kombinationen, die eine vergleichbare Alterungsrate aufweisen, zeigen auch ein vergleichbares Muster der Lithiumplattierung. So lassen sich bei realen Alterungs- bzw. Schadensbildern potentiell anhand der Musterbildung Rückschlüsse auf den Zeitraum ziehen, in dem sich beschleunigte Alterung ereignet hat. Faktoren, die eine inhomogene Stromdichteverteilung begünstigen, d.h. hohe Ströme und niedrige Temperatur, führen zu beschleunigter Alterung und Lithiumplattierung im Randbereich.

Die sich mit der Strombelastung ändernde Verteilung der Lithiumplattierung spiegelt sich auch in der Verteilung der Ladezustände wieder, was in Abb. 67 anhand von Zelltyp 1b und 3b gezeigt wird. Es sind jeweils die XRD-Mappingmessungen der ungeladenen und der geladenen Elektrode gegenübergestellt. Im ungeladenen Zustand treten, wie schon bei den anderen Zelltypen, keine Inhomogenitäten im Ladezustand auf.

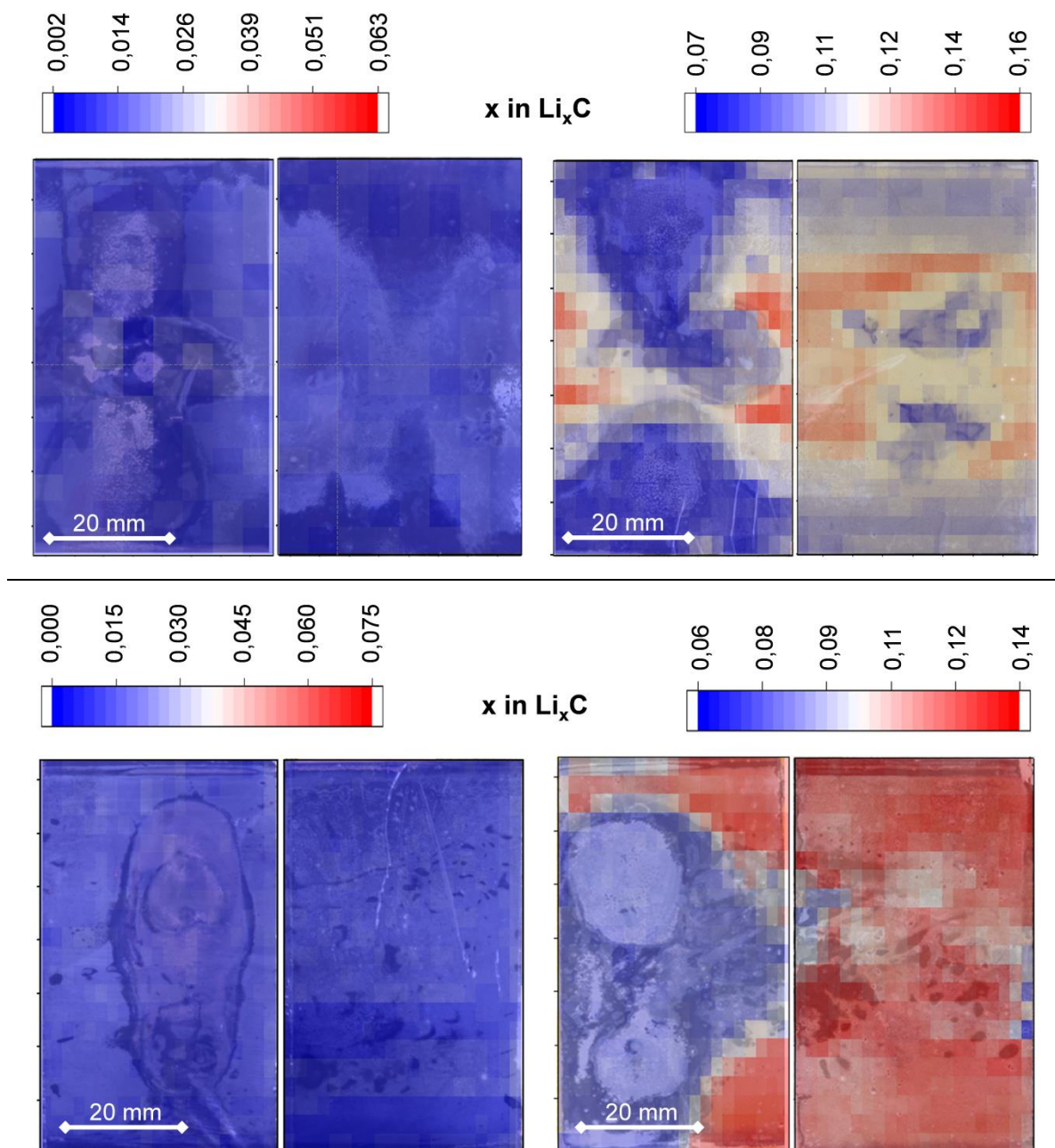


Abb. 67: XRD-Mappingmessungen des lokalen Ladezustands an einem Ausschnitt des mittleren Wickelbereichs der ungeladenen (links) und geladenen (rechts) Anode von Zelltyp 1b (oben) und 3b (unten)

Vergleicht man die über die jeweiligen Mappingmessungen gemittelten Lithiumanteile, so liegen diese bei der geladenen Elektrode im Radiusbereich durchgehend unterhalb von denjenigen im Flächenbereich. Im ungeladenen Zustand treten dagegen keine signifikanten Unterschiede auf.

Die Mittelwerte und ihre Auftragung gegen die C-Rate sind in Abb. 68 dargestellt. Die Differenz zwischen Fläche und Radius kann als Maß für die Inhomogenität der Anodenalterung angesehen werden. Sie ist für die Testprofile bei 1C und 3C näherungsweise identisch, bei 2C dagegen erhöht. Einem größeren genutzten SOC-Fenster im Flächenbereich steht eine reduzierte Ausnutzung der Radienbereiche gegenüber.

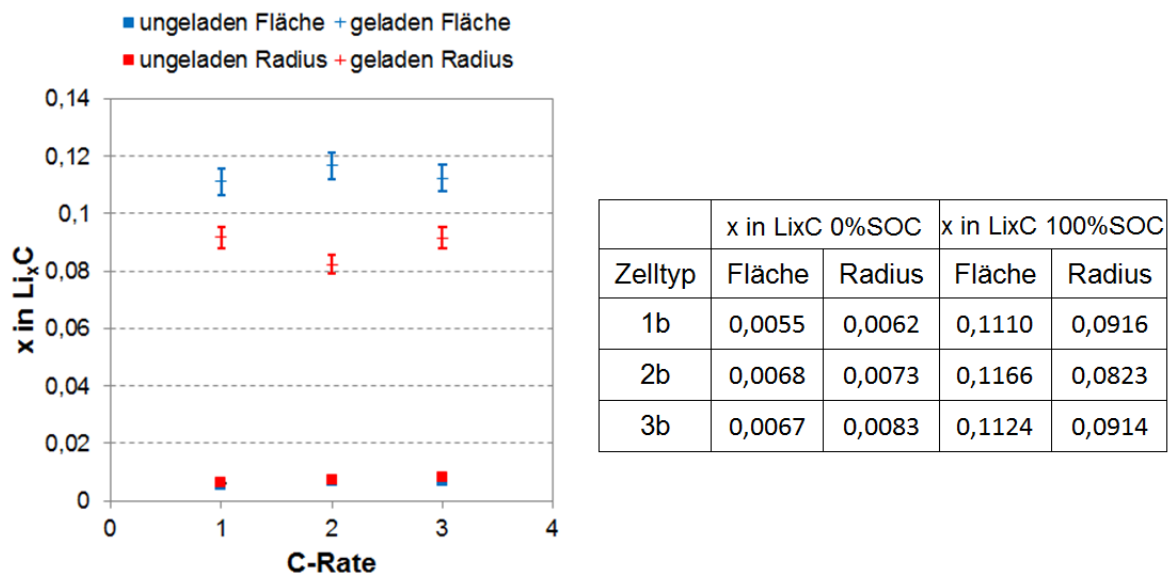


Abb. 68: Auftragung der mittleren Lithiumanteile aller Mappingmessungen der Stromreihe (links) mit tabellarischer Aufstellung der Mittelwerte (rechts)

4.4.3 Charakterisierung der Lithiumplattierung

Die lithiumplattierten Bereiche der Anoden werden einer Detailanalyse unterzogen, um Schichtdicke und Morphologie der abgeschiedenen Schichten zu charakterisieren. In Abb. 69 sind REM-Aufnahmen und EDX-Mappingmessungen der Kohlenstoff K_{α} -Intensität an Anodenquerschnitten von Zelltyp 2a dargestellt. Es sind jeweils Proben der geladenen und ungeladenen Elektrode aus drei verschiedenen Bereichen des Elektrodenwickels gegenübergestellt. Die Proben sind metallisch glänzenden Bereichen in den Wickelradien entnommen. Der Ort der Probennahme ist bei allen Zellen identisch gewählt, um eine Vergleichbarkeit der Zellen untereinander zu ermöglichen.

Vergleicht man zunächst das Aktivmassegefüge, so weisen alle geladenen Elektroden in Folge der mit der Interkalation verbundenen Volumenausdehnung des Graphits eine gegenüber der ungeladenen Elektrode herabgesetzte Porosität auf. Daher lässt sich die Grenzfläche zwischen Lithiummetall und Graphit im Elektronenbild nicht klar erkennen. Im EDX-Mapping wird dagegen bei den Proben aus dem mittleren und inneren Teil des Wickels eine scharfe Trennung deutlich. Auf der Graphitelektrode ist eine massive Lithiumschicht aufgewachsen.

Am Wickelanfang hingegen ist der Intensitätsabfall der Kohlenstoff- K_{α} -Linie kontinuierlich. Dies spricht dafür, dass das Lithium vermehrt zwischen oberflächennahen Graphitschichten gewachsen ist und so zu einer Volumenausdehnung der Elektrode führt. Die resultierende Schichtdicke ist daher signifikant höher als in den übrigen Wickelbereichen. Wegen der unterschiedlichen Abscheidungsarten sind die Lithiummengen jedoch bei Proben verschiedener Wickelbereiche oder verschiedener Zelltypen nicht quantitativ vergleichbar.

Ein Vergleich kann allerdings zwischen den geladenen und ungeladenen Elektroden gezogen werden und eine Abschätzung der Irreversibilität der Lithiumplattierung ermöglichen. Die ermittelten Schichtdicken sind im mittleren Teil von Abb. 69 gegenübergestellt. Das Verhältnis aus irreversibler und reversibler Schichtdicke, $d_{\text{Li,irr}}/d_{\text{Li,rev}}$, ist im Rahmen der Messgenauigkeit in allen Wickelbereichen gleich und beträgt $0,35 \pm 0,03$.

Auf dieser Beobachtung aufbauend wird angenommen, dass die abgeschiedenen Schichtdicken und der Abscheidungsart (auf der Oberfläche bzw. zwischen Graphitschichten) ortsabhängig im Elektrodenwickel sind, der Grad der Irreversibilität der Lithiumplattierung jedoch nicht. Daher wird im Folgenden für weitere Zelltypen lediglich eine Probe der Wickelmitte betrachtet.

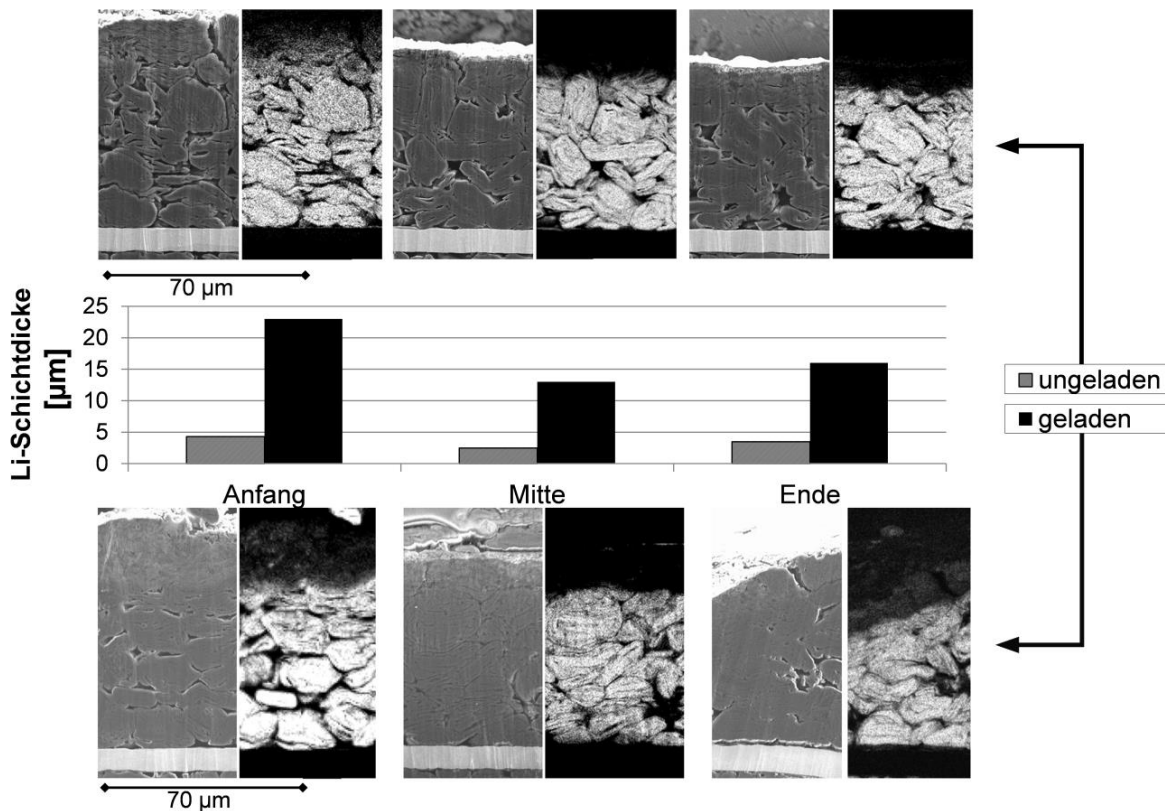


Abb. 69: REM-Querschnittsbilder und EDX-Mappingmessungen der Kohlenstoff-K α -Intensität an der ungeladenen (oben) und geladenen (unten) Anode von Zelltyp 2a zur Bestimmung der Lithiumschichtdicke an drei Wickelabschnitten.

Bei Zelltyp 2b ergibt sich ein anderes Bild. Vergleicht man die Schichtdicke der Lithiumplattierung anhand der REM-Querschnittsbilder und EDX-Mappingmessungen in Abb. 70, so ist nur ein geringfügiger Unterschied zwischen geladener und ungeladener Anode festzustellen. Anhand der Schichtdicke ist die Lithiumplattierung vollständig irreversibel. Ein direkter Rückschluss auf die Reversibilität der abgeschiedenen Stoffmengen ist nicht möglich, da die Schichten unterschiedliche Dichten aufweisen. Weiter ist die Zusammensetzung der Schicht aus Lithiummetall und bereits abreagierten Reaktionsprodukten mit dem Elektrolyten mittels der EDX-Messung nicht feststellbar. Qualitativ wird dennoch festgestellt, dass im Vergleich mit Zelltyp 2a weniger Lithiummetall reversibel abgeschieden wird. Die irreversible Schicht dagegen ist annähernd gleich dick wie bei Zelltyp 2a.

