

Auswirkungen des Ladeprofils auf das Lithium-Plating-Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen

Masterarbeit

vorgelegt von: Florian Grimsmann
Studiengang: Physik
Matrikelnummer: 1114497
Erstgutachter: Prof. Dr. Jürgen Parisi
Zweitgutachter: Dr. Martin Knipper
Betreuer: Dipl.-Ing. Bernhard Bitzer

Oldenburg, 28. März 2014

Verfasser: Florian Grimsman
Brandenburger Str. 27
26919 Brake

Hochschule: Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11
26129 Oldenburg

Unternehmen: Daimler AG R&D Ulm
Wilhelm-Runge-Straße 11
89081 Ulm

Abteilung: HV-Batteriesystem - Vermessung,
Simulation und Prognose

Kurzfassung

Das Laden von Lithium-Ionen-Zellen bei hohen Ladeströmen oder tiefen Temperaturen kann zu dem Schädigungseffekt Lithium-Plating führen. Dabei lagern sich Lithium-Ionen bevorzugt auf der Anodenoberfläche ab, anstatt zwischen die Schichten des Graphits zu interkalieren. Dieser Effekt bewirkt signifikante Einbußen an Leistung, Lebensdauer und Sicherheit. Zur Ermittlung der maximal erlaubten Ladeströme von Zellen ist mit den derzeit verfügbaren Methoden ein erheblicher Messaufwand verbunden.

Beim Laden von Zellen mit Graphitanode unter Standardbedingungen dehnen sich diese aus. Werden nun Lithium-Ionen an der Oberfläche der Graphitanode metallisch abgeschieden, beanspruchen sie mehr Volumen als bei der Einlagerung in die Graphitschichten. Folglich kann durch Messen der Zelldicke die Entstehung von Lithium-Plating nachgewiesen werden. Um zwischen regulärer und der durch Lithium-Plating entstandenen Ausdehnung zu differenzieren, wird die Zelldickenzunahme mit einer vorher gemessenen Referenzkurve bei geringem Strom verglichen. Diese bei der *Daimler AG* am Forschungsstandort Ulm neu entwickelte Methode zur Charakterisierung der Ladefähigkeit von Zellen ermöglicht eine deutliche Reduzierung an Messdauer und -aufwand.

In der Masterarbeit wird mit Hilfe des Verfahrens der Zelldickenmessung das Betriebsfenster einer Zelle sowohl bei Vollzyklen als auch bei Teilzyklen, sogenannten Mikrozyklen, vermessen. Zunächst wird dazu der maximale Ladestrom bei Vollzyklen in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Zusätzlich konnten 3 Bereiche identifiziert werden, die sich hinsichtlich ihrer Volumenzunahme beim Laden signifikant unterscheiden. Diese Bereiche und deren Übergänge werden im Anschluss mit Hilfe von Mikrozyklen auf Unterschiede in ihrer Ladefähigkeit untersucht.

Die ermittelten Ladeströme bei Vollzyklen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Arrhenius-Gesetz, welches einen exponentiellen Zusammenhang zwischen Reaktionskinetik und Temperatur beschreibt. Auch die erlaubten Ladeströme der Mikrozyklen zu einer festen Temperatur liegen, wie erwartet, oberhalb des Wertes der Vollzyklen und besitzen eine abfallende Tendenz mit zunehmendem Ladezustand. Darüber hinaus konnte eine Extrapolation für andere Temperaturen der Mikrozyklen in Versuchen validiert werden.

Abstract

The charging of lithium-ion cells at high charging currents or low temperatures can lead to damage whereby lithium-ions deposit preferably onto the anode surface, rather than intercalating into the graphite layers. This effect causes a significant decrease in performance, durability and safety. To determine the maximum allowable charging current of cells with the methods currently available, a considerable amount of measurement work is required.

The loading of cells with graphite anode under standard conditions causes the cell to expand. If lithium-ions are deposited on the surface of the graphite anode, they consume more volume than stored in the graphite layers. Thus, by measuring the cell thickness, the emergence of lithium plating can be detected. To differentiate between normal expansion and expansion caused by lithium plating, increase in the cell thickness is compared with a previously measured reference curve at low current. This new method developed at *Daimler AG research center Ulm* to characterize the charging ability of cells allows a significant reduction of measuring time and effort. In this Masters thesis the operating window of a cell both at full cycles as well as so-called micro cycles, is measured using the process of cell thickness measurement. First the thermal dependency of the charging current of full cycles is determined. Additionally three areas could be identified, which differ significantly in terms of their volume increase when loading. Finally these areas and their transitions are examined with the help of micro cycles for differences in their charging capability. The detected charging currents at full cycles are in good agreement with the Arrhenius law, which describes an exponential correlation between reaction kinetics and temperature. As expected, the allowable charging currents of micro cycles at a specific temperature are above the value of the full cycles and have a falling trend with increasing state of charge. Moreover, an extrapolation of the micro cycle to other temperatures is validated in experiences.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Aufgabenstellung	2
1.2 Übersicht	3
2 Theorie und Grundlagen	4
2.1 Die galvanische Zelle	4
2.2 Funktion und Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle	5
2.2.1 Lade- und Entladevorgang	5
2.2.2 Anodenmaterial	7
2.2.3 Kathodenmaterial	11
2.2.4 Elektrolyt	11
2.2.5 Separator	12
2.2.6 Stromableiter	12
2.2.7 Bauformen	12
2.3 Laden bei tiefen Temperaturen oder hohen Strömen	13
2.3.1 Arrhenius-Gleichung	13
2.3.2 Entstehung von Lithium-Plating	14
2.3.3 Auswirkungen von Lithium-Plating	17
2.3.4 Berechnung der theoretischen Volumenzunahme bei Lithium- Plating	18
2.4 Nachweismethoden von Lithium-Plating - Stand der Technik	19
2.4.1 Kapazitätsabnahme	20
2.4.2 Spannungsdelle beim Entladen	20
2.4.3 Referenzelektrode / Halbzelle	21
2.4.4 Post-mortem-Untersuchungen	22

2.5	Ladeprofile	23
2.5.1	CC-Ladung	23
2.5.2	CCCV-Ladung	24
2.5.3	Pulsladung	24
2.5.4	Pulsladung inklusive Entladepuls	26
2.5.5	Ladung mit konstanter Leistung	27
3	Charakterisierung des Lithium-Plating-Verhaltens anhand der Zelldicken-	
	messung	29
3.1	Beschreibung der Messmethode	29
3.2	Aufbau und Beschreibung der Messtechnik	30
3.2.1	Die verwendete Lithium-Ionen-Zelle	32
3.2.2	Wahl der Messpunkte	33
3.3	Verifikation des Messstands	34
3.3.1	Temperaturregelung	34
3.3.2	Temperaturgang	36
3.4	Bestimmung der OCT/OCV	38
3.5	Kriterien zur Beurteilung des Lithium-Plating-Verhaltens	39
3.6	Modifikation des Messstandes für den oberen Temperaturbereich	43
4	Messung und Auswertung	48
4.1	Vollzyklen	48
4.1.1	Vom Sweep zum eindeutigen Ergebnis	48
4.1.2	Ergebnis	52
4.2	Mikrozyklen	54
4.2.1	Aufstellung der Messmatrix	54
4.2.2	Detaillierte Bestimmung des maximalen Ladestroms im Bereich II	55
4.2.3	Ausbreitung von Lithium-Plating in der Zelle	58
4.2.4	Ergebnis	61
4.2.5	Übertragung der Ergebnisse auf weitere Temperaturen	62
4.2.6	Validierung der Extrapolation	64
4.3	Vorgehen zur Charakterisierung einer beliebigen Lithium-Ionen-Zelle	64
5	Zusammenfassung und Ausblick	65

Literaturverzeichnis	67
A Anhang	i
A.1 Technische Daten:	i
A.1.1 Messuhr	i
A.1.2 BaSyTec	i
A.1.3 Die Zelle	ii

Abbildungsverzeichnis

2.1	Die galvanische Zelle	5
2.2	Ladung und Entladung eines Lithium-Ionen-Akkumulators	6
2.3	Stufenmodell zum Interkalationsvorgang in die Graphitanode	8
2.4	Graphitanodenpotenzial während der Ein- und Auslagerung von Lithium	9
2.5	Modell des Strukturaufbaus von Hard Carbon	9
2.6	Modell des Strukturaufbaus von Soft Carbon	10
2.7	Lithium-Plating beim Einlagern in die Graphitschichten	15
2.8	Modellskizze für den Verlauf der Einlagerung	15
2.9	Nachweis von Lithium-Plating durch Referenzelektrode	16
2.10	Zerstörte 18650-Lithium-Ionen-Zelle nach dem thermischen Durchgehen	17
2.11	Kapazitätsmessung einer Lithium-Ionen-Zelle	20
2.12	Entladekurven einer Lithium-Ionen-Zelle nach Lithium-Plating	21
2.13	Lithium-Plating auf der Graphitanode	22
2.14	Strom- und Spannungsverlauf einer CC-Ladung	23
2.15	Strom- und Spannungsverlauf einer CCCV-Ladung	24
2.16	Strom- und Spannungsverlauf einer Pulsladung	25
2.17	Strom- und Spannungsverlauf einer Pulsladung inklusive Entladepuls	26
2.18	Periode der Pulsladung inklusive Entladepuls	27
2.19	Strom- und Spannungsverlauf einer Ladung mit konstanter Leistung .	28
3.1	Skizze des Aufbaus zur Messung der Zelldicke	30
3.2	Konfiguration des Messstandes	31
3.3	Ansicht des verwendeten Messaufbaus	32
3.4	Foto der verwendeten Lithium-Ionen-Zelle	33
3.5	Temperaturverlauf während einer Messung	35
3.6	Ausschnitt des Temperaturverlaufs	36
3.7	Temperaturgang mit und ohne Zelle	37
3.8	Verlauf der OCV der verwendeten Lithium-Ionen-Zelle	38
3.9	Verlauf der Dickenänderung eines Vollzykluses	39

