



Alexander Uwe Schmid (Autor)
**Charakterisierung und Transformation des
Alterungsverhaltens von Li-Ionen Zellen**

Herausgeber: Prof. Dr. Kai Peter Birke

ENERGIE & NACHHALTIGKEIT
Elektrische Energiespeichersysteme

Alexander Uwe Schmid

**Charakterisierung und Transformation des
Alterungsverhaltens von Li-Ionen Zellen**

Elektrische
Energiespeichersysteme



Nachhaltige
CO₂-Kreisläufe



Elektromobilität &
Batterietechnologie



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8289>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

Abstract	1
Zusammenfassung	3
1 Einleitung	5
1.1 Motivation	5
1.2 Aufbau der Arbeit	6
2 Grundlagen	8
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

3	Charakterisierungsmethoden	33
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
4	Einfluss der Zellpräparation [138]	56
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 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
5	Transformation des Alterungsverhaltens auf Knopfzellenebene	87
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
6	Temperatur- und Pfadabhängigkeit der zyklischen Alterung	151
6.1	Temperaturabhängigkeit	152
6.2	Pfadabhängigkeit	153
7	Kosten-Nutzen-Abschätzung	158
	Ausblick	162
A	Experimenteller Aufbau	164
B	Transformation des Alterungsverhaltens	167
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
Abkürzungsverzeichnis		190
Tabellenverzeichnis		207
Abbildungsverzeichnis		210
Literaturverzeichnis		215
Veröffentlichungen		237
Curriculum Vitae		239
Danksagung		241