Beim Vergleich ist zu bedenken, dass die Alterungsrate bei Zelltyp 2b deutlich geringer und die erreichte Zyklenzahl höher ist. Die Alterungsbedingungen sind also weniger drastisch. Elektrochemisch gesehen bedeutet das, Lithiumplattierung als primäre Alterungsursache vorausgesetzt, dass die Anodenpolarisierung bei Zelltyp 2a größer war. Damit lag eine größere Triebkraft für die Abscheidung von Lithiummetall vor. Die Triebkraft sinkt mit steigender Menge irreversibel abgeschiedenen Lithiums, da in Folge des Verlusts nutzbarer Lithiums die erreichten Beladungsgrade der Anodenaktivmasse sinken.

Insbesondere sinkt der Anteil des Lithiums, der potentiell in der 1. Interkalationsstufe bei Potentialen nahe 0 V vs. Li eingelagert werden kann. Somit ist die Lithiumplattierung ein Mechanismus, der seinem eigenen Auftreten entgegenwirkt. Dies wird in der Literatur bestätigt.^[155] Da beide Zelltypen bis zu einer identischen Restkapazität zyklisiert wurden, ist der Anteil immobilisierten Lithiums, über die gesamte Zelle gesehen, zum Zeitpunkt des Testendes identisch, die Triebkraft der Lithiumplattierung ist es jedoch nicht. Bei Zelltyp 2b ist offenbar bereits so viel Lithium der Lade-/Entladereaktion entzogen worden, dass die Anodenüberspannung nicht ausreicht, um weitere signifikante Lithiumabscheidung hervorzurufen.

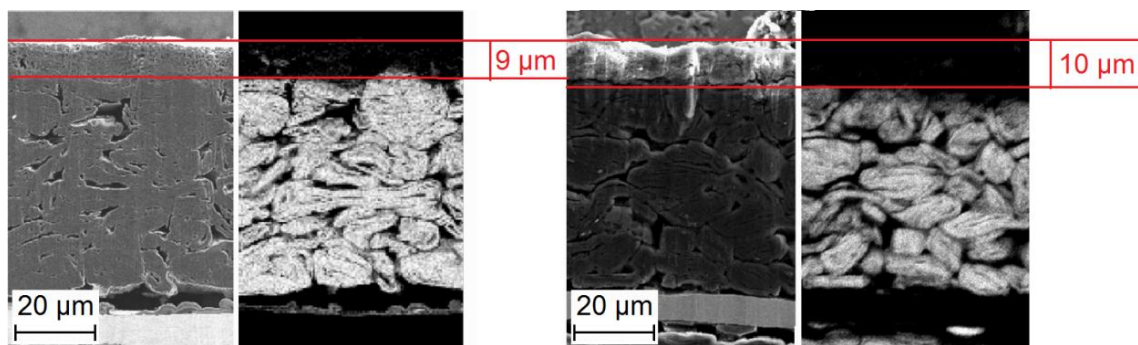


Abb. 70: REM-Querschnittsbilder und EDX-Mappingmessungen der Kohlenstoff-K α -Intensität an der ungeladenen (links) und geladenen (rechts) Anode von Zelltyp 2b

Generalisiert man diese Beobachtung, so liegt nahe, dass die Alterung durch Lithiumplattierung mit sinkendem SOH in einen quasi-stationären Zustand übergeht. Weiter stattfindende Alterung wäre dann entweder mit einer Ausweitung der von Lithiumplattierung betroffenen Elektrodenfläche verbunden oder alternativen Mechanismen zuzuschreiben. Ersteres wird bei den geöffneten Zellen nicht beobachtet. Zu letzterer These passt dagegen die Auswertung der differentiellen Spannung im Abschnitt 4.4.1, wonach bei steigender Testtemperatur neben dem Verlust nutzbaren Lithiums auch Aktivmasseverlust zur Alterung beiträgt. Dies wurde insbesondere bei Zelltyp 2c beobachtet. Für diesen Zelltyp wurde eine identische Lithiumschichtdicke ermittelt, wie sie in Abb. 70 für Zelltyp 2b dargestellt ist.

Die vergleichende Bestimmung der Lithiumschichtdicke im geladenen und entladenen Zustand wurde für die Zelltypen 1a, 2a, 1b und 2b durchgeführt, um die Strom- und Temperaturabhängigkeit abzuschätzen. Die analog zu Unterkapitel 4.2 ermittelten reversiblen Anteile an der Lithiumplattierung sind in Abb. 71 aufgetragen. Eine Verdopplung der Stromrate von 1C auf 2C führt jeweils zu einer Verminderung der Reversibilität. Die Stromabhängigkeit der Reversibilität erscheint stärker ausgeprägt als die Temperaturabhängigkeit.

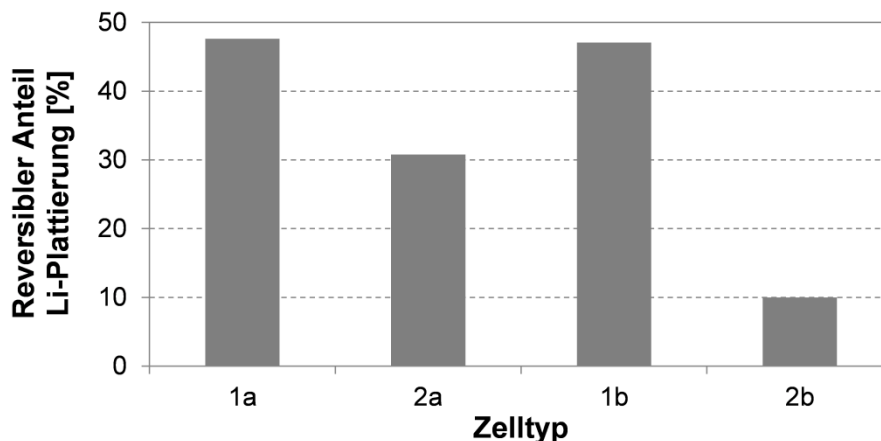


Abb. 71: Reversible Anteile der Lithiumplattierung für die Zelltypen 1a, 2a, 1b und 2b

Die Variation der Stromrate führt bei den Zelltypen 1b, 2b und 3b zu einer Variation der Schichtdicken im entladenen Zustand, wie in Abb. 72 ersichtlich ist. Je größer der Strom gewählt ist, desto größer ist die Lithiumschichtdicke im mittleren Wickelbereich. Da die Zellen bei gleichem SOH geöffnet wurden und die lithiump Plattierten Flächen näherungsweise identisch sind, spricht dies für einen steigenden Anteil der Lithiumplattierung an der Gesamalterung.

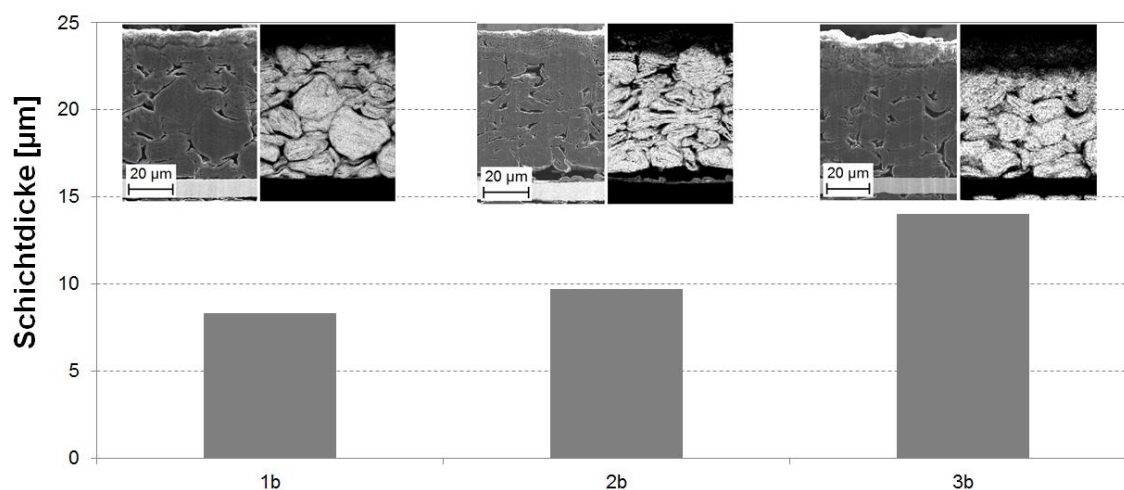


Abb. 72: Aus den REM-Aufnahmen und Kohlenstoff-K_α-Mappingmessungen ermittelte Lithiumschichtdicken der ungeladenen Zelltypen 1b, 2b und 3b (Stromreihe)

Nicht nur die Schichtdicken, auch die Morphologien des abgeschiedenen Lithiums unterscheiden sich abhängig von den gewählten Testbedingungen. Zunächst wird anhand von Zelltyp 2a der Unterschied zwischen der geladenen und ungeladenen Elektrode diskutiert. Eine Gegenüberstellung der REM-Aufnahmen ist in Abb. 73 gezeigt. In beiden Fällen befindet sich die durch Lithiumplattierung gebildete Schicht unterhalb der Aluminiumoxiddeckschicht, die die Elektrode in Form stäbchenförmiger, im REM-Bild hell erscheinender Kristalle bedeckt.

Detailaufnahmen im Übergangsbereich von Aktivmasse und Lithiumschicht offenbaren bei der geladenen Elektrode eine feine Struktur aufgesplitterten Graphits. Dazwischen bilden fadenartige Strukturen ein poröses Gewebe, das dem Lithiummetall zugeordnet wird. Es liegt ein für Lithiummetall typisches whiskerartiges, dendritisches Wachstum vor, durch das sich im Graphit Hohlräume gebildet haben.^{[84][83]} In der ungeladenen Elektrode dagegen sind die Graphitlagen agglomeriert und die fadenartigen Strukturen sind einer undefinierten amorphen Deckschicht gewichen. Als solche wird die wie verklebt scheinende Oberfläche der Graphitlamellen interpretiert, die in der Detailaufnahme links unten in Abb. 73 zu erkennen ist. Die poröse Struktur fällt durch das Reoxidieren des reversiblen Anteils der Lithiumplattierung gleichsam in sich zusammen und lediglich die irreversiblen Abbauprodukte bleiben zurück.

Der Effekt der Lithiumplattierung auf die Struktur des Graphits lässt sich mit dem bekannten Phänomen der Exfolierung durch Lösemittel-Intercalation vergleichen. Üblicherweise durch Gasentwicklung im Zuge der Zersetzung von Elektrolytmolekülen zwischen den Graphitlamellen können diese voneinander abgespalten werden.^[158]

Wachsende Lithiumdendriten haben offenbar einen mit der Gasentwicklung vergleichbaren Effekt und sind in der Lage, die Graphitstruktur irreversibel zu beschädigen. Die so entstehende neue Graphitoberfläche kann wiederum zur Alterung durch SEI-Wachstum beitragen. Ob die in Abb. 73 links unten beobachteten amorphen Deckschichten ursprünglich als SEI auf dem abgeschiedenen Lithiummetall oder auf der Oberfläche der Graphitlamellen gebildet wurden, lässt sich nicht beurteilen.

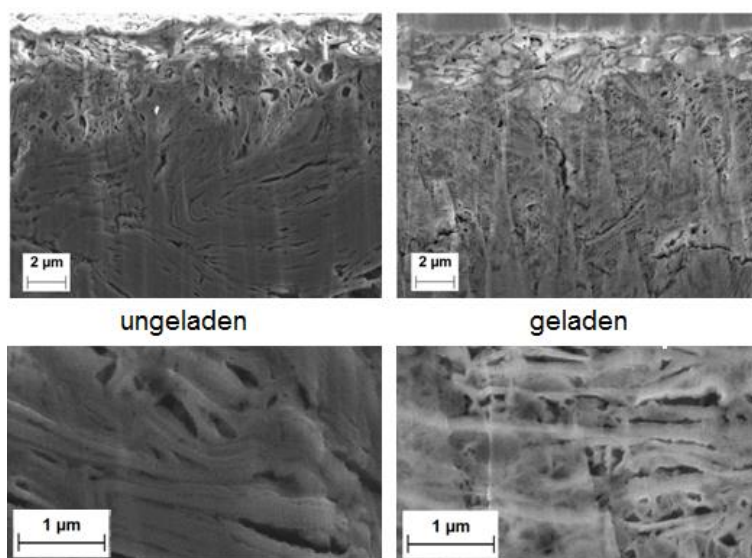


Abb. 73: Elektronenmikroskopische Detailaufnahmen des oberflächennahen Bereichs der Anodenquerschnitte vom ungeladenen (links) und geladenen (rechts) Zelltyp 2a

Ein Vergleich der Morphologien der bei verschiedenen Strömen abgeschiedenen Lithiumdeckschichten wird anhand von Abb. 74 gezogen. Es sind REM-Aufnahmen der Querschnitte ungeladener Anoden aus dem mittleren Wickelbereich der Zelltypen 1b, 2b und 3b dargestellt, die jeweils einen Ausschnitt vom aktivmassezugewandten Teil der Deckschicht zeigen. Da kein Helligkeitskontrast zwischen Lithium und Kohlenstoff im Sekundärelektronenbild vorliegt, lassen sich die beiden Spezies nur anhand der bekannten Struktur motive unterscheiden.

Je geringer der Strom ist, desto mehr lassen sich noch lamellenartige Gefüge in der Deckschicht erkennen, die dem Graphit zuzurechnen sind. Bei höheren Strömen wird das Erscheinungsbild ungeordneter und es lassen sich faden- und ringartige Strukturen erkennen, die als Folge des dendritischen Lithiumwachstums interpretiert werden. Die resultierende Struktur der Deckschicht lässt sich als schwammartig beschreiben. Bei Zelltyp 3b, d.h. bei maximalem Strom, fallen besonders viele ringartige Strukturen auf. Dies spricht für eine hohe Weglänge des Dendritenwachstums. Die Interpretation korreliert mit den Beobachtungen an Modellsystemen, wonach die Wachstumsrate von Dendriten mit der Stromdichte steigt.^{[159][76]}

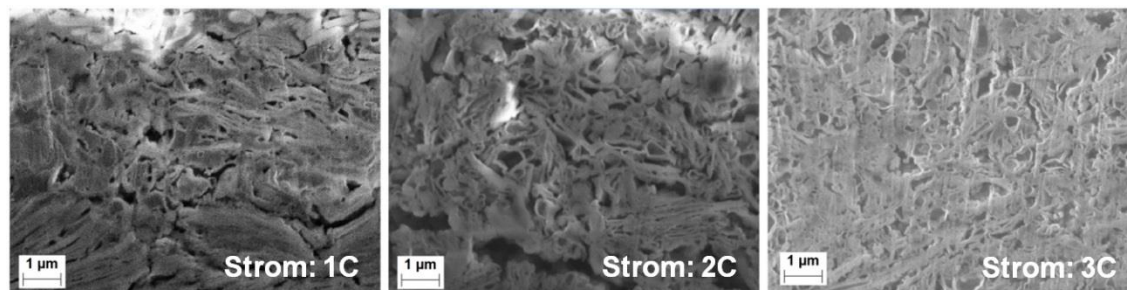


Abb. 74: Elektronenmikroskopische Detailaufnahmen der durch Lithiumplattierung gebildeten Deckschicht im Querschnitt der ungeladenen Anoden von Zelltyp 1b (links), 2b (Mitte) und 3b (rechts)

4.4.4 Quantifizierung der reversiblen Lithiumplattierung

Mit der röntgenographischen Ladezustandsbestimmung steht eine Methode zur Verfügung, die selektiv den interkalierten Anteil des in einer Anode vorliegenden Lithiums erfasst und eine Quantifizierung ermöglicht. Unter der Voraussetzung, dass ausschließlich Interkalation zur elektrochemisch entnehmbaren Ladungsmenge beiträgt, sollte die röntgenographisch bestimmte reversible Ladungsmenge mit der elektrisch gemessenen Restkapazität übereinstimmen. Als Vergleichswert werden die Kapazitäten herangezogen, die bei der Konditionierung der Zellen unmittelbar vor der Zellöffnung ermittelt wurden. Da hierbei eine Abfolge von Konstantstromentladungen mit einem Mindeststrom von 0,01C angewendet wurde, können kinetische Hemmungen in Folge eines erhöhten Innenwiderstands ausgeschlossen werden. Es wird angenommen, dass die hier verglichenen Lithiummengen der maximal elektrochemisch verfügbaren Ladungsmenge entsprechen. Zu dieser Ladungsmenge kann neben der Interkalation auch reversible Lithiumplattierung beitragen.