3.10	Beispiel der Zelldickenmessung ohne Lithium-Plating	40
3.11	Beispiel der Zelldickenmessung mit reversiblen Lithium-Plating . . .	41
3.12	Beispiel der Zelldickenmessung mit irreversiblen Lithium-Plating . .	42
3.13	Darstellung von reversiblen und irreversiblen Lithium-Plating	43
3.14	Zelldickenmessung ohne Lithium-Plating bei geringer Temperatur . .	44
3.15	Zelldickenmessung ohne Lithium-Plating bei hoher Temperatur	45
3.16	Umgebauter Messstand für Messung mit und ohne Feder	45
3.17	Vergleich der Zelldicke mit und ohne Feder bei starkem Lithium-Plating	46
4.1	Ladestromsweep bei 15 °C mit dazugehöriger Zelldickenänderung . . .	49
4.2	Zelldickenänderung bei 16 A und 15 °C	50
4.3	Zelldickenänderung bei 14 A und 15 °C	50
4.4	Zelldickenänderung bei 12 A und 13 A und 15 °C	51
4.5	Arrhenius-Graph mit logarithmisch aufgetragenem Strom über rezi- prokem Wert der Temperatur	53
4.6	Auftretendes Plating bei Mikrozyklen mit 30 A bei 0 °C	56
4.7	Auftretendes Plating bei Mikrozyklen mit 15 A bei 0 °C	56
4.8	Dickenänderung bei Stromsweep der Mikrozyklen in Bereich II	57
4.9	Dickenänderung bei Ladestrom von 12,5 A der Mikrozyklen in Bereich II	58
4.10	Zelldickenmessung von Rand und Mitte bei stark auftretendem Lithium- Plating	59
4.11	Bild einer Anodenoberfläche mit stark auftretendem Lithium-Plating	60
4.12	Fit zur Berechnung der Steigung des Arrhenius-Graphens der Vollzyklen	62
4.13	Ladefähigkeit der Zelle in linearer Darstellung	63

Tabellenverzeichnis

4.1	Werte des Arrhenius-Graphens	52
4.2	Einteilung der Mikrozyklen	55
4.3	Erlaubte Ladeströme der Mikrozyklen	61
A.1	Technische Daten: Messuhr	i
A.2	Technische Daten: BaSyTec	i
A.3	Technische Daten der verwendeten Lithium-Ionen-Zelle	ii

1 Einleitung

Die Grundlagen der heutigen Batterie gehen auf Alessandro Volta im Jahr 1799 zurück. Als Metallelektroden dienten Kupfer und Zink mit einem dazwischenliegenden mit Schwefelsäure getränktem Filzlappen. Aufgeschichtet ergab dies die nach ihm benannte Voltasche Säule. Dabei handelte es sich um eine Primärbatterie, die nach dem Gebrauch bzw. dem Freisetzen elektrischer Energie aus der Umwandlung chemischer Stoffe nicht wieder aufgeladen werden konnte. Doch schon im Jahre 1802 erfand Johann Wilhelm Ritter die nach ihm bezeichnete Rittersche Säule, wobei es sich um eine Sekundärbatterie handelte, die wieder aufladbar war. [1, 2]

Seit Beginn der 1990er Jahre hat die Menge an mobilen elektrischen Geräten wie Laptops, Smartphones und Elektrowerkzeugen stark zugenommen und damit der Bedarf an leistungsfähiger Batterietechnik. Auch der Markt an Hybrid- und Elektroautos besitzt ein stetiges Wachstum. All diese Produkte verbindet der Bedarf an hoher Leistung und Energiedichte. Durch die Lithium-Ionen-Technologie wird versucht diesen Anforderungen gerecht zu werden, da sie im Vergleich zu anderen Akkutypen große Vorteile aufweist. Allerdings kann sich eine neue Technologie erst dann auf dem Markt behaupten, wenn die Kombination aus technischer und wirtschaftlicher Eignung erfüllt ist. Erstmals gelang dies 1991 mit der Markteinführung einer Lithium-Ionen-Zelle von der Firma Sony aus Japan. Das verwendete Kathodenmaterial war LiCoO_2 , welches von John Goodenough 1980 entwickelt wurde. [3] Heutzutage existieren sehr viele verschiedene Kathodenmaterialien, die für den jeweiligen Einsatzbereich optimiert sind. An der Dominanz des asiatischen Marktes in der Herstellung von Lithium-Ionen-Zellen hat sich allerdings bis heute nichts geändert.

Durch den Einsatz erneuerbarer Energien, wie beispielsweise Wind- und Solarenergie, kommt es zu einem schwankenden Eintrag von Leistung in das Stromnetz. Diese unterscheidet sich zeitweise stark von dem momentanen Strombedarf. Die Verwendung von Lithium-Ionen-Zellen kann überschüssige Energie bei geringer Last abfangen und dann in das Stromnetz bei Hochlast einspeisen. Somit muss vor allem der

Strombedarf bei Nacht nicht ausschließlich durch ein Kraftwerk gedeckt werden. Damit wird der CO₂-Ausstoß gemindert und so der Klimaerwärmung entgegengewirkt. Auf diese Weise kann die Lithium-Ionen-Technologie einen entscheidenden Anteil zum Klimaschutz beitragen.

Des Weiteren schwinden die fossilen Brennstoffe bei gleichzeitigem Zuwachs von Verkehr und Energieverbrauch. Daher ist es notwendig eine nachhaltige Mobilität zu etablieren. Das angestrebte Ziel der Bundesregierung ist es, bis zum Jahre 2020 eine Million Elektroautos in Deutschland zugelassen zu haben. Besonders für Großstädte bringt der Einsatz von Elektroautos den Vorteil lokal emissionsfrei fahren zu können und dadurch die Feinstaubbelastung deutlich zu reduzieren.

Vor allem im Stadtverkehr greift ein weiterer Vorteil von Elektroautos, nämlich der, die Bremsenergie zu einem gewissen Teil zurückzugewinnen und damit die Batterie zu laden. Dieser Vorgang wird Rekuperation genannt und ist je effektiver, desto schwerer die jeweiligen Fahrzeuge sind, da die Menge an rückführbarer kinetischer Energie bei zunehmender Masse steigt. [4]

Während des Betriebes von Lithium-Ionen-Zellen wirken sich Umwelteinflüsse deutlich auf das Zellverhalten aus. Ein entscheidender Einflussfaktor ist hierbei die Temperatur. Je nach Einsatzort muss die Fahrzeugbatterie angepasst werden. Dabei wird in der Praxis zwischen Warmland und Kaltland unterschieden.

Während des Betriebes von Lithium-Ionen-Zellen sind strenge Betriebsparameter einzuhalten. Dies geschieht über das Batteriemanagementsystem (BMS), welches untere und obere Spannungsgrenzen beim Laden und Entladen überwacht. Zudem sind die maximalen Lade- und Entladeströme an die Zelltemperatur anzupassen.

1.1 Motivation und Aufgabenstellung

Besonders bei tiefen Temperaturen ist die Ladeleistung aufgrund des Auftretens von Lithium-Plating beschränkt. Die heutigen Methoden sind allerdings für den Nachweis dieses Schädigungseffektes sehr aufwändig. Abhilfe schafft hierbei der Ansatz einer neuen Messmethode zur Messung der Zelldicke. Im Falle von Lithium-Plating werden die Lithium-Ionen nicht in die Graphitanode eingelagert, sondern an der Oberfläche metallisch abgeschieden. Hierbei wird ein größeres Volumen eingenommen als bei der Einlagerung in die Graphitschichten. Anhand der Messung der Zell-

dicke ist somit Lithium-Plating direkt nachweisbar. Ausgehend von den so erlangten Ergebnissen lassen sich die maximalen Ladeströme zur Optimierung in das BMS implementieren.

Zunächst ist eine Apparatur zur hochpräzisen Messung der Zelldicke anzufertigen. Anschließend ist diese bezüglich äußerer Einflüsse auf die Messung zu validieren. Danach wird mit Hilfe der neuartigen Zelldickenmessmethode der maximale Ladestrom einer Lithium-Ionen-Zelle in Abhängigkeit der Temperatur bei Vollzyklen untersucht. Basierend auf diesen Messungen sollen bei einer festen Temperatur Unterschiede in der Ladefähigkeit innerhalb von Teilbereichen des Ladezustandes detektiert werden.

