

# Inhaltsverzeichnis

|   |          |
|---|----------|
| <b>Abstract</b>                                       | <b>1</b> |
| <b>Zusammenfassung</b>                                | <b>3</b> |
| <b>1 Einleitung</b>                                   | <b>5</b> |
| 1.1 Motivation . . . . .                              | 5        |
| 1.2 Aufbau der Arbeit . . . . .                       | 6        |
| <b>2 Grundlagen</b>                                   | <b>8</b> |
| 2.1 Graphit (GR) . . . . .                            | 8        |
| 2.2 Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC) . . . . . | 9        |
| 2.3 Solid Electrolyte Interface (SEI) . . . . .       | 10       |
| 2.4 Aktivierungsenergie . . . . .                     | 11       |
| 2.5 Alterungsursachen in Li-Ionen Zellen . . . . .    | 11       |
| 2.5.1 Degradation des Elektrolyten . . . . .          | 12       |
| 2.5.2 Alterungsursachen an Kathode . . . . .          | 13       |
| 2.5.3 Degradation an Graphit-Anoden . . . . .         | 16       |
| 2.5.4 Zellgeometrie . . . . .                         | 24       |
| 2.5.5 Pfadabhängigkeit . . . . .                      | 26       |
| 2.6 Semi-empirische Alterungsmodelle . . . . .        | 28       |
| 2.6.1 Kalendarische Alterung . . . . .                | 28       |
| 2.6.2 Zyklische Alterung . . . . .                    | 28       |
| 2.7 Kapazitive Effekte in Li-Ionen Zellen . . . . .   | 29       |
| 2.7.1 Doppelschichtkapazität . . . . .                | 30       |
| 2.7.2 Adsorption . . . . .                            | 31       |
| 2.7.3 Interkalation . . . . .                         | 32       |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>3</b> | <b>Charakterisierungsmethoden</b>  | <b>33</b> |
| 3.1      | Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .   | 34        |
| 3.1.1    | Anforderungen . . . . .  | 35        |
| 3.1.2    | Genauigkeitsanalyse . . . . .  | 36        |
| 3.1.3    | Interpretation der Impedanzspektren . . . . .  | 37        |
| 3.2      | Pulsstrommessung . . . . .   | 39        |
| 3.2.1    | DC-Widerstände . . . . .   | 40        |
| 3.2.2    | Analyse der Relaxationsspannung . . . . .  | 40        |
| 3.2.3    | Entwicklung der Relaxationsspannung . . . . .  | 41        |
| 3.3      | Entwicklung des Elektrodenbalancings . . . . .   | 43        |
| 3.4      | Differentielle Analysen . . . . .  | 46        |
| 3.4.1    | Datenaufbereitung . . . . .  | 46        |
| 3.4.2    | Inkrementelle Kapazitätsanalyse . . . . .  | 47        |
| 3.4.3    | Differentielle Spannungsanalyse . . . . .  | 51        |
| 3.5      | Rasterelektronenmikroskopie . . . . .  | 53        |
| 3.5.1    | Sekundärelektronen . . . . .   | 53        |
| 3.5.2    | Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .   | 54        |
| 3.6      | Kapazitive Effekte zur Zustandserkennung . . . . .   | 55        |
| <b>4</b> | <b>Einfluss der Zellpräparation [138]</b>  | <b>56</b> |
| 4.1      | Experimentelle Untersuchung . . . . .  | 57        |
| 4.1.1    | Prismatische 94 Ah Li-Ionen Zelle . . . . .  | 57        |
| 4.1.2    | Li-Ionen 40 Ah-Pouch-Zelle . . . . .   | 58        |
| 4.1.3    | Elektrodenpräparation . . . . .  | 59        |
| 4.1.4    | Testprozedur . . . . .   | 64        |
| 4.2      | Streuung von industriell hergestellten Zellen . . . . .  | 68        |
| 4.3      | Ergebnisse . . . . .   | 68        |
| 4.3.1    | REM-Elektrodenuntersuchung bei BOL . . . . .   | 68        |
| 4.3.2    | Reproduzierbare Impedanzmessungen . . . . .  | 69        |
| 4.3.3    | Formierung . . . . .   | 71        |
| 4.3.4    | Elektrodenbalancing im Knopfzellenformat . . . . .   | 72        |
| 4.3.5    | Elektrodenbalancing und Einfluss des Waschvorgangs auf die<br>Formierung der 94 Ah-Zelle . . . . . | 73        |
| 4.3.6    | Streuung der präparierten Zellen bei BOL . . . . .   | 74        |
| 4.3.7    | Temperaturabhängigkeit des Ladungstransfers . . . . .  | 78        |
| 4.3.8    | Differentielle Spannung bei BOL . . . . .  | 78        |