Um die röntgenographischen Daten mit Kapazitäten der Gesamtzelle vergleichen zu können, müssen erstere repräsentativ für die gesamte Länge der Elektrode sein. Dies ist auf Grund der zuvor diskutierten Inhomogenitäten nicht ohne Näherungen möglich. Die erste Näherung besteht darin, den Elektrodenwickel als periodische Abfolge von Radien- und Flächenbereichen zu betrachten. Inhomogenitäten werden nur innerhalb einer Wiederholungseinheit berücksichtigt und von dieser ausgehend auf die Gesamtzelle hochgerechnet. Als zweite Näherung wird die Wiederholungseinheit gemäß Abb. 75 in drei Teile aufgeteilt, die jeweils den Abmessungen einer XRD-Mappingmessung entsprechen. Einer der Teile wird wegen des optisch identischen Erscheinungsbilds vernachlässigt, um die gemittelte Lithiumstöchiometrie x_{ges} wie in der Abbildung dargestellt zu berechnen.

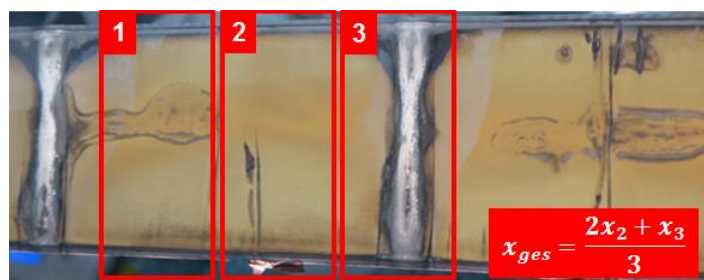


Abb. 75: Einteilung eines exemplarischen Wickelausschnitts der Anode in drei Messbereiche, die sich näherungsweise zu einer periodischen Wiederholungseinheit ergänzen und so eine Berechnung des mittleren Lithiumanteils x_{ges} nach der angegebenen Formel ermöglichen.

Für eine bessere Vergleichbarkeit werden die röntgenographisch ermittelten Lithiumstöchiometrien x in Li_xC zunächst umgerechnet in elektrische Ladung Q :

$$Q [Ah] = \frac{2xFm_A A \alpha}{3600M_c} \quad (4.4)$$

x : Lithiumstöchiometrie x in Li_xC

m_A : Flächengewicht der Anodenbeschichtung

α : Aktivmasseanteil

F : Faradaykonstante

A : Aktive Anodenfläche

M_c : Molare Masse Kohlenstoff

Bei der ungeladenen Elektrode entspricht diese Ladungsmenge der irreversiblen Interkalation. D.h. dieser Anteil der Ladung ist zwar interkaliert, aber steht wegen fehlender Kontaktierung der Lade-/Entladereaktion nicht mehr zur Verfügung.

Die reversible Ladungsmenge, das SOC-Fenster der Interkalationsreaktion, entspricht der Differenz aus den Werten der geladenen und ungeladenen Elektrode. Als Messfehler wird im Folgenden der im Unterkapitel 4.1.4 ermittelte Relativfehler der Methode von 4 % angenommen.

Die elektrisch gemessene Restkapazität stellt die theoretische Obergrenze für die röntgenographisch ermittelte Ladungsmenge dar. Aus der Differenz lässt sich der Anteil reversibler Lithiumplattierung abschätzen. Eine entsprechende Betrachtung ist in Abb. 76 für vier Zelltypen gegeben. Bei allen Zellen ist der Erwartung entsprechend die Restkapazität höher als das röntgenographische SOC-Fenster. Die Resultate beider Methoden sind also konsistent.

Als Maß für die Differenzen sind darunter jeweils für zwei Zellen, die bei gleicher Temperatur und unterschiedlicher C-Rate gealtert wurden, die Verhältnisse der Restkapazität zum röntgenographischen SOC-Fenster aufgetragen. Bei der niedrigeren Testtemperatur -10°C sind die Verhältnisse gegenüber den 10°C -Tests nach unten verschoben. Das bedeutet, der Anteil der Interkalation an der umgesetzten Ladungsmenge ist geringer. Bei den beiden Zelltypen 1a und 2a trägt Lithiumplattierung beim Zeitpunkt des Testendes zur reversiblen Lade-/Entladereaktion signifikant bei. Vergleicht man die beiden bei -10°C gealterten Zellen untereinander, so weist Zelltyp 2a mehr reversible Lithiumplattierung auf. Eine entsprechende Stromabhängigkeit zeigt sich auch bei den Zelltypen 1b und 2b, d.h. bei höherer Testtemperatur.

Hier tritt bei 1C keine reversible Lithiumplattierung auf, das elektrische entspricht im Rahmen des Messfehlers dem röntgenographischen SOC-Fenster. Bei einem Strom von 2C dagegen tritt ein signifikanter Anteil reversibler Lithiumplattierung auf. Die Steigung in der Stromabhängigkeit ist für beide Testtemperaturen identisch, was eine Separierbarkeit von Strom- und Temperatureinfluss nahelegt. Um dies zu bestätigen, wären jedoch umfangreichere Parametervariationen notwendig. Weiter ist zu bedenken, dass die Methode lediglich eine Momentaufnahme zum Zeitpunkt unmittelbar vor der Zellöffnung ermöglicht. Sie kann jedoch zur Validierung zerstörungsfreier Quantifizierungsverfahren für die Lithiumplattierung dienen, wie sie beispielsweise von Petzl et al. vorgeschlagen wurden.^{[130][155]}

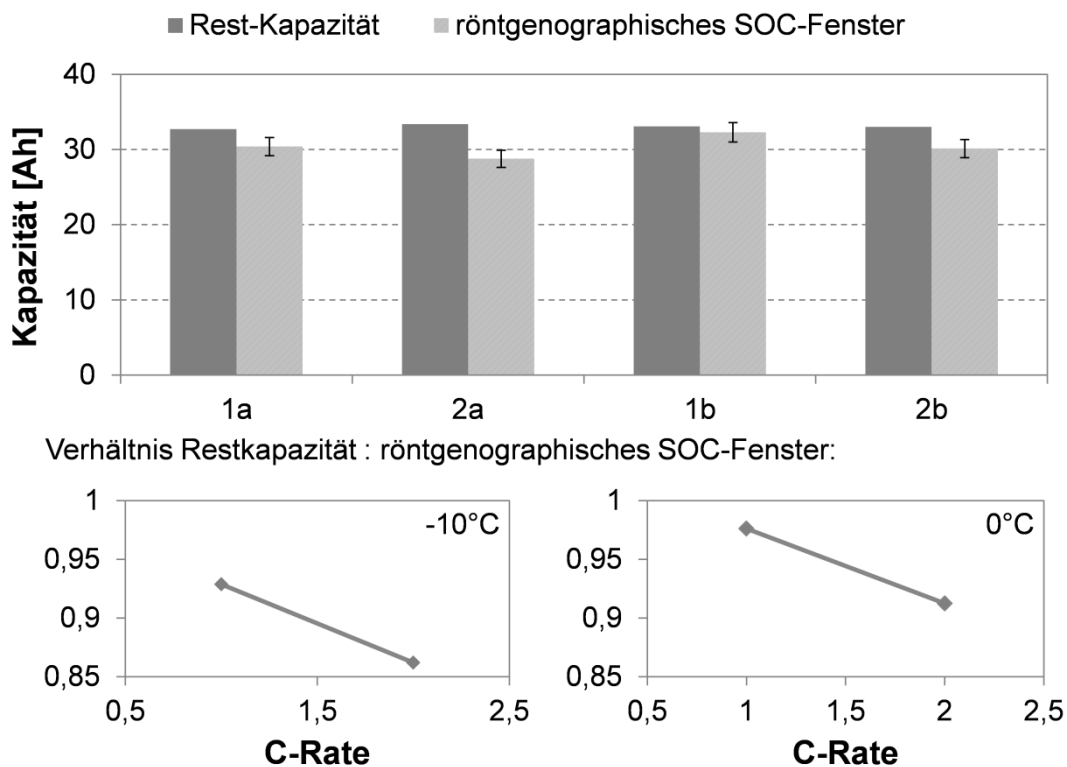


Abb. 76: Vergleich der elektrochemisch bestimmten Restkapazitäten mit dem röntgenographischen SOC-Fenster für die Zelltypen 1a, 2a, 1b und 2b (oben) und Auftragungen des Verhältnisses beider Größen in Abhängigkeit von der C-Rate (unten)

Der Umfang der reversiblen Lithiumplattierung korreliert mit der erwarteten Anodenüberspannung. Sie tritt am stärksten bei minimaler Testtemperatur und maximaler C-Rate auf, den Bedingungen also, welche die Anode maximal polarisieren. Dies stimmt mit den Vermutungen überein, die zuvor anhand der Schichtdicken der Lithiumplattierung getroffen wurden. So äußert sich bei Zelltyp 2a die reversible Lithiumplattierung auch in einer Schichtdickendifferenz zwischen geladener und ungeladener Elektrode, die bei Zelltyp 2b deutlich geringer ausfällt. Die Beobachtungen in beiden Untersuchungen sind somit konsistent. Dies lässt darauf schließen, dass die Ladungsdifferenzen aus Abb. 76 in durch reversibles Wachstum und Kontraktion der metallischen Lithiumschicht in den Radianbereichen der Anode erklärt werden können.

4.4.5 Zusammenfassende Bewertung der Testparameter

Für die Bewertung der durchgeführten Zyklentests im Hinblick auf ihre Eignung als beschleunigter Lithiumplattierungstest sind zunächst die Kriterien festzulegen. Dies ist einerseits aus praktischen Gründen eine möglichst kurze Testdauer. Andererseits muss der Test eine hohe Selektivität für das Alterungsbild Lithiumplattierung aufweisen, d.h. der gemessene Kapazitätsverlust möglichst direkt mit irreversibel abgeschiedenem Lithium korrelierbar sein.

Da die Lithiumplattierung tendenziell zur maximalen Alterungsrate in der Anfangsphase der Zyklisierung führt und sich im weiteren Verlauf selbst entgegenwirkt, sind beide Ziele gut vereinbar. Ganz im Gegensatz beispielsweise zum Alterungsbild SEI-Wachstum, das in erster Linie durch kalendarische Alterung über sehr lange Zeiträume beobachtet wird, sind daher Tests auf Lithiumplattierung in sehr kurzen Zeiträumen möglich und gut in den Entwicklungsprozess einer Zelle integrierbar.

Elektrochemisch steigt die Triebkraft für die Lithiumplattierung mit der Anodenüberspannung, die daher auch die entscheidende Größe für die Selektivität ist. Sie ist in der Vollzelle nicht messbar, weshalb von der These ausgegangen wurde, dass niedrige Temperaturen und hohe Ladeströme mit ihr korrelieren. Es stellt sich daher die Frage, welche der Stellgrößen, Temperatur oder Ladestrom, geeigneter ist, um den Alterungsprozess zu beschleunigen, ohne einen Mechanismenwechsel der Alterung mit sich zu bringen. Ein solcher könnte die Testergebnisse verfälschen. Vor dem Hintergrund der zuvor dargestellten Ergebnisse wird Lithiumplattierung ausschließlich in den Wickelradien bei lokal herabgesetztem Ladezustand des darunter befindlichen Aktivmaterials als typisches Alterungsbild des vorliegenden Zelltyps angesehen. Abweichungen davon weisen auf einen Mechanismenwechsel bei der Lithiumplattierung hin. Ebenso werden die unter 4.4.1 anhand der differentiellen Spannung getroffenen Aussagen in die Bewertung einbezogen.

Das Kriterium der Testdauer wird anhand der erreichten äquivalenten Vollzyklen bis zu einem SOH von 75 % beurteilt. Als Maß für die Selektivität wird die Schichtdicke der Lithiumplattierung gesehen, sowie deren Reversibilität bei Testende. Je höher sie ist, desto mehr Lithiumplattierung findet bei Testende noch statt, während eine vollständige Irreversibilität dafür spricht, dass die Reaktion bereits abgeschlossen ist und weiterer Kapazitätsverlust auf andere Alterungsmechanismen zurückgeht.

In Tab. 19 werden die drei dargelegten Kriterien auf die betrachteten Zelltypen angewendet. Da nicht bei allen Zelltypen eine Zellöffnung im ungeladenen und geladenen Zustand erfolgen konnte, sind nicht alle Felder der Bewertungsmatrix gefüllt (n.b. entspricht „nicht bewertet“). Unter den bewerteten Parameterkombinationen ist die Zyklisierung mit einer Stromrate von 2C bei einer Temperatur von -10°C (Zelltyp 2a) am besten geeignet, um Lithiumplattierung zu bewerten.

Tab. 19: Bewertungsmatrix für die Testbedingungen eines Lithiumplattierungstests

| Zelltyp | Testdauer | Selektivität | Mechanismenwechsel der Lithiumplattierung |
|---------|--------------------------------------|--|--|
| | Anzahl äq. Vollzyklen bis 75% SOH | Reversibilität der Li- Plattierung bei Testende | Abweichungen im Li- Verteilungsmuster |
| 1a | - | - | + |
| 1b | - | - | + |
| 2a | + | + | + |
| 2b | - | + | + |
| 2c | - | n.b. | - |
| 3b | + | n.b. | - |
| 3c | + | n.b. | n.b. |

4.5 Alterung unter Realbedingungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden verschiedene Alterungsbilder vorgestellt und charakterisiert, die allesamt mit Lithiumplattierung verbunden sind. Durch verschiedene Zelldesigns und Alterungsbedingungen wurden dabei spezifische Phänomene in ausgeprägter Form hervorgerufen. Die Eignung der Methodik aus röntgenographischer und elektronenmikroskopischer Charakterisierung wurde aufgezeigt. Für die praktische Schadensanalytik stellt sich nun die Frage, ob diese Phänomene auch bei realen, anwendungsnahen Alterungsbedingungen beobachtet werden und unterscheidbar sind. Zur Beantwortung dieser Frage werden die Erkenntnisse dieser Arbeit zusammen mit literaturbekannten Phänomenen in einen praktischen Ansatz zur Schadensanalyse integriert. Anhand dessen wird eine im Fahrzeugversuch gealterte Zelle in einem frühen Alterungsstadium in einer post-mortem Analyse untersucht. Ziel ist es, bereits in dieser Phase Hinweise auf bekannte Alterungsmechanismen zu finden.