1.2 Übersicht

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit werden die Funktion und die verwendeten Materialien einer Lithium-Ionen-Zelle behandelt. Anschließend wird der Vorgang der Ladung und der mögliche Schädigungseffekt durch Lithium-Plating erläutert. Um die Vorteile der neuen Messmethode darzustellen, wird der aktuelle Stand der Technik zum Nachweis von Lithium-Plating aufgezeigt. Zum Abschluss des Theorieteils werden die gängigen Ladeprofile dargelegt. Im Praxis-Teil wird anfangs die Messmethode zur Bestimmung der Zelldicke zum Nachweis von Lithium-Plating vorgestellt. Nachfolgend wird der angefertigte Messaufbau mit allen dazugehörigen Komponenten innerhalb der Konfiguration des Messstandes erläutert und verifiziert. Auf dieser Basis werden die Ergebnisse ausgewertet und Optimierungen und Empfehlungen für den Umgang mit Lithium-Ionen-Zellen genannt.

2 Theorie und Grundlagen

In diesem Kapitel werden die nötigen Zusammenhänge zum Verständnis der Funktionsweise und des Aufbaus einer Lithium-Ionen-Zelle dargestellt. Insbesondere die Thematik des Ladens und der möglicherweise auftretende Schädigungseffekt des Lithium-Platings werden ausführlich behandelt. Anschließend folgt eine theoretische Berechnung der Volumenzunahme bei Auftreten von Lithium-Plating. Zum Ende dieses Kapitels werden die gängigen Ladeprofile eingeführt.

2.1 Die galvanische Zelle

Jede Batterie beinhaltet das Grundprinzip der galvanischen Zelle. In einer galvanischen Zelle wird chemische in elektrische Energie umgewandelt. Die ablaufende chemische Reaktion ist eine Redoxreaktion. Diese besteht aus zwei Teilreaktion: Reduktion und Oxidation. Bei der Reduktion kommt es zur Elektronenaufnahme und bei der Oxidation zur Elektronenabgabe. Dabei entsteht ein Elektronenfluss vom oxidierenden Stoff zum reduzierenden Stoff, welcher über ein Kabel durch einen elektrischen Verbraucher geleitet werden kann. Dazu müssen die beiden Teilreaktion, Reduktion und Oxidation, räumlich voneinander getrennt werden, um die freigesetzte elektrische Energie nutzen zu können. Dies wird durch einen Separator zwischen den Elektroden gewährleistet. Die entstehende Spannungsdifferenz ohne Stromfluss zwischen den Elektroden ergibt sich aus der Differenz der beiden verwendeten Stoffe in der elektrochemischen Spannungsreihe. Die Elektrode, welche die Elektronen abgibt und somit negativ geladen ist, wird als Anode bezeichnet. Die Elektrode, an der die Elektronenaufnahme stattfindet und positiv geladen ist, wird als Kathode bezeichnet. Elektrochemisch korrekt ist diese Einteilung nur für den Fall der Entladung, aber im allgemeinen Sprachgebrauch hat sich die Bezeichnung von Kathode und Anode gleichbleibend für Ladung und Entladung festgesetzt. Der Ladungsausgleich findet durch den für Ionen durchlässigen Separator statt. In Abbildung 2.1 ist der Aufbau der galvanischen Zelle graphisch dargestellt.

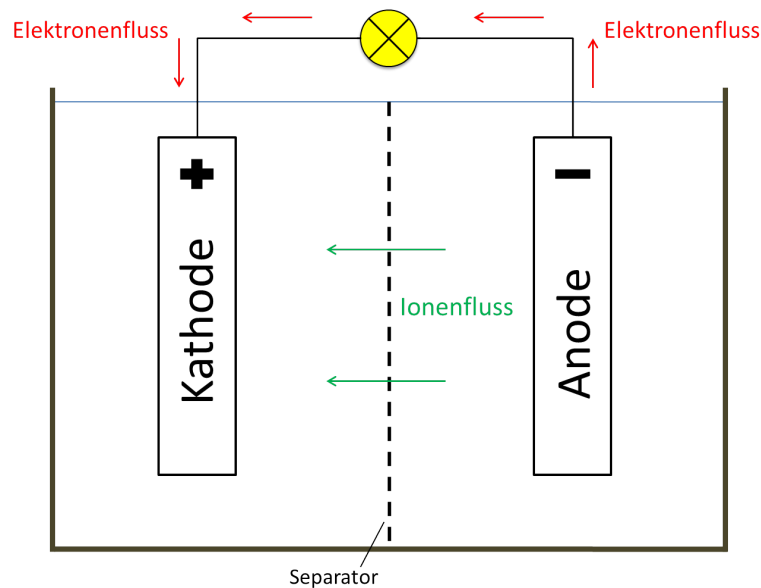


Abbildung 2.1: Die galvanische Zelle mit angeschlossenem Verbraucher während der Entladung.

2.2 Funktion und Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle

Die Funktionsweise der Lithium-Ionen-Zelle basiert auf dem Transport von Lithium-Ionen zwischen Kathode und Anode und der Einlagerung der Lithium-Atome im Wirtsgitter der Elektroden. Als Transportmedium für die Lithium-Ionen dient der Elektrolyt. Getrennt sind Kathode und Anode durch einen Separator, der für die Lithium-Ionen durchlässig ist.

2.2.1 Lade- und Entladevorgang

Der Lade- und Entladevorgang wird nun am Beispiel einer Lithium-Ionen Zelle mit Graphit als Anodenmaterial erläutert. Beim Laden werden die Lithium-Ionen von der positiven zur negativen Elektrode durch den Elektrolyten befördert. Dabei verbindet das Ladegerät die beiden getrennten Potenziale der Elektroden über einen äußeren Stromkreis leitend miteinander. Die durch das Ladegerät zur negativen Elektrode transportierten Elektronen verbinden sich mit den Lithium-Ionen an der

Oberfläche des Graphits. Die neutralen Lithium-Atome lagern sich dann in den Schichten des Graphits ein. Der Einlagerungsprozess wird auch als Interkalation bezeichnet. Die Abbildung 2.2 zeigt diesen Zusammenhang ohne die Darstellung der äußeren Strombahn.

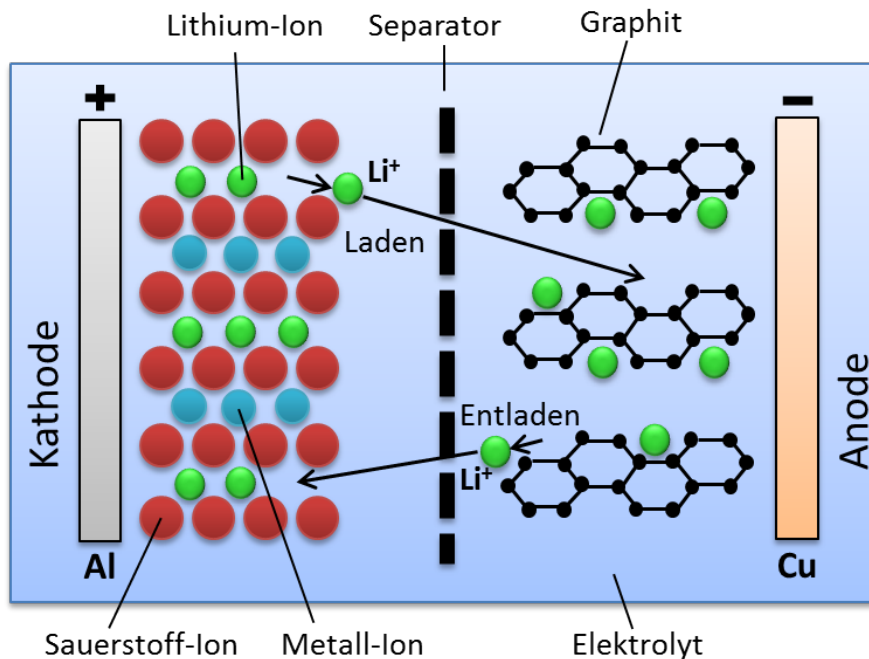


Abbildung 2.2: Ladung und Entladung eines Lithium-Ionen-Akkumulators.

Beim Entladen befindet sich anstelle des Ladegerätes ein Verbraucher im Stromkreis und der Prozess kehrt sich um. Es fließen Elektronen über den äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode. Gleichzeitig wandern Lithium-Ionen von der negativen zur positiven Elektrode und werden in Verbindung mit den Elektronen in dem Kathodenmaterial eingelagert. Da die Lithium-Ionen das bewegende Material zwischen den Elektroden darstellen, hat sich die heutige Namensgebung als Lithium-Ionen-Zelle etabliert.

Während der ersten Zyklen bildet sich außerdem an der Grenzschicht von Elektrolyt und Graphitanode die sogenannte Solid Electrolyte Interface (SEI) aus der Reaktion von Lithium mit dem Elektrolyten. Diese Schicht ist anschließend nur noch von den Lithium-Ionen passierbar und verhindert weitere Reaktionen zwischen dem in der Graphitanode eingelagerten Lithium und dem Elektrolyten. Aufgrund dieser

Eigenschaft wird jede Zelle vor der Anwendung mit geringem Strom formiert, also mehrfach geladen und entladen, mit dem Ziel eine gleichmäßige SEI-Schicht ausbilden zu lassen und den Innenwiderstand der Zelle so gering wie möglich zu halten. [5]

Durch die Wahl verschiedener Materialien für Anode, Kathode und Elektrolyt können die Eigenschaften der Zelle an die jeweilige Anwendung angepasst werden.