---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.3.9    | Doppelt beschichtete Elektroden . . . . .                          | 79         |
| 4.3.10   | Analyse des Alterungsverhaltens . . . . .                          | 80         |
| 4.4      | Diskussion . . . . .   | 85         |
| <b>5</b> | <b>Transformation des Alterungsverhaltens auf Knopfzellenebene</b> | <b>87</b>  |
| 5.1      | Analyse der 94 Ah-Zelle . . . . .                                  | 87         |
| 5.1.1    | Messaufbau . . . . .   | 87         |
| 5.1.2    | Kapazitätsanalyse . . . . .  | 88         |
| 5.1.3    | Differentielle Analysen . . . . .                                  | 89         |
| 5.1.4    | Zusammenfassung . . . . .  | 93         |
| 5.2      | Messergebnisse zur 40 Ah-Zelle . . . . .                           | 94         |
| 5.2.1    | Zyklische Alterung . . . . .                                       | 94         |
| 5.2.2    | Kalendarische Alterung . . . . .                                   | 99         |
| 5.2.3    | Diffusionslimitierung . . . . .                                    | 102        |
| 5.2.4    | Doppelschichtkapazität . . . . .                                   | 104        |
| 5.3      | Identifikation der Alterungsmechanismen . . . . .                  | 106        |
| 5.3.1    | Zyklische Alterung . . . . .                                       | 106        |
| 5.3.2    | Kalendarische Alterung . . . . .                                   | 117        |
| 5.4      | Transformationsfaktoren . . . . .                                  | 124        |
| 5.4.1    | Druckabhängigkeit . . . . .  | 124        |
| 5.4.2    | Simulation des Separatoreinflusses [190] . . . . .                 | 125        |
| 5.4.3    | Geometrie . . . . .  | 128        |
| 5.4.4    | Einfluss der Gehäusedichtung . . . . .                             | 140        |
| 5.5      | Diskussion . . . . .   | 148        |
| <b>6</b> | <b>Temperatur- und Pfadabhängigkeit der zyklischen Alterung</b>    | <b>151</b> |
| 6.1      | Temperaturabhängigkeit . . . . .                                   | 152        |
| 6.2      | Pfadabhängigkeit . . . . .   | 153        |
| <b>7</b> | <b>Kosten-Nutzen-Abschätzung</b>                                   | <b>158</b> |
|          | <b>Ausblick</b>  | <b>162</b> |
| <b>A</b> | <b>Experimenteller Aufbau</b>                                      | <b>164</b> |
| <b>B</b> | <b>Transformation des Alterungsverhaltens</b>                      | <b>167</b> |
| B.1      | Messergebnisse 40 Ah-Zelle . . . . .                               | 167        |

|       |   |            |
|-------|---|------------|
| B.2   | Identifikation der Alterungsmechanismen . . . . . | 170        |
| B.2.1 | Zyklische Alterung . . . . .                      | 170        |
| B.2.2 | Kalendarische Alterung . . . . .                  | 179        |
| B.3   | Transformationsfaktoren . . . . .                 | 184        |
| B.3.1 | Anodenüberhang . . . . .                          | 184        |
| B.3.2 | Simulation der Separatoreinflusses . . . . .      | 184        |
| B.3.3 | Bestimmung der Wasserkontamination . . . . .      | 188        |
| B.3.4 | Einfluss der Gehäusedichtung . . . . .            | 188        |
|       | <b>Abkürzungsverzeichnis</b>                      | <b>190</b> |
|       | <b>Tabellenverzeichnis</b>                        | <b>207</b> |
|       | <b>Abbildungsverzeichnis</b>                      | <b>210</b> |
|       | <b>Literaturverzeichnis</b>                       | <b>215</b> |
|       | <b>Veröffentlichungen</b>                         | <b>237</b> |
|       | <b>Curriculum Vitae</b>                           | <b>239</b> |
|       | <b>Danksagung</b>                                 | <b>241</b> |