4.5.1 Von der Alterungscharakterisierung zur Schadensanalyse

Wenn das Zusammenwirken von Alterungsmechanismen im Anwendungsfall zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust führt, der signifikant vor der erwarteten Batterielebensdauer eine Reichweiteinschränkung nach sich zieht, so kann von einem Schadensfall gesprochen werden. Da die Alterung von Batteriezellen jedoch ein in der Regel kontinuierlicher Prozess ist, hängt die Klassifizierung, ab wann die Alterung einen Schaden darstellt, von der willkürlichen Definition einer Kapazitätsgrenze ab. Die beiden Begriffe „Alterungsbild“ und „Schadensbild“ werden daher im Folgenden synonym verwendet. In einer Schadensanalyse gilt es, zu einem gegebenen Schadensbild mögliche Schadensmechanismen zu identifizieren und zu priorisieren. Eine systematische Methode hierfür bietet die FMMEA (Failure Modes and Mechanisms Analysis).^[160] Sie kommt typischerweise zum Einsatz bei der Bewertung komplexer technischer Systeme mit Subkomponenten. Auf das System Batteriezelle wurde sie erstmals von Pecht et al. angewendet, auf dessen Arbeit für einen umfassenden Ansatz verwiesen sei.^[161] An dieser Stelle werden lediglich die in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Phänomene der Anodenalterung in Form des FMMEA-Ansatzes für die Schadensanalyse aufbereitet.

Lithiumplattierung wird zumeist als Alterungsmechanismus diskutiert. Tatsächlich, so haben die drei unterschiedlichen in dieser Arbeit bereits betrachteten Ausprägungen gezeigt, ist die Lithiumplattierung auch als Alterungsbild zu verstehen, dem verschiedene Mechanismen zu Grunde liegen können. Dies sind zusammen gefasst die folgenden:

- 1) Lithiumplattierung durch inhomogene Temperatur- und Stromdichteverteilungen bei hohen Überspannungen (Unterkapitel 4.2)
- 2) Lithiumplattierung durch Unterdimensionierung der Anode (Unterkapitel 4.3)
- 3) Lithiumplattierung durch zelldesignbedingte mechanische Inhomogenitäten bei hohen Überspannungen (Unterkapitel 4.4)

In der FMMEA-Betrachtung werden den Mechanismen experimentell beobachtbare Effekte, die Schwere des potentiellen Schadens, sowie Wahrscheinlichkeiten des Auftretens und der Detektion zugeordnet. Die schadhafte Wirkung besteht in allen Fällen in einem irreversiblen Kapazitätsverlust.

Als Schwere des Schadens wird daher hier die erwartete Alterungsrate verstanden. Sie variiert, wie die Beobachtungen der Unterkapitel 4.2 und 4.4 gezeigt haben, sehr stark mit der Ausprägung der alterungsbeschleunigenden Betriebsbedingungen. Sie wird daher in der generalisierenden Betrachtung nicht bewertet.

Grundlage für die Bewertung der Auftretenswahrscheinlichkeiten der einzelnen Alterungsmechanismen ist ein Fahrzeugtest mit einer Batteriezelle, die analog zu den Untersuchungen in Unterkapitel 4.2 ist. Hierbei ist hervorzuheben, dass die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen keinen direkten Rückschluss auf real im Fahrzeug erwartete Batteriealterung zulassen. Der Testlauf stellt einen Rafftest dar, der durch häufige zyklische Belastung und Schnellladephasen verschärfte Alterungsbedingungen bietet. Zur übersichtlichen Darstellung der Testbedingungen dient Abb. 77. Auf Grundlage von Histogrammen der Betriebszustände sind sechs Kategorien gewählt, anhand derer die Alterungsbedingungen entsprechend der kumulativen Häufigkeit ihres Auftretens während des Tests eingeordnet werden.

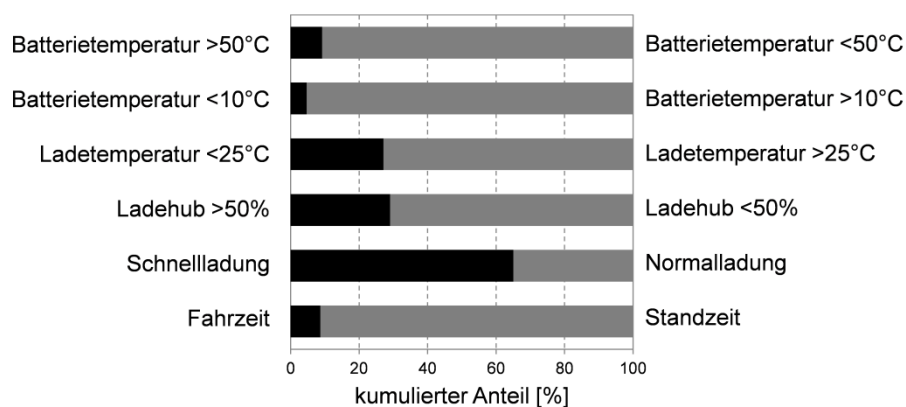


Abb. 77: Kategorisierung und Quantifizierung von alterungsrelevanten Betriebszuständen während des Fahrzeugtests anhand der kumulierten Dauer ihres Auftretens

Bei der Betriebstemperatur wird zwischen der über den gesamten Test gemessenen Temperatur und der Ladetemperatur unterschieden, da die Auswirkungen bzgl. der Alterung gegensätzlich sind. Während über die gesamte Zeit, die zum größten Teil aus Standzeit besteht, betrachtet hohe Temperaturen die Alterung beschleunigen, wirken sich beim Laden niedrigere Temperaturen lebensdauerverkürzend aus. Dies hat auch Implikationen für die Bewertung der Auftretenswahrscheinlichkeit von Alterungsmechanismen. Da sehr hohe Batterietemperaturen > 50°C nur sehr selten erreicht werden, wird die Alterung durch SEI-Auflösung und -Wachstum mit einer geringen Wahrscheinlichkeit versehen. Die Fahrzeit scheint zwar mit ca. 10 % zunächst gering gegenüber der Standzeit. Verglichen mit einer typischen realen Nutzung wird das Fahrzeug jedoch sehr häufig bewegt, weshalb kalendarische Alterung gegenüber zyklischer Alterung eine untergeordnete Rolle spielt.

Ladevorgänge finden vergleichsweise häufig bei Temperaturen unter 25°C, d.h. ohne vorhergegangene Erwärmung im Betrieb, statt. Zum Großteil wird dabei der Betriebsmodus „Schnellladung“ angewendet, der mit höheren Strömen als eine Normalladung verbunden ist. Somit ist das Auftreten hoher Überspannungen beim Laden zu erwarten, was zu einer als hoch bewerteten Wahrscheinlichkeit für Lithiumplattierung führt.

Die Mehrzahl der Ladehübe beträgt < 50 %. Da mechanische Alterungsphänomene des Graphitaktivmaterials (z.B. Partikelbrüche) von der zyklischen Volumenänderung abhängen, die wiederum direkt mit dem SOC-Hub verbunden ist, wird ihre Wahrscheinlichkeit als gering bewertet. Der gesamte FMMEA-Ansatz ist in Tab. 20 aufgeführt.

Tab. 20: FMMEA-Ansatz zur Bewertung von anodenseitigen Alterungsbildern

| Alterungsbild | Alterungsmechanismus | Potentielle Ursachen | Auftretenswahrscheinlichkeit | In der <i>Post-Mortem</i> -Analyse erfasst | Referenz |
|--|---|--|------------------------------|--|-------------|
| Deckschichtwachstum auf intakter Anodenstruktur | Transformation und Wachstum der SEI | Kalendarische Alterung bei hoher Temperatur und hohem Ladezustand | niedrig | nein | [88][6][89] |
| Deckschichtwachstum auf beschädigter Anodenstruktur | Mechanische Beschädigung durch zyklische Volumenarbeit oder Kompressionskräfte | Häufige hohe Entladetiefen Hohe Verspannkräfte | niedrig | nein | [94][95] |
| Irreversible Lithiuminterkalation | Wachsende Elektrodenpolarisation durch gestörte Elektronen- oder Ionentransportprozesse | Hohe Ladeströme | hoch | ja | [99] |
| Amorphisierung der Graphitoberfläche | Zyklische Phasenübergänge mit damit verbundenen strukturellen Veränderungen | Häufige hohe Entladetiefen | niedrig | nein | [98] |
| Lithiumplattierung... | | | | | |
| ...in Ableiternähe mit herabgesetztem SOC-Fenster | Lokal erhöhte Überspannung durch inhomogene Temperaturverteilung | Niedrige Außentemperatur bei hohem Ladestrom | hoch | ja | |
| ...in Wickelradien mit herabgesetztem SOC-Fenster | Lokal erhöhte Überspannung durch inhomogen wirkende Verspannkräfte | Niedrige Außentemperatur bei hohem Ladestrom und designbedingt inhomogenen Verspannkräften | niedrig | ja | |
| Lithiumplattierung bei hoher Aktivmaterialausnutzung | (lokale) Überladung | (lokale) Unterdimensionierung der Anode | niedrig | ja | |

4.5.2 Post-mortem Analyse

Aus dem Batteriesystem des oben diskutierten Fahrzeugtests wurden zwei Zellen entnommen und zunächst elektrisch charakterisiert. Spannung und Innenwiderstand sind im Bereich der technischen Spezifikation der Zelle und unauffällig. Bezogen auf die bei 20°C und 1C bestimmte Restkapazität weisen beide Zellen einen SOH von ~ 92 % auf. Sie sind somit noch weit vom in der automobilen Anwendung üblicherweise bei 70 bis 80 % definierten Lebensende entfernt. Zur Beurteilung des Alterungsbilds im Rahmen einer *post-mortem* Analyse wurden Zellen mit gleicher Einbaulage im Batteriemodul ausgewählt, so dass die thermische Situation vergleichbar ist. Vor dem Hintergrund der in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Inhomogenitäten im Alterungsbild wird untersucht, ob bereits in diesem Stadium ortsabhängig beginnende Alterung charakterisiert werden kann. Dazu wird eine Zelle im geladenen und eine im ungeladenen Zustand geöffnet.

Die Anode der geladenen Zelle zeigt über die gesamte Wickellänge die für das Vorliegen der vollständig interkalierten Phase LiC_6 typische goldene Färbung, wie im oberen Teil von Abb. 78 zu erkennen ist. Der dunkelgraue Randbereich nahe den Ableiterfahnen entspricht der von der Kathode unbedeckten Elektrodenfläche und nimmt somit nicht an der Reaktion teil. Im mittleren, ableiterfernen Bereich ist dagegen auffällig, dass die komplette Elektrode ein Punktmuster von periodisch auftretenden dunkelgrauen Stellen mit je 1-3 mm Durchmesser aufweist. Bevorzugt treten diese auf den Wickelflächen auf, in den Radien werden sie nicht beobachtet. Die Färbung lässt auf (teil-)entladene Bereiche schließen, die demnach an der Interkalationsreaktion nicht teilnehmen. Weiter sind metallisch schimmernde Bereiche erkennbar, die auf Lithiumplattierung schließen lassen. Die Punkte werden im Folgenden als Defektstellen bezeichnet.

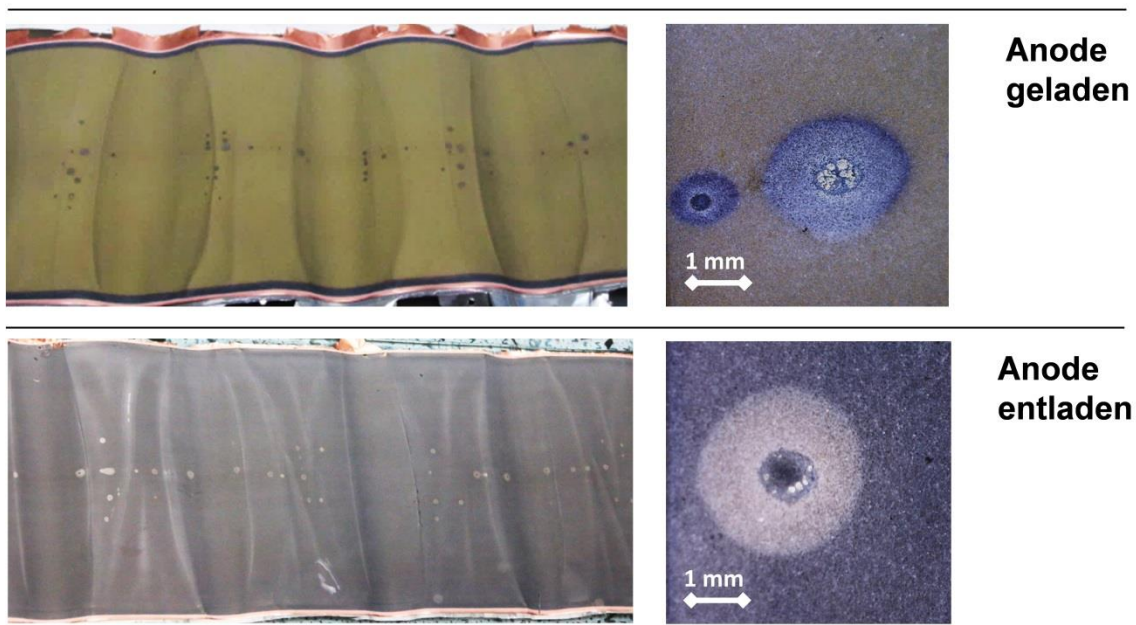


Abb. 78: Optisches Erscheinungsbild der abgewickelten Anode mit Detailaufnahme der regelmäßig auftretenden Defektstellen im geladenen (oben) und entladenen (unten) Zustand.

Ein analoges Muster zeigt sich auch auf der Anode der ungeladenen Zelle. Hier erscheinen die Punktdefekte jedoch heller als die übrige Elektrodenoberfläche und es treten metallisch glänzende Ablagerungen auf. Bei Betrachtung mittels der Mikroskopkamera wird eine in beiden Ladezuständen vergleichbare Feinstruktur der Defektstellen deutlich, wie im rechten Teil in Abb. 78 dargestellt ist. Sie gliedern sich in einen inneren Kreis, der konzentrische Lithiumablagerungen aufweist, und einen äußeren Kreis, der als Vorhof den beschriebenen Farbkontrast zur sonstigen Elektrode zeigt.

Punktförmige entladene Anodenbereiche bei gleichzeitiger Lithiumplattierung wurden bereits von Cannarella und Arnold^[135] als Folge von Porositätsdefekten im Separator beschrieben. Bevorzugte Strompfade um die Defektstelle herum führten demnach zu Lithiumplattierung, die einen kreisrunden ungeladenen Defektbereich umgrenzt.