2.2.2 Anodenmaterial

Das Anodenmaterial der negativen Elektrode ist üblicherweise Graphit, welches über hohe elektrische Leitfähigkeit verfügt und bei Einlagerung der Lithium-Ionen eine Volumenzunahme von etwa zehn Prozent verzeichnet. [6] Mit diesem Material sind über 1000 Vollzyklen erreichbar. Die Potenziallage gegenüber Li/Li^+ liegt mit 50 – 300 mV niedrig und führt in Verbindung mit dem Kathodenmaterial zu einer hohen Zellspannung. Außerdem ist Graphit günstig und besitzt hohe Reversibilität bei der Ein- und Auslagerung von Lithium. Des Weiteren liegt die theoretische Kapazität von Graphit mit $372 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ auf hohem Niveau. [1, 7]

Die ablaufende Zellreaktion bei Interkalation/Deinterkalation auf Seiten der Anode ist:



Pfeilrichtung von links nach rechts gilt für die Entladung. Die umgekehrte Richtung beschreibt den Ladeprozess. Es kann pro Formeleinheit des Kohlenstoffs C_6 ein Lithiumatom Li reversibel ein- oder ausgelagert werden. Graphit besitzt eine geschichtete Hexagonalstruktur, wie schon in Abbildung 2.2 angedeutet ist, und lagert die Lithium-Ionen in den Schichtzwischenräumen ein. Eine Modellvorstellung des Interkalationsvorgangs der Lithium-Ionen zwischen die Schichten der Graphitanode zu verschiedenen Stufen ist in Abbildung 2.3 gegeben. Dabei gibt die Nummerierung der Stufe Aufschluss über die freien Graphitschichten zwischen den durch Lithium-Ionen besetzten Schichten. Zunächst werden nach der Modellvorstellung weit auseinanderliegende Schichten mit Lithium-Ionen vollständig gefüllt. Bei fortschreitender

Ladung werden anschließend weitere dazwischenliegende Schichten komplett aufgefüllt.

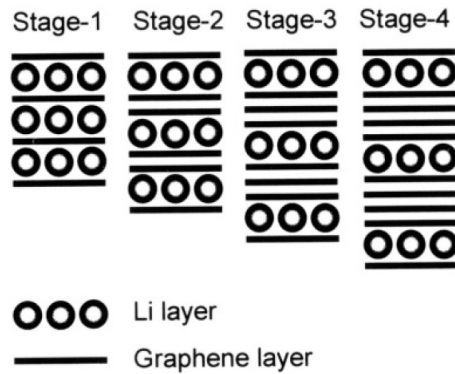


Abbildung 2.3: Stufenmodell zum Interkalationsvorgang in die Graphitanode. [8]

Der Übergang zwischen diesen Phasen erfolgt in Form von Stufen. Somit besteht beispielsweise eine halbvoll geladene Graphitanode ideal betrachtet aus LiC_{12} . Im weiteren Verlauf der Ladung liegen parallel zwei Phasen vor, nämlich LiC_6 und LiC_{12} , solange bis bei komplett geladener Anode das gesamte Material aus LiC_6 besteht. [9]

Die Besetzung von Schichten wirkt sich im Potenzial der Anode aus. Dadurch kommt es beim Übergang zweier Schichtstrukturen zur Ausprägung von Potenzialstufen. Die Abbildung 2.4 zeigt den Potenzialverlauf der Graphitanode bei der Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithium-Ionen. Dabei entspricht ein Besetzungsgrad von $x = 1$ einer vollgeladenen Anode, respektive Zelle. Im Potenzialverlauf sind die Stufen klar erkennbar.

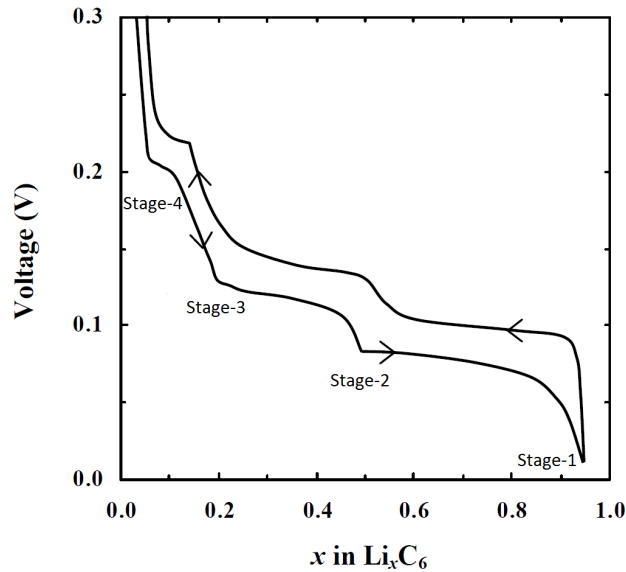


Abbildung 2.4: Spannungsverlauf der Graphitanode in Bezug auf metallisches Lithium während der Ein- und Auslagerung von Lithium inklusive der vorhandenen Stufenübergänge. [10]

Außer Graphit gibt es mit „Hard Carbon“ und „Soft Carbon“ noch zwei weitere Kohlenstoffvarianten, die dem Graphit vom Aufbau sehr ähnlich sind, aber die geradlinige Schichtstruktur durch den ganzen Kristallaufbau teilweise unterbrechen und leicht versetzt wieder aufnehmen. Die Abbildung 2.5 zeigt den strukturellen Aufbau von Hard Carbon, wobei die Linien einzelne Schichten von hexagonalem Kohlenstoff darstellen sollen. Bei der Einlagerung von Lithium-Ionen findet nahezu keine Volumenzunahme statt und es kann eine hohe Zyklenfestigkeit erreicht werden. [11]

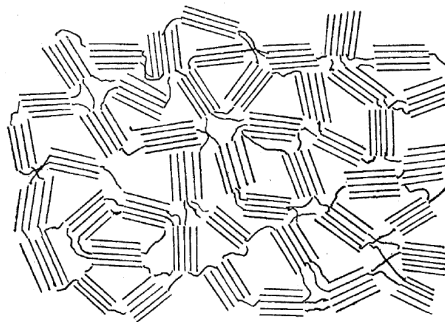


Abbildung 2.5: Modell des Strukturaufbaus von Hard Carbon. [12]

In Abbildung 2.6 ist der strukturelle Aufbau von Soft Carbon dargestellt. Hier herrscht eine größere Ordnung der Schichten als beim Hard Carbon vor, jedoch sind im Unterschied zu Graphit dennoch Unterbrechungen der Schichtstruktur vorhanden.

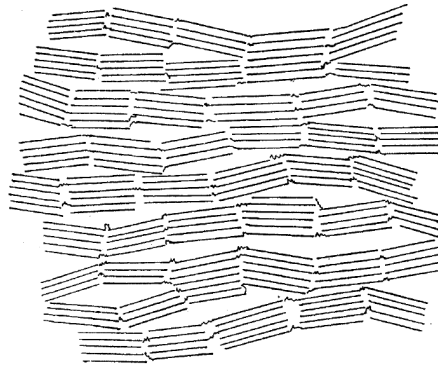


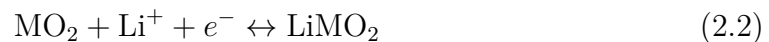
Abbildung 2.6: Modell des Strukturaufbaus von Soft Carbon. [12]

Graphit besitzt hierbei die höchste volumetrische sowie gravimetrische Kapazität dieser drei Kohlenstoffvarianten. Bei Anwendungen mit hoher Leistungsanforderung kann allerdings der Einsatz von Hard Carbon Vorteile bringen, denn es bietet aufgrund der Struktur auch noch bei tiefen Temperaturen eine hohe Einlagerungsgeschwindigkeit für Lithium-Ionen. [11]

Ein weiteres Material für die Anode wäre Lithium-Titanat, welches eine vernachlässigbare Volumenausdehnung während der Einlagerung von Lithium aufweist und somit als mechanisch stressfreies Material bezeichnet werden kann. [1] Die Eigenschaft bietet den Vorteil, dass mehrere tausend Zyklen problemlos bewältigt werden können. Zudem bietet es im Vergleich zu kohlenstoffbasierenden Anoden Vorteile bei tiefen Temperaturen. Allerdings weist Lithium-Titanat eine Potenziallage von 1400 – 1600 mV gegenüber Li/Li^+ auf. Aufgrund dieses Umstands und der deutlich geringeren Kapazität von $150 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ sind für Lithium-Titanat-Zellen nur Einsatzbereiche, bei denen enorme Zyklenfestigkeit gefordert werden, sinnvoll.

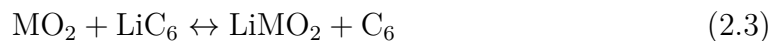
2.2.3 Kathodenmaterial

Das Kathodenmaterial der positiven Elektrode besteht aus einem Übergangsmetall-oxid oder einer Mischung eben solcher. Mögliche Metalle sind beispielsweise Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer. Die ablaufende Zellreaktion auf Seiten der Kathode ist:



Hierbei steht M als Platzhalter für das verwendete Übergangsmetall. Entscheidende Kriterien für die Wahl des Kathodenmaterials sind: Kapazität, Zyklfestigkeit und ein hohes Potenzial gegenüber Li/Li^+ . Als vielversprechendste Variante hat sich eine Mischung aus Nickel, Mangan und Cobalt, kurz NMC, ergeben. Dabei ist das Mischungsverhältnis von $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ durch x , y und z üblicherweise zwischen 0,2 und 0,6 gewählt, wobei gilt $x + y + z = 1$. Je nach Zusammensetzung liegt die mittlere Spannung gegenüber Li/Li^+ bei 3,8 – 4 V und die Kapazität bei 130 – 160 $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Des Weiteren konnten die positiven charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Materialien größtenteils erhalten werden. Dies gilt für die Hochstromfähigkeit und die konstante Spannungslage durch Nickel, die hohe Kapazität des Cobalts und das erhöhte Spannungsniveau und die Zyklfestigkeit durch Mangan. Auch die negative Eigenschaft der Zersetzung des Mangans bei Spannungen unterhalb von etwa 3,1 V in Bezug auf Li/Li^+ sind durch die Kombination dieser drei Übergangsmetalle aufgehoben. [1]

Für die Gesamtreaktion in der Zelle im Zusammenspiel von Kathode und Anode gilt:



2.2.4 Elektrolyt

Der Elektrolyt stellt eine ionenleitende Verbindung zwischen Anode und Kathode her. Zusätzlich sollte der Elektrolyt thermisch und auch elektrochemisch stabil sein, damit dieser bei der vorherrschenden Spannungslage nicht zersetzt wird. Um die

Reaktion zwischen Lithium und Wasser, siehe Reaktionsgleichung (2.9), zu unterbinden, besteht der Elektrolyt aus wasserfreien organischen Lösungsmitteln. Dabei handelt es sich in der Regel um Mischungen aus Alkylcarbonaten wie z.B. Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC) oder Diethylcarbonat (DEC), die mit dem Leitsalz LiPF_6 (Lithiumhexafluorophosphat) versetzt sind.

2.2.5 Separator

Der Separator trennt die beiden Elektroden mechanisch und elektrisch voneinander. Dazu besteht dieser aus einem elektrisch isolierenden Material, das sich chemisch inert verhält. Außerdem braucht der Separator eine gleichmäßige Struktur, um einen homogenen Zellbetrieb durch den umgebenden Elektrolyten in Bezug auf den Lithium-Ionen-Transport zu gewährleisten. Je dünner hierbei der Separator ausgelegt ist, desto geringer ist auch der Innenwiderstand der Zelle. Die meist verwendeten Materialien für Separatoren sind Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP). Eine zusätzliche Sicherheit für die Zelle kann ein „shut down“-Mechanismus sein. Durch kontrolliertes Verschmelzen der Poren des Separators wird mit diesem Mechanismus ab einer gewissen Grenztemperatur ein thermisches Durchgehen der Zelle vermieden. Die Zelle ist anschließend unbrauchbar.

2.2.6 Stromableiter

Die Stromableiter bestehen in der Regel aus dünnen Metallfolien von $20-30 \mu\text{m}$. Für die negative Elektrode wird Kupfer eingesetzt, welches an der positiven Elektrode korrodieren würde. Dort wird daher Aluminium eingesetzt, das an der negativen Elektrode mit Lithium reagieren würde.

2.2.7 Bauformen

Die drei meistgenutzten Bauformen sind die Rundzelle, die prismatische Zelle und die Pouch-Zelle. Der häufigste Vertreter der Rundzelle ist die 18650-Lithium-Ionen-

Zelle mit einem Durchmesser von 18 mm und einer Länge von 65,0 mm. Anwendungsgebiete dieser Rundzelle mit festem Gehäuse sind beispielsweise in Laptops, Elektrowerkzeugen und Elektrofahrzeugen.

Auch die prismatischen Zellen besitzen ein festes Gehäuse und werden in Bereichen eingesetzt in denen mechanische Stabilität und Sicherheit von den Zellen gefordert wird.

Die in ihrer Größe und Form sehr flexibel herzustellenden Pouch-Zellen haben die größte Verbreitung bei der Anwendung in Handys und weiteren portablen Elektronikgeräten. Zudem wird diese Bauform in Elektroautos vermehrt eingesetzt.

2.3 Laden bei tiefen Temperaturen oder hohen Strömen

In diesem Abschnitt werden die Zusammenhänge von Temperatur und Reaktionskinetik anhand der Arrhenius-Gleichung beschrieben. Anschließend wird auf die Auswirkung des Ladens mit erhöhten Ladeströmen eingegangen und das Entstehen von Lithium-Plating erläutert. Zum Abschluss werden die negativen Einflüsse von Lithium-Plating beschrieben, sowie eine theoretische Volumenzunahme im Falle von Plating berechnet.

2.3.1 Arrhenius-Gleichung

Für die meisten Reaktionen gilt, dass bei Erhöhung der Temperatur auch die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Somit besteht im Allgemeinen eine starke Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Anhand von Untersuchungen vieler verschiedener Reaktionen hat der Chemiker Svante August Arrhenius die Arrhenius-Gleichung (2.4) für die Geschwindigkeitskonstante k folgendermaßen aufgestellt:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (2.4)$$

Hierbei wird A als präexponentieller Faktor oder Frequenzfaktor bezeichnet, E_A ist die Aktivierungsenergie der Reaktion, R die universelle Gaskonstante und T die

Temperatur in Kelvin. Für die Auftragung von $\ln(k)$ über $\frac{1}{T}$ ergibt sich eine Gerade. Dabei ist die Aktivierungsenergie die Energie, die die Reaktanten besitzen müssen, um miteinander reagieren zu können. Zur Reaktion kommen also nur Reaktanten, die eine Energie $\geq E_A$ aufweisen. Die Energieverteilung der einzelnen Reaktanten unterliegt im Allgemeinen der Boltzmann-Verteilung. Die Mehrzahl der Reaktanten verfügt bei geringen Temperaturen nur über eine Energie E von $E < E_A$. Bei steigenden Temperaturen nimmt der Anteil an Teilchen mit einer Energie von $E \geq E_A$ zu. Somit steigt auch der Anteil an Reaktanten die zur Reaktion kommen und neue Produkte bilden. Hierzu ist A als Anzahl der gesamt stattfindenden Versuche zur Reaktionsbildung zu interpretieren und das Produkt aus A und dem Exponentialfaktor als Anzahl der Versuche mit ausreichend Energie, die zu einer neuen Produktbildung führen. [13]

Ein Anwendungsbeispiel für den Einsatz der Arrhenius-Gleichung ist die kalendarische Alterung von Zellen. Dazu werden die Zellen bei erhöhten Temperaturen von beispielsweise 40 °C, 50 °C und 60 °C gelagert und die Degradation vermessen. Diese gemessenen Punkte werden im Arrhenius-Graphen eingezeichnet. Anhand des linearen Verhaltens im Arrhenius-Graphen kann dann die Extrapolation für die Degradation bei kleineren Temperaturen erfolgen, deren Bestimmung sonst viele Jahre andauern kann.

2.3.2 Entstehung von Lithium-Plating

Unter Standardbedingungen kommt es bei Lithium-Ionen-Zellen nicht zu Lithium-Plating. Beim Laden bewegen sich Lithium-Ionen durch den Elektrolyten und lagern sich in der Graphitanode ein. Umgekehrt erfolgt die Einlagerung während der Entladung in die Kathode. Unter bestimmten Umständen, das sind tiefe Temperaturen oder hohe Ströme, kann es allerdings zu dem Effekt Lithium-Plating kommen.

Sinkende Temperaturen bewirken eine Abnahme der Reaktionskinetik und damit eine Verringerung der Einlagerungsgeschwindigkeit in die Graphitschichten. Ist der Strom, also die Geschwindigkeit der Lithium-Ionen bei der Diffusion durch den Elektrolyten, höher als die der Einlagerung in die Graphitanode, resultiert daraus eine Ansammlung von Lithium-Ionen an der Graphitoberfläche. [14] Mit je einem Elek-

tron, das über den äußeren Stromkreis von der Kathode zugeführt wird, werden diese Ionen an der Anode zu metallischem Lithium reduziert. Dieser Abscheidenvorgang wird als Lithium-Plating bezeichnet (vgl. Abb. 2.7). [15, 16] Dies findet so lange statt, bis entweder die Ladung beendet wird oder in der CV-Phase der Strom soweit abgesunken ist, dass mehr Ionen in die Schichten interkalieren als durch den Ladestrom neu hinzukommen. [17, 18]

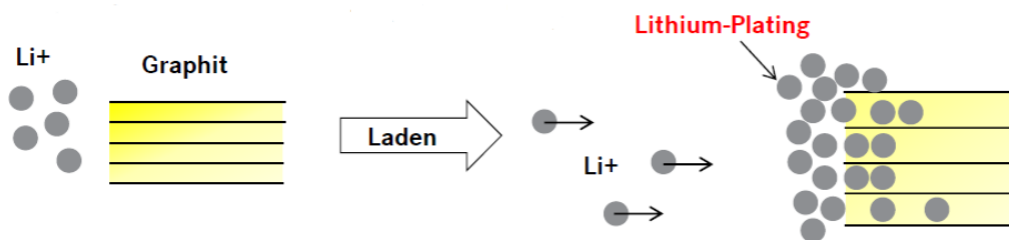


Abbildung 2.7: Modellvorstellung zum Auftreten von Lithium-Plating bei Einlagerung in die Graphitschichten.