Das optische Erscheinungsbild des Separators lässt vermuten, dass auch im vorliegenden Fall ein Zusammenhang zwischen Separatorveränderung und Defektstellen auf der Anode besteht. Er weist im Bereich der Defektstellen, wie in Abb. 79 zu sehen, eine Braunfärbung auf, die auf thermische Degradation hinweist und im Zentrum der Defekte am intensivsten ist.^[162] Die Detailanalyse von Separatorquerschnitten im Elektronenmikroskop belegt signifikante strukturelle Veränderungen der Separatormembran an den Defektstellen. Im rechten (grün umrandeten) Teil der Abbildung ist die typische dreilagige Struktur des PP/PE/PP-Separators zu erkennen.

Alle Schichten weisen eine dreidimensionale Netzstruktur auf, wobei die innere Lage grobmaschiger ist als die äußeren. Unmittelbar im Zentrum der Defektstelle ist diese Struktur in keiner der Schichten vorhanden. Das Material ist agglomeriert und die Porosität deutlich herabgesetzt. Insbesondere in den Detailabbildungen der äußeren Lage zeigt sich, dass die Hohlräume inhomogen verteilt sind und kaum Kanäle existieren, die einen ungehemmten Elektrolyttransport gewährleisten können.

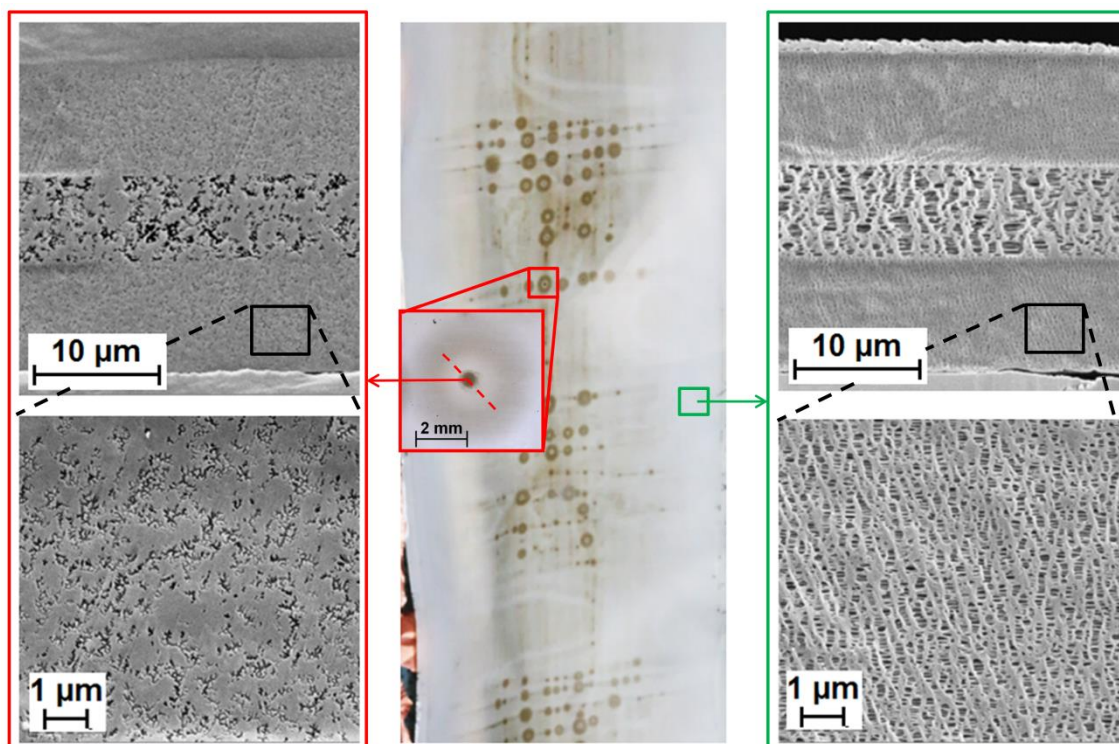


Abb. 79: Übersichtsbild des Separators mit braun verfärbten Defektstellen (Mitte) und REM-Aufnahmen von Querschnitten an den markierten Stellen innerhalb des Defekts (links) und in einem optisch unauffälligen Bereich (rechts)

Nicht abschließend zu beurteilen ist, ob diese Strukturveränderungen Folge der lokalen Lithiumplattierung oder deren Ursache sind. Die herabgesetzte Porosität stellt eine plausible Erklärung für das Muster der beobachteten Abscheidung des Lithiums dar. In der inhomogenen Porenstruktur mit nur wenig freien Transportwegen für die Ionenleitung ist mit lokal bevorzugten Strompfaden zu rechnen, die eine erhöhte Stromdichte aufweisen. So kann es zur Lithiumplattierung kommen. Andererseits wird der übrige Defektbereich in Folge der Transporthemmung weniger stark geladen. Dies würde den nur teilgeladenen Vorhof der Defektstellen erklären.

Geht man andererseits von Lithiumplattierung als initialem Phänomen aus, so kann die Separatordegradation Folge eines bereits erfolgten Mikrokurzschlusses sein. Gestützt wird diese Annahme durch elektronenmikroskopische Aufnahmen der geladenen Anode, die in Abb. 78 gezeigt sind. Die Lithiumablagerungen lassen sich als dunkel erscheinende kompakte Deckschicht deutlich vom zentralen Bereich der Defektstelle unterscheiden, der im Vergleich zum umliegenden Elektrodenbereich eine veränderte, netzartige Oberflächenstruktur aufweist. In der EDX-Mappingmessung, im Bereich (1b) von Abb. 80 gezeigt, lässt sich Kohlenstoff als Hauptkomponente der Netzstruktur nachweisen. Da die Morphologie sich deutlich von der partikelartigen oder lamellaren Struktur des Graphits unterscheidet, handelt es sich wahrscheinlich um Anhaftungen des Separators. Dies ist ein Indiz für ein lokales Aufschmelzen des Separators in Folge eines Mikrokurzschlusses. Beiden Erklärungsmustern ist gemein, dass punkartige, periodisch auftretende Stromdichtemaxima zu Lithiumablagerungen an den entsprechenden Bereichen führen.

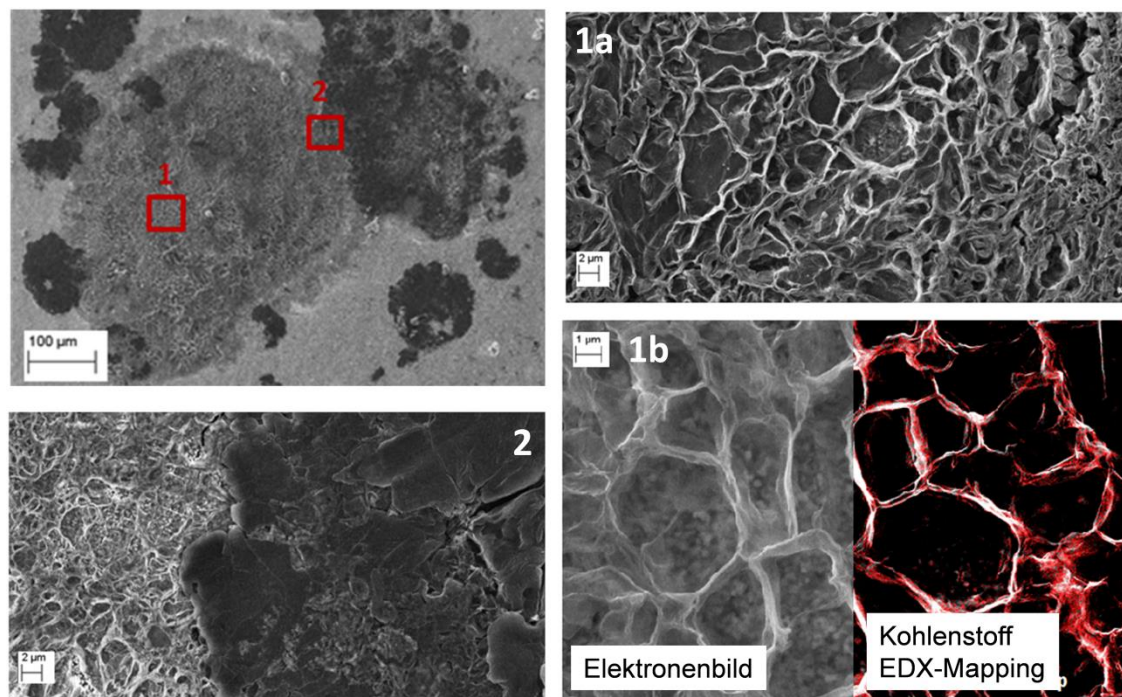


Abb. 80: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der geladenen Anode mit netzartigen Strukturen im Zentrum (1a,b) und kompakten Ablagerungen im Umfeld (2).

Eine Quantifizierung der an den Defektstellen abgeschiedenen Mengen metallischen Lithiums ist über die Schichtdicke angesichts der geringen bedeckten Flächen nicht möglich. Aufschluss über die Reversibilität der Metallabscheidung gibt jedoch der Vergleich der Anodenquerschnittsbilder im geladenen und ungeladenen Zustand.

An mehreren Stichproben konnte bestätigt werden, dass die Lithiumschichtdicken an verschiedenen Defektstellen untereinander näherungsweise identisch sind. Lediglich die mit Lithium bedeckte Fläche variiert. Unter dieser Voraussetzung ist der Vergleich der Schichtdicken an beliebigen Bereichen als Maß für die Reversibilität der Abscheidung anzusehen.

Abb. 81 zeigt die elektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahmen der metallisch glänzenden Bereiche von Defektstellen des mittleren Wickelabschnitts der geladenen (links) und ungeladenen (rechts) Anode. Es sind jeweils eine Sekundärelektronenaufnahme und ein EDX-Mapping der Kohlenstoff- K_{α} -Banden desselben Bereichs gegenübergestellt. Die Dicke der Aktivmaterialschicht beträgt in beiden Fällen $61\ \mu\text{m}$. Dies steht im Einklang mit der Vermutung eines lokal herabgesetzten Ladezustands in der geladenen Elektrode. Auf Grund der Volumenausdehnung des Graphits mit zunehmender Interkalation wäre für vollgeladenen Graphit eine Schichtdickenerhöhung gegenüber der ungeladenen Elektrode zu erwarten.^[149] Die Gesamtschichtdicken der Elektrodenfragmente unterscheiden sich ebenfalls nicht, d.h. die mit Lithiummetall assoziierten Deckschichten sind in ihrer Dicke nicht SOC-abhängig. In beiden Fällen sind $\sim 11\ \mu\text{m}$ abgeschieden. Auch die Morphologie erscheint unverändert. Dies spricht dafür, dass vollständig irreversible Lithiumplattierung vorliegt. Das in der Deckschicht der geladenen Elektrode gebundene Lithium hat entweder den elektrischen Kontakt zur Elektrode verloren, oder liegt vollständig in Form von elektrochemisch nicht mehr zugänglichen Reaktionsprodukten vor.

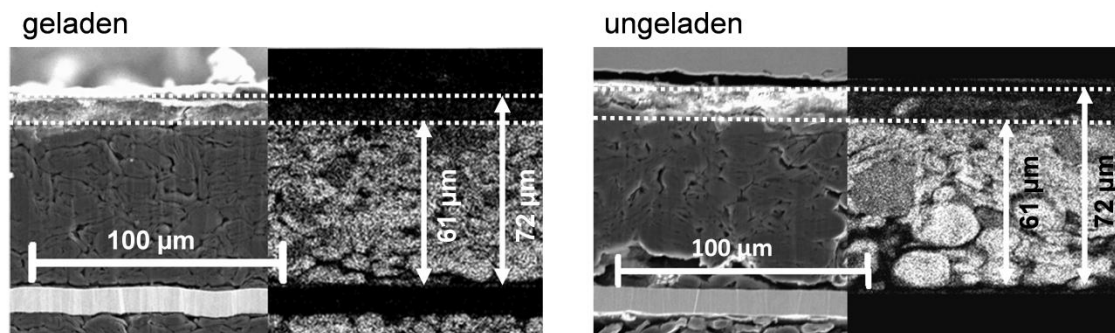


Abb. 81: Elektronenmikroskopische Aufnahmen im Vergleich mit EDX-Mappings der Kohlenstoff- K_{α} -Banden an metallisch glänzenden Bereichen beliebig ausgewählter Defektstellen im geladenen (links) und ungeladenen (rechts) Zustand.

Dieses Ergebnis erlaubt indes nur eine lokale Aussage, die nicht mit der Reversibilität der Lithiumplattierung in der Gesamtzelle zu verwechseln ist. Diese wird nicht nur durch die Schichtdicke, sondern wesentlich auch durch die bedeckte Fläche bestimmt, die mit dem Ladezustand der Gesamtzelle variiert. So weisen auf der ungeladenen Anode die Mehrzahl der Defektstellen keine sichtbaren metallischen Ablagerungen auf.

Im geladenen Zustand dagegen sind deutlich mehr und ausgedehntere Ablagerungen zu erkennen. Dies spricht für eine Abscheidung, die bezogen auf die Gesamtzelle größtenteils reversibel, an einzelnen Stellen jedoch vollständig irreversibel ist. Eine Quantifizierung des gesamten reversiblen Anteils ist aus der *post-mortem* Analyse heraus jedoch nicht möglich.

Die These des lokal herabgesetzten Ladezustands lässt sich mittels röntgenographischer Analyse der Interkalationsphasen des Graphits bestätigen und quantifizieren. Im für die (00X)-Schichtabstände des Graphits relevanten 2Θ -Winkelbereich werden drei deutlich unterscheidbare Domänen festgestellt, die in Abb. 82 anhand exemplarischer Messungen und deren Anpassung mit Pearson VII Profilen dargestellt sind. Im Fall der geladenen Elektrode (Abschnitte (1) und (2) in Abb. 82) werden, wie der optische Eindruck bereits nahelegt, deutliche Unterschiede in der Phasenzusammensetzung zwischen der Defektstelle und der sonstigen Elektrodenfläche beobachtet.

Bei sämtlichen Anpassungen werden zunächst vier Interkalationsstufen berücksichtigt. Auf der Defektstelle geht im Bereich der Phase LiC_6 die gemessene Intensität so weit zurück, dass der Peak nicht sicher vom Rauschen in der Basislinie zu separieren ist. Daher wird er in der Betrachtung vernachlässigt. Die übrigen Peaks weisen näherungsweise identische Halbwertsbreiten auf und die R^2 -Werte betragen $> 0,99$, was für eine valide Anpassung der Messwerte spricht. Die Fitergebnisse sind in Tab. 21 aufgelistet.

Der Hauptpeak außerhalb der Defektstellen kann der vollgeladenen Phase LiC_6 zugeordnet werden, was mit der beobachteten Goldfärbung konsistent ist. Gleichzeitig trägt aber der zur Phase LiC_{12} zugeordnete Peak annähernd genauso stark zur Gesamtintensität bei. Fasst man alle verdünnten Phasen (Li_{12}C bis Li_{36}C) zusammen, so machen sie ca. 60% des Aktivmaterials aus. Dies zeigt, dass trotz des hohen SOHs der Zelle von 90% ein großer Anteil des geladenen Aktivmaterials in teilgeladenen Phasen vorliegt. Im Mittel ergibt sich die Stöchiometrie $\text{Li}_{0,112}\text{C}$.