Ein großer Teil der Lithiumablagerung ist reversibel und lagert sich nachträglich in die Graphitanode ein oder wird beim anschließenden Entladen wieder dem Zellzyklus zugeführt. Jedoch gilt das nicht für die gesamte Menge an abgeschiedenem Lithium. Ein Teil reagiert unter Neubildung der SEI mit dem Elektrolyten oder wird durch den Verlust des elektrischen Kontaktes zur Anode passiviert. Dieser Lithiumanteil ist im Folgenden irreversibel verloren. [15, 17, 19]

Eine Modellskizze für das Einlagerungsverhalten einer abgeschiedenen großen Menge an metallischem Lithium ist in Abbildung 2.8 gegeben.

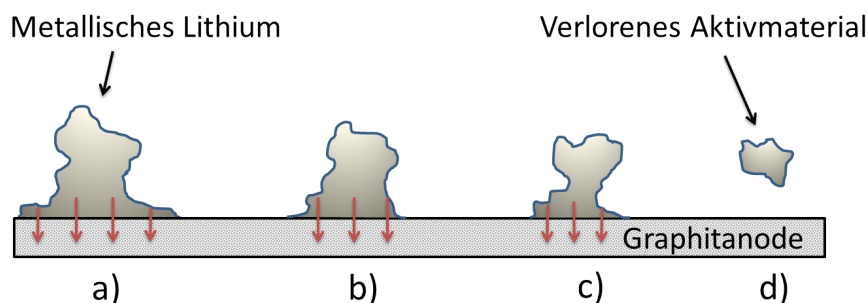


Abbildung 2.8: Modellskizze für den Verlauf der Einlagerung bei reversiblen und irreversiblen Lithium-Plating.

In den Bereichen a) bis c) hat das abgeschiedene Lithium noch leitenden Kontakt zur Anode. Ein Anteil davon kann deswegen in der Relaxationszeit nachträglich interkalieren. Verliert ein Partikel den Kontakt zur Elektrode ist dies nicht mehr möglich. Daraus resultiert irreversibles Plating, siehe d).

Metallisches Lithium weist in der elektrochemischen Spannungsreihe ein geringeres Potenzial als lithiiertes Graphit auf. Unterschreitet das Anodenpotenzial das Potenzial von metallischem Lithium, kommt es zu Plating. Abbildung 2.9 zeigt die gemessenen Potenzialverläufe während der Ladung einer Zelle bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

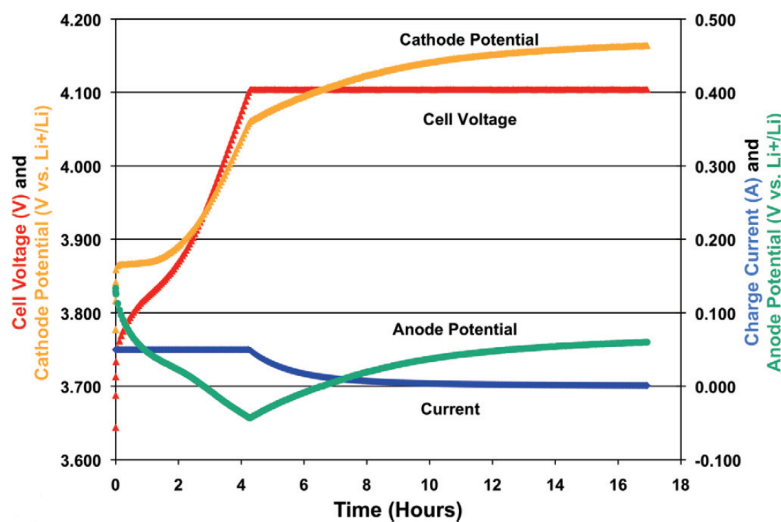


Abbildung 2.9: CCCV-Ladung einer Lithium-Ionen-Zelle bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit auftretendem Lithium-Plating. Nachgewiesen durch negatives Anodenpotenzial in Bezug auf Li/Li^+ mit Hilfe einer Referenzelektrode. [17]

Je nach Temperatur und Ladestrom kann das Unterschreiten des Potenzials von metallischem Lithium schon direkt zu Beginn der Ladung eintreten. [19] In der Abbildung erfolgt dieser Vorgang nach ca. 2 Stunden. Mit der Absenkung des Ladestroms in der CV-Phase nähert sich das Anodenpotenzial wieder einem Wert von mehr als 0 V in Bezug auf Li/Li^+ an. Nachdem das Potenzial über 0 V gestiegen ist, findet kein weiteres Plating statt.

2.3.3 Auswirkungen von Lithium-Plating

Bei Lithium-Plating wird metallisches Lithium an der Graphitanode abgeschieden. Dazu werden die für den Ladungsaustausch einer Lithium-Ionen-Zelle benötigten Lithium-Ionen gebunden. Durch den Verlust von aktiven Ladungsträgern in der Zelle kommt es zur Kapazitätsdegradation. Nach einer weitverbreiteten Definition hat eine Zelle bei einer Kapazität von unter 80 % der Ausgangskapazität das Ende der Zellebensdauer erreicht.

Durch Lithium-Plating, welches zwischen Graphitanode und SEI-Schicht auftritt, kommt es teilweise zu Brüchen in der SEI-Schicht, wodurch wieder Kontakt zwischen Lithium und Elektrolyt herrscht und sich die SEI-Schicht an der Stelle neu bildet. Dies hat zur Folge, dass der Innenwiderstand der Zelle zunimmt und die Zellperformance sinkt. [16, 20, 21]

Des Weiteren bilden sich bei der Reaktion zwischen Elektrolyt und metallischem Lithium Gase, die zum Aufblähen der Zelle führen.

Darüber hinaus können sich Dendriten, spitze kristalline Strukturen aus metallischem Lithium, bilden, die im Extremfall durch den Separator wachsen und einen Kurzschluss zwischen den Elektroden hervorrufen. Dann folgt ein thermisches Durchgehen der Zelle bei hohen Temperaturen, welches ein Sicherheitsrisiko mit sich bringt und als stark sicherheitsgefährdend einzuordnen ist. [14, 22] Eine 18650-Lithium-Ionen-Zelle nach dem thermischen Durchgehen ist in Abbildung 2.10 zu sehen.



Abbildung 2.10: 18650-Lithium-Ionen-Zelle nach dem thermischen Durchgehen.

2.3.4 Berechnung der theoretischen Volumenzunahme bei Lithium-Plating

Bei der Ladung der Zelle werden die Lithium-Ionen in der Graphitanode eingelagert. Dabei füllen sie die freien Räume zwischen den Graphitschichten. Der Volumenzuwachs der Graphitanode während der Vollladung liegt etwa bei 10 %. [6] Für diesen Vorgang wird weniger Volumen benötigt, als wenn beide Materialien derselben Menge separat vorliegen würden. Die Volumenänderung der Kathode bei Deinterkalation der Lithium-Ionen wird im nachfolgenden Beispiel vernachlässigt, da diese mit etwa 1 % bei NMC [23] nicht ins Gewicht fällt. Wird beispielsweise eine Ladungsmenge von $C = 1 \text{ Ah}$ der Gesamtladungsmenge in Form von metallischem Lithium an der Oberfläche der Graphitanode abgeschieden, kann die Menge an Lithium n_{Li} , die für die Übertragung von 1 Ah nötig ist mit der Elementarladung e und der Avogadro-Konstante N_{A} folgendermaßen berechnet werden:

$$n_{\text{Li}}(C = 1 \text{ Ah}) = \frac{C}{e \cdot N_{\text{A}}} = 37,31 \text{ mmol} \quad (2.5)$$

Im vollgeladenen Zustand binden sechs C-Atome ein Lithium-Atom. Daher wird die sechsfache Stoffmenge an Kohlenstoff $n_{\text{C}}(1 \text{ Ah}) = 223,8 \text{ mmol}$ für die Einlagerung von 1 Ah an Lithium benötigt. Bei einem molaren Volumen von Graphit $V_{\text{m,C}_6}$ von $5,29 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ [24] ergibt sich somit das Volumen der Graphitanode $V_{\text{C}_6}(1 \text{ Ah})$ zu ca. $1,184 \text{ cm}^3$. Bei einer Volumenzunahme der Graphitanode um 10 % während der Ladung, resultiert für die Volumenänderung der Graphitanode $\Delta V_{\text{C}_6}(1 \text{ Ah})$:

$$\Delta V_{\text{C}_6}(1 \text{ Ah}) = 0,118 \text{ cm}^3 \quad (2.6)$$

Die Stoffmenge $n_{\text{Li}}(1 \text{ Ah})$ mit einem molaren Volumen des Lithiums $V_{\text{m,Li}}$ von $13,02 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ [24] nimmt ein Volumen $V_{\text{Li}}(1 \text{ Ah})$ von $0,485 \text{ cm}^3$ ein. Wenn also eine komplette Amperestunde in Form von Lithium-Plating abgeschieden wird und sich nicht einlagert, ergibt dies folgende zusätzliche Volumenzunahme $\Delta V(1 \text{ Ah})$:

$$\Delta V(1 \text{ Ah}) = V_{\text{Li}}(1 \text{ Ah}) - \Delta V_{\text{C}_6}(1 \text{ Ah}) = 0,485 \text{ cm}^3 - 0,118 \text{ cm}^3 = 0,367 \text{ cm}^3 \quad (2.7)$$

Dies würde bei den im Versuch eingesetzten Elektroden mit den Abmessungen von 188 mm x 122 mm eine Dickenzunahme von 16 μm hervorrufen. Würde sich das Lithium gleichmäßig abscheiden, könnte aus der Dickenzunahme an einer beliebigen Position auf der Zelloberfläche mit Gleichung (2.8) direkt auf die Menge an Plating geschlossen werden.

$$C_{\text{Li-Pl}} = \frac{\Delta V(C_{\text{Li-Pl}}) \cdot e \cdot N_{\text{A}}}{V_{\text{m,Li}} - 0,1 \cdot 6 \cdot V_{\text{m,C}_6}} \quad (2.8)$$

Dies ist allerdings in der Praxis aufgrund von Inhomogenitäten im Zellaufbau und der Bildung von Dendriten nicht der Fall.

Daher kann mit einzelnen Messpunkten auf der Zelloberfläche nur bedingt die Menge an abgelagertem Lithium bestimmt werden.

Da Lithium-Plating an einzelnen lokal begrenzten Punkten beginnt, kann bei falscher Wahl des Messpunktes keine Zelldickenzunahme trotz Plating detektiert werden. Der optimale Punkt zur Messung der Zelldicke hängt stark vom Zelltyp ab. Dieser muss daher vor der Charakterisierung durch Öffnen einer geplatteten Zelle bestimmt werden.

Durch Messung der Änderung des Gesamtvolumens könnte dieser Schritt umgangen werden. Jedoch wäre dies messtechnisch nur mit erheblichem Mehraufwand durchführbar. Zudem würden sich Effekte wie Temperaturänderung und Gasung wesentlich stärker auswirken.

2.4 Nachweismethoden von Lithium-Plating - Stand der Technik

Dieser Abschnitt behandelt die derzeit verwendeten Methoden zur Erkennung des Schädigungseffektes Lithium-Plating.

2.4.1 Kapazitätsabnahme

Die zurzeit meist genutzte Methode zum Nachweis von Lithium-Plating ist die Messung des Rückganges der Kapazität. Dazu wird die zu untersuchende Zelle zu einer festen Parameterkonfiguration mehrfach gezykelt. Die Abnahme der Kapazität ist dabei ein Maß für die Schädigung der Zelle. Allerdings sind bei geringer Schädigung sehr viele Zyklen nötig, um eine Kapazitätsabnahme festzustellen. Außerdem überlagern sich hierbei weitere Alterungseffekte. Die Messmethode ist sehr zeitaufwendig, da für jede einzelne Parameterkonfiguration viele Zyklen gefahren werden müssen. Im Beispiel in Abbildung 2.11 ist eine Lithium-Ionen-Zelle bei -5 °C mit 10 A geladen worden. Dies entspricht einer starken Schädigung der verwendeten Zelle, was sich in der signifikant abnehmenden Kapazität widerspiegelt.

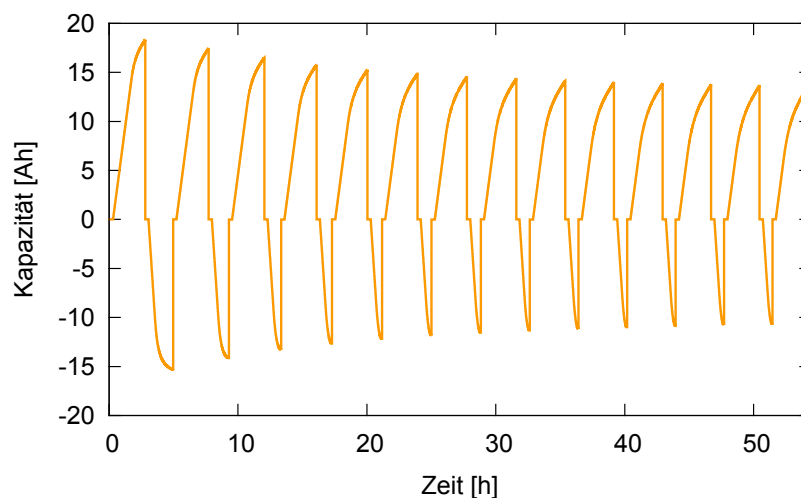


Abbildung 2.11: *Messung der Kapazität einer Lithium-Ionen-Zelle während einer Ladung mit 10 A bei einer Temperatur von -5 °C . Deutlich ist der Kapazitätsverlust nach jedem Zyklus zu erkennen.*

2.4.2 Spannungsdelle beim Entladen

Direkt nach der Ladung wird die Zelle mit geringem Strom entladen. Wenn es während der Ladung zu Lithium-Plating gekommen ist, tritt eine Spannungsdelle wie in Abbildung 2.12 auf. Das oxidierte Lithium befindet sich etwa 100 mV unterhalb des Potentials der lithiierten Graphitanode. Somit ergibt sich eine höhere Zellspannung

aus der Differenz von Kathoden- und Anodenpotenzial. Je größer hierbei die Spannungsdelle ausfällt, desto mehr Lithium wurde abgeschieden. Allerdings kann mit dieser Methode nicht auf die Menge des Lithium-Platings geschlossen werden, da es sich bei dem hier sichtbaren Anteil nur um den reversiblen Teil handelt. Bereits passivierte Lithium-Ansammlungen haben auf den Verlauf der Entladespannung keinen Einfluss mehr. Somit ist diese Methode nur ein qualitativer Nachweis. [15]

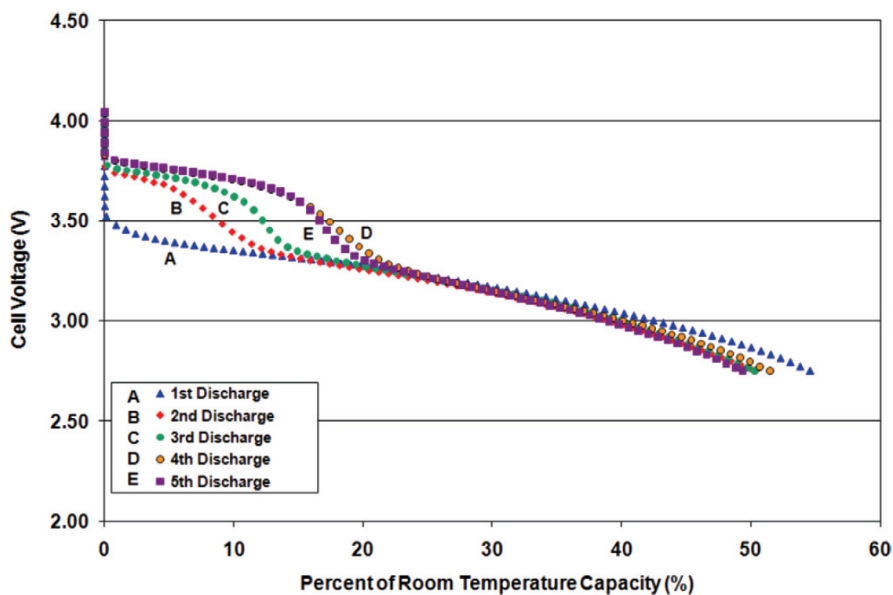


Abbildung 2.12: Entladekurven einer Lithium-Ionen-Zelle bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ohne Plating (A) und mit Plating (B-E) während des vorangegangenen Ladezykluses. [17]

2.4.3 Referenzelektrode / Halbzelle

Mit einer zusätzlichen Referenzelektrode innerhalb der Zelle oder bei einer anoden-seitigen Halbzelle kann das Potenzial zwischen Li/Li^+ und der Graphitanode überwacht werden. Falls das Potenzial unterhalb von $0\text{ V vs. Li}/\text{Li}^+$ liegt, kommt es während der Ladung zu Lithium-Plating. [15] Die Herstellung solcher Laborzellen ist sehr aufwändig und kostenintensiv und für Serienzellen nicht möglich. Wie nach Kapitel 2.3.2 kann anhand des Verlaufs des Anodenpotenzials Lithium-Plating während der Ladung erkannt werden (s. Abb. 2.9).

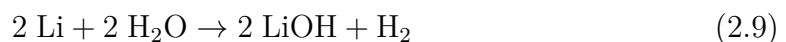
2.4.4 Post-mortem-Untersuchungen

Für Post-mortem-Untersuchungen wird die Zelle geöffnet und damit zwangsläufig zerstört. Dies wird in geeigneter Umgebung, Abzug oder ggf. Glovebox, durchgeführt. Aus Sicherheitsgründen wird die Zelle in der Regel vorher vollständig entladen. Damit wird eine Gefährdung durch Kurzschluss ausgeschlossen. Für die Post-mortem-Charakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen steht eine Vielzahl von chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Ist eine ausreichende Schädigung durch Lithium-Plating erfolgt, lässt sich das metallische Lithium bereits mit dem bloßen Auge als grau-silbernen Niederschlag auf der Anode, wie in Abbildung 2.13, erkennen. Bei der Untersuchung werden dazu die einzelnen abwechselnd gestapelten Lagen von Kathode und Anode freigelegt.