Auf der Defektstelle trägt mit einem Anteil von 73 % größtenteils der zur Phase LiC_{12} zugeordnete Peak zur Intensität bei. Gegenüber der sonstigen Elektrodenfläche wächst die Intensität dieser Phase um $\sim 85\%$, während die Phasen LiC_{27} und LiC_{36} um je $\sim 45\%$ zunehmen. Die lokale SOC-Abnahme findet demnach ausschließlich aus der ersten Interkalationsstufe zugunsten der zweiten Stufe statt. Es resultiert die mittlere Stöchiometrie $\text{Li}_{0,075}\text{C}$.

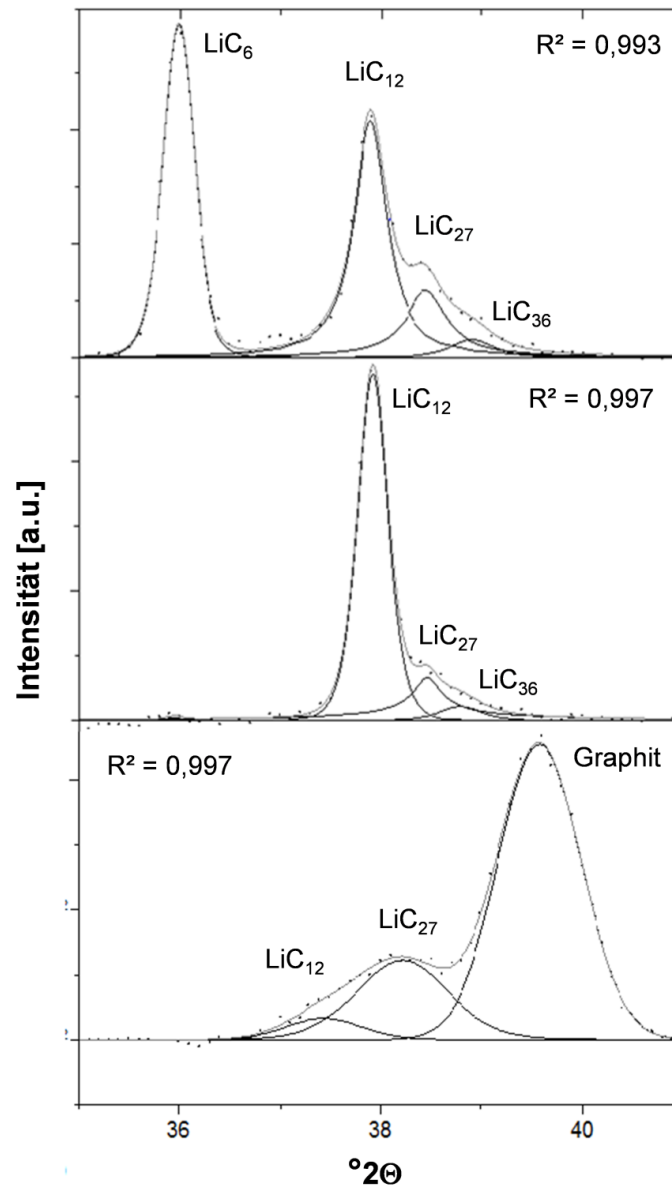


Abb. 82: Mit Pearson VII Profilen angepasste Röntgendiffraktogramme im Bereich der Graphit-Schichtabstände für die ungeladene Elektrode (unten) sowie die geladene Elektrode im Bereich einer Defektstelle (Mitte) und auf der sonstigen Oberfläche (oben).

Bei der Anode der ungeladenen Zelle ist die Kontur der Defektstellen zwar optisch deutlich erkennbar, korreliert jedoch nicht mit einer Änderung im Röntgendiffraktogramm. Die Unterschiede in den Fitergebnissen innerhalb und außerhalb der Defektstellen liegen innerhalb der statistischen Schwankungen über die Gesamtelektrode. Daher ist in Abb. 82 lediglich ein exemplarisches Diffraktogramm dargestellt.

Die erhöhte Halbwertsbreite und der sichtbar höhere Gaussanteil in der Peakform im Vergleich zur geladenen Elektrode ist auf Geräteparameter zurückzuführen. Aus Gründen der Geräteverfügbarkeit musste eine Minilinse anstatt der zuvor eingesetzten Halbminilinse verwendet werden.

Das Diffraktogramm der ungeladenen Anode zeigt als Hauptpeak, wie für ungeladenes Aktivmaterial zu erwarten, den (002)-Reflex reinen Graphits. Mit $\text{Li}_{0,014}\text{C}$ unterscheidet sich die mittlere Stöchiometrie nicht signifikant von ungealterten ungeladenen Anoden. Dies deutet darauf hin, dass Alterung durch Aktivmasseverlust und Innenwiderstandserhöhung eine untergeordnete Rolle spielt. Es bleibt im entladenen Zustand kein irreversibel interkaliertes Lithium zurück. Der Lithiumanteil beträgt etwa ein Fünftel des auf der geladenen Defektstelle ermittelten. Dieser Vergleich zeigt, dass die Defektstelle in der geladenen Elektrode nicht vollkommen ungeladen, sondern vielmehr teilgeladen ist. Das Aktivmaterial im Defektbereich nimmt somit weiter an der Interkalationsreaktion teil, wenn auch mit verminderter Ausnutzung.

Tab. 21: Fitergebnisse und berechnete Phasenanteile aus den in Abb. 82 dargestellten Röntgendiffraktogrammen

| | | Geladene Elektrode | | Ungeladene Elektrode | Referenz ungealtert, ungeladen |
|--------------------------------|------------------------------------|--------------------|-----------------|----------------------|--------------------------------|
| | | Defektstelle | Sonstige Fläche | | |
| d_{001} LiC_6 | Peakposition [$^{\circ}2\theta$] | / | 36,0 | / | / |
| | FWHM [$^{\circ}2\theta$] | / | 0,4 | / | / |
| | Fläche [a.u.] | / | 59,9 | / | / |
| | Phasenanteil [%] | 0 | 41 | 0 | 0 |
| d_{002} LiC_{12} | Peakposition [$^{\circ}2\theta$] | 37,9 | 37,9 | 37,5 | 37,9 |
| | FWHM [$^{\circ}2\theta$] | 0,4 | 0,4 | 0,9 | 1,1 |
| | Phasenanteil [%] | 73 | 40 | 5 | 12 |
| d_{003} LiC_{27} | Peakposition [$^{\circ}2\theta$] | 38,5 | 38,5 | 38,2 | 38,6 |
| | FWHM [$^{\circ}2\theta$] | 0,4 | 0,5 | 1,1 | 0,6 |
| | Phasenanteil [%] | 22 | 15 | 22 | 6 |
| d_{004} LiC_{36} | Peakposition [$^{\circ}2\theta$] | 38,8 | 38,9 | / | / |
| | FWHM [$^{\circ}2\theta$] | 0,5 | 0,5 | / | / |
| | Phasenanteil [%] | 4,6 | 3,2 | 0 | 0 |
| Graphit | Peakposition [$^{\circ}2\theta$] | / | / | 39,6 | 40,1 |
| | FWHM [$^{\circ}2\theta$] | / | / | 0,96 | 1,2 |
| | Phasenanteil [%] | 0 | 0 | 73 | 82 |
| res. mittlere Stöchiometrie | | 0,075 | 0,11 | 0,014 | 0,012 |

Wird das Fitverfahren auf eine orts aufgelöste Mapping-Messung angewendet und aus den Phasenanteilen jeweils die Lithiumstöchiometrie berechnet, so entstehen die in Abb. 83 gezeigten SOC-Mappings der Defektstellen. Im oberen Teil der Abbildung ist ein Bereich der geladenen Elektrode abgebildet, der mit einer Falschfarbendarstellung des Lithiumanteils im Graphit überlagert ist. Dadurch wird deutlich, dass die röntgenographisch beobachtete SOC-Abnahme sich an den Konturen der kreisrunden Defektstelle orientiert. Mit identischer relativer Skalierung ist im unteren Teil ein Defektbereich der ungeladenen Elektrode gezeigt. Im von der Messung abgedeckten Bereich sind zwei Defektstellen enthalten, die man an den hell erscheinenden metallischen Lithiumablagerungen erkennt. In der Falschfarbengrafik sind keine den Konturen der Defekte folgenden Unterschiede, sondern vielmehr ein statistisches Rauschen zu erkennen. Dies belegt die zuvor angenommene homogene Ladezustandsverteilung der ungeladenen Elektrode.

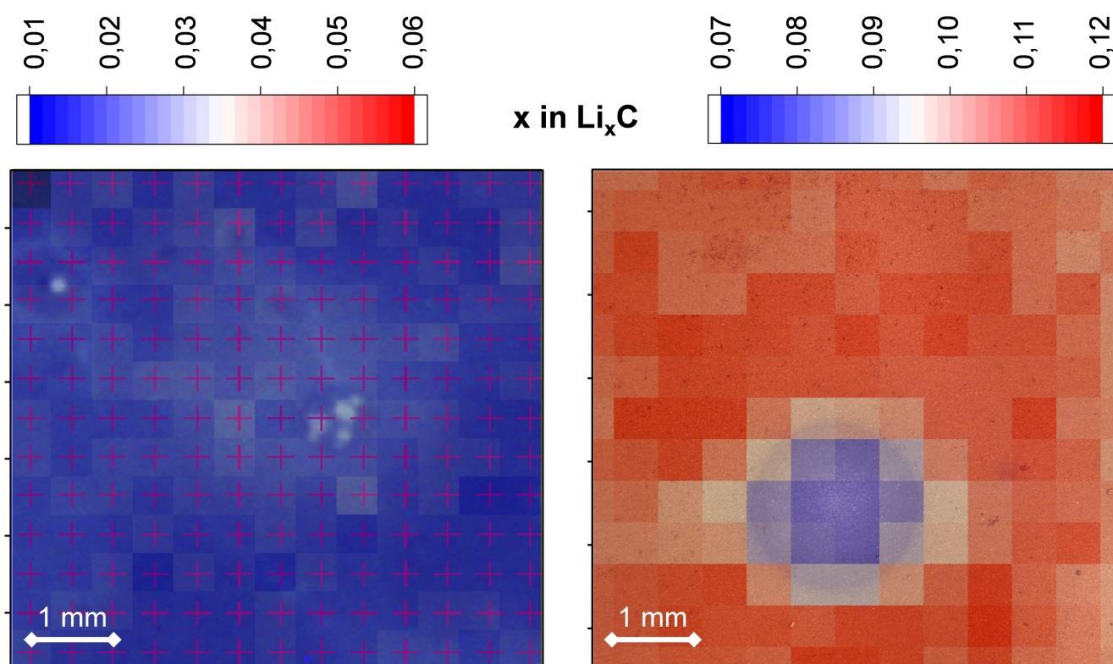


Abb. 83: Mappings der röntgenographisch bestimmten Lithiumstöchiometrie im Bereich von Defektstellen auf der ungeladenen (links) und geladenen (rechts) Elektrode. Die Skalierung gibt die Anzahl der Lithiumatome pro Kohlenstoffatom an.

4.5.3 Schlussfolgerungen

Zusammenfassend tritt bei den Defektstellen Lithiumplattierung lokal in Verbindung mit einem abgesenkten Ladezustand auf, während irreversible Interkalation keine signifikante Rolle spielt. Damit scheidet gemäß Tab. 20 eine lokale Anodenunterdimensionierung, etwa in Folge von Schwankungen der Elektrodenbeladung im Herstellprozess, als Ursache des Effekts aus.

Temperaturinhomogenitäten in Folge einer Differenz von der Außen- zur Zellinnentemperatur scheidet als Ursache ebenso aus, da die Abscheidung nicht bevorzugt in Ableiternähe auftritt. Die Radienbereiche des Elektrodenwickels zeigen keinerlei Auffälligkeiten. Die Periodizität der Defektstellen entlang der Wickelrichtung weist dennoch auf mechanische Effekte als Ursache hin.

Mechanische Inhomogenitäten in der Anode oder im Separator können über die Zyklisierung Stromdichteinhomogenitäten induzieren und so zu selbstverstärkender Alterung führen. Als möglicher Ausgangspunkt derartiger Effekte kommen Schwankungen in der Verdichtung von Anode oder Separator während des Herstellprozesses in Frage. Im Lieferzustand konnten solche Effekte jedoch im Rahmen der Arbeit nicht nachgewiesen werden.

Eine direkte Korrelation des im Fahrzeugtest aufgetretenen Alterungsbilds mit einem der drei unter Laborbedingungen erzeugten ist nicht möglich. Gleichzeitig weisen die Ergebnisse darauf hin, dass Alterung ausgehend von Materialdefekten, wie sie in der Literatur von Cannarella et al. beschrieben wird, relevant für das Alterungsverhalten von Graphitanoden im realen Fahrzeugeinsatz ist.^[135]

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Ziele dieser Arbeit waren die Charakterisierung von Alterungsbildern graphitbasierter Anoden, die im Zusammenhang mit Lithiumplattierung stehen, sowie deren Rückführung auf Alterungsursachen. Hierzu sollte ein angepasstes und für die praktische Schadensanalytik im Industrieumfeld geeignetes Analysemethodenspektrum entwickelt werden. Die Alterungsbilder wurden sowohl in definierten Zyklentests, als auch in der Fahrzeuganwendung erzeugt. Grob einordnen lassen sich diese Tests in drei Kategorien:

- 1) Alterung durch definierte Betriebsbedingungen
- 2) Alterung durch Variation herstellungsbedingter Zelleigenschaften
- 3) Alterung durch komplexe Betriebsbedingungen

Dabei ist mit Kategorie (2) speziell der Einfluss unterschiedlicher Zellbalancierung gemeint.

Sämtliche getesteten Zellen wurden einer *post-mortem* Analyse unterzogen, die vollständig unter Luftabschluss ablief. So konnten Zellen jeder Alterungshistorie sowohl im ungeladenen, als auch im geladenen Zustand untersucht werden. Diese Möglichkeit stellt eine bedeutende Erweiterung der herkömmlichen in der Literatur beschriebenen Analysemethodik dar. Zum einen konnten Lithiumablagerungen auf der Anode bzgl. ihrer Reversibilität und morphologischen Beschaffenheit charakterisiert werden. Zum anderen konnten die im Graphit lokal interkalierten Lithiummengen für eine semiquantitative Charakterisierung von nutzbarem und immobilisiertem Lithium herangezogen werden. Für beide Analyseziele wurden Methoden entwickelt und validiert.

Lithiummetallschichten wurden mit Hilfe einer kombinierten Methode aus Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenanalyse charakterisiert. Im Vergleich von Sekundärelektronenbildern mit EDX-Mappingmessungen wurden Lithiumschichtdicken auf geladenen und ungeladenen Anoden vermessen und so die Reversibilität der Abscheidung abgeschätzt. Zudem wurde die Morphologie des abgeschiedenen Lithiums charakterisiert. Da das Sekundärelektronenbild keinen Elementkontrast liefert und Lithium wegen seiner niedrigen Ordnungszahl mittels EDX nicht detektiert werden kann, war eine Unterscheidung zwischen Lithium und SEI-artigen Reaktionsprodukten in den beobachteten Deckschichten nicht möglich. Folgeuntersuchungen zur weiteren Charakterisierung der Elementzusammensetzung in den Deckschichten werden daher angeregt. Als Methoden kämen dafür etwa die Röntgenemissionsspektroskopie mit weicher Röntgenstrahlung oder eine Tiefenprofilierung mittels Glimmentladungsspektroskopie in Frage.^{[163][164]}

Für die Quantifizierung des interkalierten Lithiums wurde eine Methode der röntgenographischen Ladezustandsbestimmung entwickelt. Auf Grundlage einer Phasenanalyse der verschiedenen Interkalationsstufen wurde ein Fitverfahren zur Bestimmung der lokalen Lithiumbeladung aufgesetzt und optimiert. Das Verfahren erlaubt die ortsabhängige Darstellung der Lithiumbeladung auf der Elektrode („SOC-Mapping“). Im Vergleich zwischen geladenen und ungeladenen Anoden ist so auch eine Abschätzung lokaler Alterung durch Verlust nutzbaren Lithiums möglich.

Die mit diesen Methoden erzielten Erkenntnisse sind im Folgenden zusammengefasst:

1) Alterung durch definierte Betriebsbedingungen

Großformatige prismatische Zellen, wie sie für die automobiler Anwendung typisch sind, zeigen bei niedrigen Temperaturen und hohen Strömen ein sehr inhomogenes Alterungsbild. Die Anode lässt sich einteilen in Bereiche hoher Aktivmasseausnutzung und geringer Alterung einerseits und Bereiche mit einer in Folge von Verlust nutzbaren Lithiums geringen Aktivmasseausnutzung andererseits. Grund für diesen Lithiumverlust ist primär Lithiumplattierung, die in lokal begrenzten Deckschichten aus Lithiummetall und seinen Reaktionsprodukten resultiert. Pulsladung mit sehr hohen Strömen führt dabei bei vergleichbarem Ladungsumsatz zu einer massiveren Lithiumabscheidung, die allerdings größere reversible Anteile aufweist. In allen Fällen wird das Lithium bevorzugt an der Anodenoberfläche nahe dem Separator im Wesentlichen in oberflächlich kompakten Deckschichten abgeschieden. Dendritische Strukturen werden lediglich im Querschnitt sichtbar.

Das Muster der inhomogenen Alterungseffekte hängt vom Zelldesign ab. Der in Kapitel 4.2 untersuchte Zelltyp weist eine verstärkte Alterung im Randbereich des Elektrodenwickels nahe der Stromableiter auf, wie es der erwarteten Temperaturverteilung in der Zelle entspricht. In Kapitel 4.4 dagegen wurde Lithiumplattierung lediglich in den Wickelradien beobachtet. Dies wird mit einem erhöhten Anpressdruck der Elektroden und des Separators durch das Verpressen des Wickels im Zellgehäuse erklärt.

Für einen beschleunigten Alterungstest, der spezifisch auf Alterung durch Lithiumplattierung ausgelegt ist, wird eine Zyklisierung bei einem Strom von 2C und einer Temperatur von -10°C als geeignet bewertet.

2) Alterung durch Variation herstellungsbedingter Zelleigenschaften

Zellen mit unterdimensionierten Anoden zeigen nach der Formierung eine massive kalendarische Alterung, da das zunächst reversibel abgeschiedene Lithiummetall mit dem Elektrolyten abreagiert. Bei der Zyklisierung sinkt das im Zuge der Interkalation genutzte SOC-Fenster des Graphits mit wachsender Unterdimensionierung, da verstärkt irreversible Interkalation in Folge von Aktivmasseverlust auftritt. Im geladenen Zustand dagegen steigt die Lithiumbeladung der Anode mit wachsender Unterdimensionierung. Dies kann zur Unterscheidung der Alterungsursachen herangezogen werden: Während bei niedrigen Temperaturen oder hohen Strömen die Lithiumplattierung als Konkurrenzreaktion zur Interkalation abläuft und demnach unter der Lithiumschicht kein LiC_6 vorliegt, findet die Lithiumplattierung auf unterdimensionierten Anoden auf einer bereits vollgeladenen Anode statt. Dies kann in der angewandten Schadensanalytik dazu dienen, herstellungsbedingte beschleunigte Alterung von Alterung durch Betriebsbedingungen zu unterscheiden.

3) Alterung durch komplexe Betriebsbedingungen

Im Fahrzeugtest mit erhöhter Schnellladebelastung tritt in einem regelmäßigen Muster punktförmige Lithiumplattierung in Verbindung mit einem abgesenkten lokalen Ladezustand im Graphit auf der ansonsten noch kaum gealterten Anode auf.

Dieses Phänomen kann keinem der zuvor diskutierten Alterungsbilder zugeordnet werden. Es wird mit Materialinhomogenitäten erklärt, die lokal zu begünstigten Strompfaden führen.

Insgesamt war es durch die in dieser Arbeit angewandte orts aufgelöste Analysemethodik möglich, inhomogene Alterungseffekte an den Anoden anwendungstypischer Batteriezellen semiquantitativ zu charakterisieren. Insbesondere die röntgenographische Methodik ermöglicht es, Ausprägung und Verteilung von Lithiumverlusten innerhalb eines Elektrodenwickels und zwischen verschiedenen Alterungsbildern zu vergleichen. Damit bietet sie eine Grundlage für weitere Untersuchungen mit einem erweiterten Spektrum von Alterungsbedingungen und –mechanismen.

In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Anode. Veränderungen der reversibel interkalierten Lithiummenge wurden unter der Annahme, dass die gewählten Alterungsbedingungen im Wesentlichen die Anode belasten, mit einem anodischen Verlust nutzbaren Lithiums korreliert. Für eine vollständige quantitative Charakterisierung der alterungsbedingten Verluste nutzbaren Lithiums indes muss auch die Kathode betrachtet werden.

Auch auf der Seite der Kathode existieren Ansätze für eine röntgenographische Alterungsanalyse. So haben Gasteiger et al. eine röntgenographische Methode vorgeschlagen, mit der Lithiumverluste in NMC-basierten Kathoden quantifiziert werden können.^[104] In einer Kombination aus röntgenographischer Methoden in Verbindung mit Ortsauflösung durch Mappingmessungen wird ein vielversprechender Ansatz für die *post-mortem* Analytik gesehen.

Die röntgenographische Ladezustandscharakterisierung kann eine Ergänzung zu nicht-zerstörenden Methoden bei der Bestimmung von Alterungsmechanismen bieten. Während elektrochemische *in-situ* Methoden wie die differentielle Spannungsanalyse lediglich eine Aussage erlauben, ob Kapazitätsverluste durch Verluste nutzbaren Lithiums, ansteigenden Innenwiderstand oder Aktivmasseverlust vorliegen, kann in der *post-mortem* Analyse die ortsabhängige Lithiumverteilung ermittelt werden. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit gezeigt haben, bietet dies einen bedeutenden Mehrwert bei der Beurteilung von Alterungsursachen. Da die Verteilung des interkalierten Lithiums mit der Verteilung von metallisch abgeschiedenem Lithium korreliert, gilt dies insbesondere für die Alterung durch Lithiumplattierung. Inwiefern sich die Lithiumverteilung auf der Anode generell als „Fingerprint-Methode“ zur Unterscheidung von Alterungsmechanismen eignet, gilt es in weiteren Untersuchungen an Zellen mit unterschiedlichen Alterungshistorien zu beurteilen. Darüber hinaus lässt ihr quantitativer Charakter die Methodik potentiell geeignet erscheinen für die Parametrierung und Validierung orts aufgelöster Batteriemodelle.

Gleichzeitig legen die Ergebnisse dieser Arbeit nahe, dass neben den Betriebsbedingungen auch das Zelldesign einen entscheidenden Einfluss auf das Alterungsverhalten der Anode und damit auch der Gesamtzelle hat. Gleichartige Alterungsbedingungen haben auf verschiedene Zelltypen sehr unterschiedliche Effekte. Insbesondere die Entstehung von Inhomogenitäten im Herstellungsprozess und deren Auswirkungen über die Lebensdauer der Zelle sollten im Hinblick auf eine anwendungsnahe Alterungsanalytik von Batteriezellen berücksichtigt werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W.-D. Hoppe, K. Schmitz, *Automotive Megatrends* **2015**, 57–59.
- [2] K. E. Aifantis, S. A. Hackney in *High Energy Density Lithium Batteries*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**.
- [3] H. Fink, J. Fetzer (Eds.) *2. Generation Li-Ionen-Batteriesysteme – Technikrends und KPIs*, **2015**.
- [4] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 405–416.
- [5] T. G. Zavalis, M. Klett, M. H. Kjell, M. Behm, R. W. Lindström, G. Lindbergh, *Electrochimica Acta* **2013**, *110*, 335–348.
- [6] M. Kassem, C. Delacourt, *J. Power Sources* **2013**, *235*, 159–171.
- [7] W. T. Becker, R. J. Shipley (Eds.) *ASM Handbook, Vol. 11, Ohio*, **2002**.
- [8] J. Koryta, J. Dvořák, V. Boháčková, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Springer-Verlag, Wien, New York, **1975**.
- [9] R. V. Kumar, T. Sarakonsri in *High Energy Density Lithium Batteries*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**.
- [10] K. Pinkwart, J. Tübke in *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**.
- [11] T. B. Reddy, D. Linden in *Linden's Handbook of Batteries, Fourth Edition*, McGraw Hill Professional, Access Engineering, **1984**.
- [12] K. E. Aifantis, S. A. Hackney, R. V. Kumar, *High energy density lithium batteries. Materials, engineering, applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [13] D. Linden in *Linden's Handbook of Batteries, Fourth Edition*, McGraw Hill Professional, Access Engineering, **1984**.
- [14] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783–789.
- [15] K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4418.
- [16] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2007**, *164*, 351–364.
- [17] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, X. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3857–3886.
- [18] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, McGraw-Hill, New York, **2002**.
- [19] J. S. Lee, J. H. Hong, J. H. Kim, B. K. RYU, US8815433 B2, **2014**.
- [20] J. K. Kim, A. Saito, Y. K. Kim, US7442465 B2, **2008**.
- [21] Y. Yun, S. Ryu, J. Lee, S. R. Kim, B. Choi, H. M. Lee, US8870978 B2, **2014**.
- [22] H. Uh, S. Lee, US8202648 B2, **2012**.
- [23] S. R. Kim, J. H. Kim, US6630270 B1, **2003**.
- [24] Y. Yamauchi, T. Yamanaka, US20050106453 A1, **2005**.
- [25] B. Yebka, P. J. Jakes, T. L. Wong, US20140203784 A1, **2014**.
- [26] DIN EN 62660-1, *Lithium-Ionen-Sekundärzellen für den Antrieb von Elektrostraßenfahrzeugen - Teil 1: Prüfung des Leistungsverhaltens*, **2012**.
- [27] A. Hérol, *Bulletin de la societe Chimique* **1955**, 999.
- [28] D. Guerard, A. Herold, *Carbon* **1975**, *13*, 337–345.
- [29] S. Megahed, B. Scrosati, *J. Power Sources* **1994**, *51*, 79–104.
- [30] T. Nagaura, K. Tozawa, *Progress in Batteries and Solar Cells* **1990**, *9*, 209–217.
- [31] J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue, *Science* **1995**, *270*, 590–593.
- [32] R. Fong, U. von Sacken, Dahn, J. R., *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 2009–2013.
- [33] D. Billaud, F.X. Henry, P. Willmann, *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28*, 477–483.

- [34] P. Novák, D. Goers, M. E. Spahr in *Advanced materials and technologies* (Eds.: F. Béguin, E. Frackowiak), CRC; Taylor & Francis [distributor], Boca Raton, Fla., London, **2009**.
- [35] P. B. Balbuena, Y. Wang (Eds.) *Lithium-Ion Batteries: Solid–Electrolyte Interphase*, Imperial College Press, London, **2004**.
- [36] P. Arora, R. E. White, M. Doyle, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3647–3667.
- [37] F. Béguin, E. Frackowiak (Eds.) *Advanced materials and technologies*, CRC; Taylor & Francis [distributor], Boca Raton, Fla., London, **2009**.
- [38] D. Aurbach, H. Teller, M. Koltypin, E. Levi, *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 2–7.
- [39] E. Markevich, M. D. Levi, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A778.
- [40] F. Béguin, F. Chevallier, C. Vix-Guterl, S. Saadallah, V. Bertagna, J. Rouzaud, E. Frackowiak, *Carbon* **2005**, *43*, 2160–2167.
- [41] S. Woo, US20060134512 A1, **2006**.
- [42] Z.X. Shu, R.S. McMillan, J.J. Murray, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 922–927.
- [43] H. Buqa, D. Goers, M. Holzapfel, M. E. Spahr, P. Novák, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A474.
- [44] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1196.
- [45] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes. Properties, processing, and applications*, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., **1993**.
- [46] D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 1475–1489.
- [47] H. Shi, J. Barker, M. Saïdi, R. Koksang, L. Morris, *J. Power Sources* **1997**, *68*, 291–295.
- [48] M. S. Whittingham, M. B. Dines, *Surv. Progr. Chem.* **1980**, *9*, 55.
- [49] R. Juza, V. Wehle, *Naturwissenschaften* **1965**, *52*, 560.
- [50] H. Momose, H. Honbo, S. Takeuchi, K. Nishimura, T. Horiba, Y. Muranaka, Y. Kozono, H. Miyadera, *Proceedings of the Eighth International Meeting on Lithium Batteries* **1997**, *68*, 208–211.
- [51] T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 2490.
- [52] J.R. Dahn, R. Fong, M.J. Spoon, *Phys. Rev., B Condens. Matter* **1990**, *42*, 6424–6432.
- [53] J.R. Dahn, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 9170–9177.
- [54] P. Kurzweil in *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing* (Ed.: Garche, Patrick T. Moseley/Jürgen), Elsevier, Amsterdam, **2015**.
- [55] K. G. Gallagher, D. W. Dees, A. N. Jansen, D. P. Abraham, S.-H. Kang, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A2029.
- [56] M. K. Song, S. D. Hong, K. T. No, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1159.
- [57] M. S. Dresselhaus (Ed.) *NATO ASI series. Series B, Physics, Vol. 148*.
- [58] J. Rossat-Mignod, D. Fruchart, M.J. Moran, J.W. Milliken, J.E. Fischer, *Synthetic Metals* **1980**, *2*, 143–148.
- [59] J. Shim, K. A. Striebel, *Lawrence Berkeley National Laboratory* **2003**.
- [60] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Langmuir* **2009**, *25*, 12766–12770.
- [61] B. Markovsky, M. D. Levi, D. Aurbach, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2287–2304.
- [62] K. Persson, V. Sethuraman, L. Hardwick, Y. Hinuma, Y. Meng, A. van der Ven, G. Ceder, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1176–1180.
- [63] M. Park, X. Zhang, Chung. M., G. Less, A. Sastry, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7904–7929.
- [64] A. Funabiki, M. Inaba, Z. Ogumi, S. Yuasa, J. Otsuji, A. Tasaka, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 172–178.

- [65] Y. NuLi, J. Yang, Z. Jiang, *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 882–886.
- [66] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapticque, S. Raël, *J. Power Sources* **2014**, *245*, 208–216.
- [67] B. Ratnakumar, M. Smart, *ECS Trans.* **2010**, *25*, 241–252.
- [68] A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, K. Nikolowski, T. Pirling, H. Ehrenberg, *Journal of Power Sources* **2012**, *203*, 126–129.
- [69] V. Zinth, C von Lüders, M. Hofmann, J. Hattendorff, I. Buchberger, S. Erhard, J. Rebelo-Kornmeier, A. Jossen, R. Gilles, *Journal of Power Sources* **2014**, *271*, 152–159.
- [70] W. Lu, C. M. López, N. Liu, J. T. Vaughey, A. Jansen, D. W. Dees, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A566.
- [71] M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A379.
- [72] M. Tang, P. Albertus, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A390.
- [73] P. Arora, M. Doyle, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3543–3553.
- [74] F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudouin, J. M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. de Beer, P. Notten, *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 918–921.
- [75] F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudoin, J. M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. de Beer, P. Notten, *J. Power Sources* **1998**, *76*, 19–29.
- [76] M. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, J.-M. Tarascon, *Electrochem. Solid State Lett.* **2002**, *5*, A286.
- [77] B.K. Purushothaman, U. Landau, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A533.
- [78] H. J. Chang, A. J. Ilott, N. M. Trease, M. Mohammadi, A. Jerschow, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15209–15216.
- [79] H. Yang, E.O. Fey, B.D. Trimm, N. Dimitrov, M.S. Whittingham, *J. Power Sources* **2014**, *272*, 900–908.
- [80] D.P. Wilkinson, H. Blom, K. Brandt, D. Wainwright, *J. Power Sources* **1991**, *36*, 517–527.
- [81] T. Hirai, I. Yoshimatsu, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 611–614.
- [82] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, B. Yrieix, J.-M. Tarascon, *Electrochem. Comm.* **2006**, *8*, 1639–1649.
- [83] M. Wakihara, O. Yamamoto, *Lithium ion batteries. Fundamentals and performance*, Kodansha; Wiley-VCH, Tokyo, Weinheim, New York, **1998**.
- [84] J. Yamaki, S. Tobishima, K. Hayashi, K. Saito, Y. Nemoto, M. Arakawa, *J. Power Sources* **1998**, *74*, 219–227.
- [85] I. Yoshimatsu, T. Hirai, J.-I. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2422–2427.
- [86] G. K. Prasad, C. D. Rahn, *J. Power Sources* **2013**, *232*, 79–85.
- [87] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *J. Power Sources* **2005**, *147*, 269–281.
- [88] B. Stiaszny, J.C. Ziegler, E.E. Krauß, M. Zhang, J.P. Schmidt, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* **2014**, *258*, 61–75.
- [89] M. Kassem, J. Bernard, R. Revelb, S. Pélissier, F. Duclaud, C. Delacourta, *J. Power Sources* **2012**, *208*, 296–305.
- [90] S. Käbitz, J. B. Gerschler, M. Ecker, Y. Yurdagel, *J. Power Sources* **2013**, *239*, 572–583.
- [91] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, R. J. Staniewicz, *Proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries* **2001**, 97–98, 13–21.

- [92] B. Markovskya, A. Rodkina, Y. Cohena, O. Palchika, E. Levia, D. Aurbacha, H.-J. Kim, M. Schmidt, *J. Power Sources* **2003**, 119-121, 504–510.
- [93] L. Bodenes, R. Naturel, H. Martinez, R. Dedryvère, M. Menetrier, L. Croguennec, J.-P. Pèrès, C. Tessier, F. Fischer, *J. Power Sources* **2013**, 236, 265–275.
- [94] J. Li, E. Murphy, J. Winnick, P. Kohl, *J. Power Sources* **2001**, 102, 294–301.
- [95] D. Liu, Y. Wang, Y. Xie, L. He, J. Chen, K. Wu, R. Xu, Y. Gao, *J. Power Sources* **2013**, 232, 29–33.
- [96] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, *J. Power Sources* **2004**, 127, 58–64.
- [97] M. Ecker, N. Nieto, S. Käbitz, J. Schmalstieg, H. Blanke, A. Warnecke, D. U. Sauer, *J. Power Sources* **2014**, 248, 839–851.
- [98] V. Sethuraman, L. Hardwick, V. Srinivasan, KostECKI, R., *J. Power Sources* **2010**, 195, 3655–3660.
- [99] V. A. Agubra, J. W. Fergus, R. Fu, S.-y. Choe, *Electrochim. Acta* **2014**, 149, 1–10.
- [100] M. Fleischhammer, T. Waldmann, G. Bisle, B.-I. Hogg, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Power Sources* **2015**, 274, 432–439.
- [101] M. Smart, B. Ratnakumar, L. Whitcanack, K. Chin, M. Rodriguez, S. Surampudi, *IEEE Trans. Aerosp. Electron. Syst.* **2002**, 17, 16–20.
- [102] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier, W. G. Bessler, *J. Power Sources* **2014**, 252, 305–316.
- [103] G. Amatucci, M. Tarascon, L. Klein, *Solid State Ionics* **1996**, 83, 167–173.
- [104] I. Buchberger, S. Seidlmayer, A. Pokharel, M. Piana, J. Hattendorff, P. Kudejova, R. Gilles, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, A2737.
- [105] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Power Sources* **2014**, 262, 129–135.
- [106] R. KostECKI, J. Lei, F. McLarnon, J. Shim, K. Striebel, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A669.
- [107] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, A. Schechter, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2195–2206.
- [108] G. Chung, H. Kim, S. Yu, S. Jun, J. Choi, M. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 4391–4398.
- [109] M. Dubarry, C. Truchot, B. Y. Liaw, *J. Power Sources* **2012**, 219, 204–216.
- [110] V. Agubra, J. Fergus, *Materials* **2013**, 6, 1310–1325.
- [111] M. Nie, D. Chalasani, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, B. L. Lucht, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 1257–1267.
- [112] S. Leroy, F. Blanchard, R. Dedryvère, H. Martinez, B. Carré, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Surf. Interface Anal.* **2005**, 37, 773–781.
- [113] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 6332–6341.
- [114] M. Safari, C. Delacourt, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A1123.
- [115] R. Wreland Lindström, M. Klett, P. Svens, G. Lindbergh, C. Tengstedt, J. Swiatowska, A. Seyeux, *Meeting Abstracts* **2015**, MA2015-03, 547.
- [116] K. Araki, N. Sato, *J. Power Sources* **2003**, 124, 124–132.
- [117] Victor A. Agubra, Jeffrey W. Fergus, Rujian Fu, Song-Yul Choe, *J. Power Sources* **2014**, 270, 213–220.
- [118] A. Kominato, E. Yasukawa, N. Sato, T. Ijuuin, H. Asahina, S. Mori, *J. Power Sources* **1997**, 68, 471–475.
- [119] M. Dubarry, C. Truchot, B. Y. Liaw, K. Gering, S. Sazhin, D. Jamison, C. Michelbacher, *J. Power Sources* **2011**, 196, 10336–10343.

- [120] A. Friesen, C. Schultz, G. Brunklaus, U. Rodehorst, A. Wilken, J. Haetge, M. Winter, F. Schappacher, *ECS Transactions* **2015**, *69*, 89–99.
- [121] E. Markervich, G. Salitra, M.D. Levi, D. Aurbach, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 146–150.
- [122] L. Hardwick, M. Marcinek, L. Beer, J. Kerr, R. Kostecky, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *115*, A442-A447.
- [123] M. Winter, P. Novák, A. Monnier, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 428–436.
- [124] C. Wang, A. J. Appleby, F. E. Little, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *519*, 9–17.
- [125] K. Kumaresan, Q. Guo, P. Ramadass, R. E. White, *J. Power Sources* **2006**, *158*, 679–688.
- [126] C. Veth, D. Dragicevic, C. Merten, *J. Power Sources* **2014**, *267*, 760–769.
- [127] C. Forgez, D. Vinh Do, G. Friedrich, M. Morcrette, C. Delacourt, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2961–2968.
- [128] S. Al Hallaj, H. Maleki, J. S. Hong, J. R. Selman, *J. Power Sources* **1999**, *83*, 1–8.
- [129] Y. Inui, Y. Kobayashi, Y. Watanabe, Y. Watase, Y. Kitamura, *Energ. Convers. Manage.* **2007**, *48*, 2103–2109.
- [130] M. Petzl, M. A. Danzer, *J. Power Sources* **2014**, *254*, 80–87.
- [131] K. Smith, C.-Y. Wang, *J. Power Sources* **2006**, *160*, 662–673.
- [132] A. Senyshyn, Mühlbauer, M. J., O. Dolotko, M. Hofmann, H. Ehrenberg, *arXiv pre-print arXiv:1503.07655* **2015**.
- [133] G. Zhang, C. E. Shaffer, C.-Y. Wang, C. D. Rahn, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A2299.
- [134] N. Zhang, H. Tang, *J. Power Sources* **2012**, *218*, 52–55.
- [135] J. Cannarella, C. B. Arnold, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1365.
- [136] Christina Peabody, Craig B. Arnold, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 8147–8153.
- [137] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, B. Yann Liaw, *Electrochem. Solid State Lett.* **2006**, *9*, A454.
- [138] S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources* **2008**, *175*, 540–546.
- [139] P. Novák, D. Goers, L. Hardwick, M. Holzapfel, W. Scheifele, J. Ufheil, A. Würsig, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 15–20.
- [140] R. Setton, P. Bernier, S. Lefrant, *Carbon Molecules and Materials*, Taylor & Francis, London, **2002**.
- [141] Z. Jiang, M. Alamgir, K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 333–340.
- [142] D. Billaud, F. X. Henry, M. Lelaurain, P. Willmann, *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, *57*, 775–781.
- [143] Takeshi Yao, Naoshi Ozawa, Takahiro Aikawa, Sinsuke Yoshinaga, *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 199–202.
- [144] A. K. Holliday, G. Hughes, S. M. Walker (Eds.) *The Chemistry of Carbon: Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1973**.
- [145] O. Dolotko, A. Senyshyn, Mühlbauer, M. J., K. Nikolowski, F. Scheiba, H. Ehrenberg, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A2082.
- [146] L. Liang, S. h. Lee, H. S. Choi, B.-s. Seong, C.-W. Yi, K. Kim, *Meeting Abstracts* **2009**, *MA2009-02*, 549.
- [147] R. L. Sacci, L. Adamczyk, G. M. Veith, N. Dudney, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A614-A619.
- [148] R. O. Bach (Ed.) *Lithium: Current Applications in Science, Medicine and Technology*, Wiley, New York, **1985**.

- [149] Y. Qi, L. G. Hector, C. James, K. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F3010.
- [150] K. Yeow, H. Teng, M. Thelliez, E. Ta (Eds.) *3D Thermal Analysis of Li-ion Battery Cells with Various Geometries and Cooling Conditions Using Abaqus*, **2012**.
- [151] G. Zhang, L. Cao, S. Ge, C.-Y. Wang, C. E. Shaffer, C. D. Rahn, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1499-A1507.
- [152] D. Aurbach, *J. Power Sources* **2000**, *89*, 206–218.
- [153] F. La Mantia, F. Rosciano, N. Tran, P. Novák, *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 893–896.
- [154] V. A. Godbole, J.-F. Colin, P. Novák, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1005-A1010.
- [155] M. Petzl, M. Kasper, M. Danzer, *J. Power Sources* **2014**, *275*, 799–807.
- [156] J. Wang, J. Purewal, P. Liu, J. Hicks-Garner, S. Soukazian, E. Sherman, A. Sorenson, L. Vu, H. Tataria, M. W. Verbrugge, *J. Power Sources* **2014**, *269*, 937–948.
- [157] J. Cannarella, C.B. Arnold, *J. Power Sources* **2014**, *245*, 745–751.
- [158] D. Aurbach, H. Teller, M. Koltypin, E. Levi, *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 2–7.
- [159] C. Monroe, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1377.
- [160] S. Ganesan, V. Eveloy, D. Das, M. Pecht (Eds.) *Identification and Utilization of Failure Mechanisms to Enhance FMEA and FMECA*, **2.-5- 2005**.
- [161] C. Hendricks, N. Williard, S. Mathew, M. Pecht, *J. Power Sources* **2015**, *297*, 113–120.
- [162] P. Burke, *Degradation of Polyethylene by FTIR and High Temperature GPC Case Study*.
- [163] H. Takahashi, N. Handa, T. Murano, M. Terauchi, M. Koike, T. Kawachi, T. Imazono, N. Hasegawa, M. Koeda, T. Nagano et al., *A Newly Developed Grating and Soft X-ray Spectrometer for Electron Probe Microanalyser and Transmission Electron Microscope - An Acquisition of the Li K Emission Spectrum with High-energy Resolution and Detection of Light Elements -*, Tokyo, **2013**.
- [164] Y. Saito, Rahman, Md. Khalilur, *13th International Meeting on Lithium Batteries* **2007**, *174*, 877–882.

A1. ABKÜRZUNGEN

| | |
|-------------|---|
| A_i | Integrierte Peakfläche der Phase i |
| a.u. | Arbitrary Units |
| C | spez. Kapazität |
| C_N | Nennkapazität |
| c | Gitterparameter |
| $C_{+/-}$ | spez. Kapazität des positiven/negativen Aktivmaterials |
| CC | Constant Current |
| C_{ela} | Entladekapazität |
| C_{irr} | irreversibler Kapazitätsverlust |
| CMC | Carboxymethylcellulose |
| C_{ref} | Referenzkapazität entsprechend 100% SOC einer Lieferzustandszelle |
| CT | Charge Transfer |
| CV | Constant Voltage |
| $d_{(00X)}$ | Netzebenenabstand in Richtung des Gitterparameters c |
| DEC | Diethylcarbonat |
| DMC | Dimethylcarbonat |
| E | elektrochemisches Potential |
| E^0 | elektrochemisches Standardpotential |
| EC | Ethylencarbonat |
| EDX | Energy Dispersive X-Ray Analysis |
| FEM | Feldemissionselektronenmikroskop |
| FMMEA | Failure Mode, Mechanism and Effects Analysis |
| FWHM | Full Width at Half Maximum |
| H | Enthalpie |
| I | Strom |
| I_t | Referenz-Prüfstrom |
| i | Stromdichte |
| m | Masse |
| M | Molare Masse |
| $m_{+/-}$ | Masse der positive/negative Aktivmaterialien |
| NMC | Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid |
| OCV | Open Circuit Voltage (Ruhespannung) |
| PC | Propylencarbonat |
| PE | Polyethylen |
| PHEV | Plugin Hybrid Electric Vehicle |
| PP | Polypropylen |
| PVDF | Polyvinylidenfluorid |
| Q | Ladung |
| R^2 | Statistisches Bestimmtheitsmaß |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| R_i | Innenwiderstand |
| SBR | Styrene Butadiene Rubber |
| SEI | Solid Electrolyte Interphase |
| SOC | State of Charge |
| SOH | State of Health |

| | |
|------------------|--|
| U | Spannung |
| x | Stoffmengenanteil |
| XRD | X-Ray Diffraction |
| δ | Elektrodenbeschichtungsdicke |
| $\Delta x_{+/-}$ | Stöchiometriebereich der positiven/negativen Elektrode |
| E | Volumenanteil |
| η | Überspannung |
| ρ | Dichte |
| Θ | Beugungswinkel |