Abbildung 2.13: *Erkennbares Lithium-Plating anhand silbrig metallischem Lithium am Rand der Graphitanode.*

Als zusätzlicher Nachweis für metallisches Lithium kann auf die betreffende Stelle Wasser gegeben werden, wobei im Falle von metallischem Lithium Reaktionsgleichung (2.9) abläuft:



2.5 Ladeprofile

Für die Ladung der Lithium-Ionen-Zellen gibt es verschiedene Standardladeverfahren, wobei der Strom jeweils der bestimmende Parameter ist. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Ladeprofile erläutert und anschließend als Verlauf von Strom und Spannung während der Ladephase geplottet.

2.5.1 CC-Ladung

Bei der CC-Ladung (engl.: *constant current*) wird mit einem konstanten Strom bis zu einer vorgegeben Ladeschlussspannung geladen. Ist diese erreicht, wird der Ladevorgang beendet.

In Abbildung 2.14 ist der Verlauf von Strom und Spannung während der CC-Ladung aufgetragen. Die Zelle wird mit einem konstanten Strom von 20 A geladen und bei Erreichen der Ladeschlussspannung von 4,15 V wird der Ladevorgang beendet. Bei dieser Lademethode wird abhängig von Ladestrom, Temperatur und Akkutyp allerdings nur eine Teilladung von etwa 80 % erreicht.

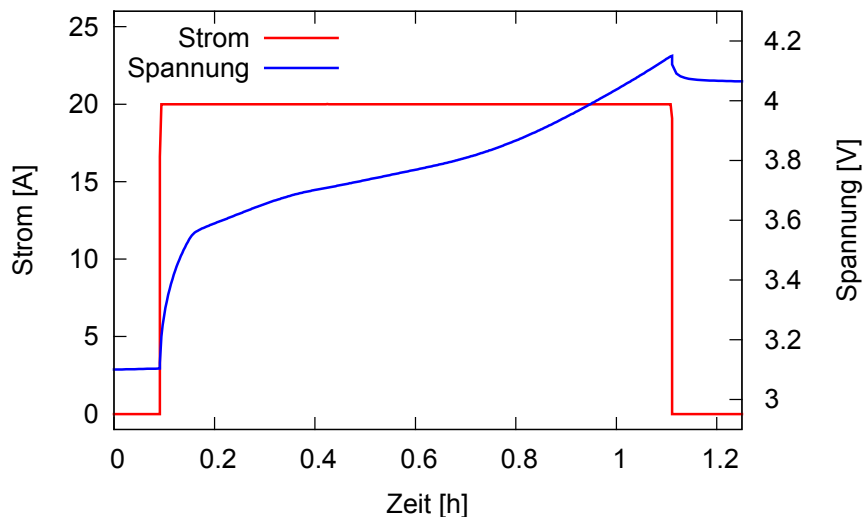


Abbildung 2.14: CC-Profil: Strom- und Spannungsverlauf einer Ladung mit konstantem Strom von 20 A und einer Ladeschlussspannung von 4,15 V.

2.5.2 CCCV-Ladung

Bei der CCCV-Ladung (engl.: *constant current constant voltage*) werden der Strom und die Spannung aufeinanderfolgend jeweils konstant gehalten. In Abbildung 2.15 ist der Verlauf von Strom und Spannung während der CCCV-Ladung dargestellt. Bis zur Ladeschlussspannung von 4,15 V wird der Strom im Beispiel von 20 A, wie bei der CC-Ladung, konstant gehalten. Anschließend wird die Ladung allerdings nicht beendet, sondern die Ladeschlussspannung gehalten und der Strom dementsprechend geregelt. Bei dieser Lademethode wird der Akku vollständig aufgeladen. Der zeitliche Anteil beim gleichen Zellbeispiel wie in Abschnitt 2.5.1 für die noch fehlenden etwa 20 % Kapazität zur Vollladung benötigt hier allerdings noch einmal ca. 50 % mehr Ladezeit.

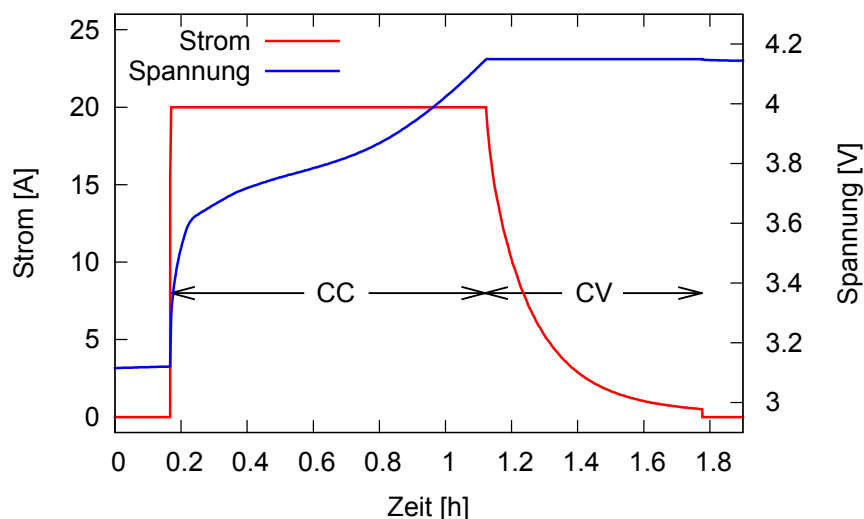


Abbildung 2.15: CCCV-Profil: Strom- und Spannungsverlauf einer Ladung mit konstantem Strom von 20 A und einer Ladeschlussspannung von 4,15 V.

2.5.3 Pulsladung

Die Pulsladung besteht aus konstanten Ladestromphasen mit vergleichsweise hohen Strömen, die periodisch von Ladepausen unterbrochen werden. Die eingeladene Ladungsmenge Q ist dabei von dem konstanten Ladestrom I und der Zeit des anliegenden Ladestromes t abhängig:

$$Q = I \cdot t \quad (2.10)$$

In der Abbildung 2.16 ist bis zum Erreichen der Ladeschlussspannung die Länge der Pulsladung τ_{Ladung} gleich der anschließenden Pausenzeit τ_{Pause} gewählt, woraus sich für das Verhältnis τ von Lade- zu Periodendauer folgender Wert ergibt:

$$\tau = \frac{\tau_{\text{Ladung}}}{\tau_{\text{Pause}} + \tau_{\text{Ladung}}} = 0,5 \quad (2.11)$$

Die Strompulse sind im Beispiel mit 40 A und einer Ladungsmenge von 1 Ah gewählt, womit sich mit Hilfe der Gleichungen (2.10) und (2.11) eine anschließende Pausenzeit von 90 s errechnen lässt. Nach Erlangen der Ladeschlussspannung von 4,15 V wird auch hier der Strom angepasst, jedoch bleiben die Pulse bezüglich der Ladungsmenge gleich groß und dauern somit länger. Als Folge des Innenwiderstands der Zelle resultiert bei periodisch angelegtem Strom ein Anstieg der Spannung, welche einen sägezahnartigen Verlauf nimmt. Bei sinkendem Strom zum Ende der Ladung flacht dieses Verhalten ab.

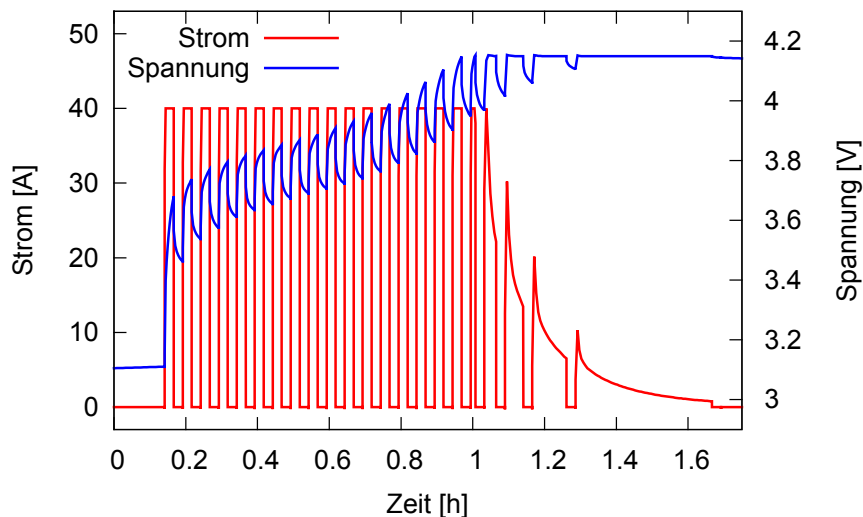


Abbildung 2.16: Strom- und Spannungsverlauf einer Pulsladung mit Strompulsen von 40 A und einer Ladungsmenge von 1 Ah mit einer Ladeschlussspannung von 4,15 V.

2.5.4 Pulsladung inklusive Entladepuls

Um die Stromaufnahme durch die Zelle zu verbessern, kann die Pulsladung variiert werden. Dies kann beispielsweise durch kurze, im Vergleich zur Ladestromstärke betragsmäßig höhere, Entladepulse passieren. Einerseits würde durch den hohen Ladestrom der Pulsladung die Eigenerwärmung aufgrund des Innenwiderstands der Zelle erhöht und somit eine schnellere Ladung auch bei tiefen Temperaturen ermöglicht werden und andererseits wird durch den Entladepuls eine gewisse Menge von nicht eingelagertem Lithium von der Graphitanode abgezogen und somit die Anfälligkeit für Lithium-Plating gemindert. [25] Im Beispiel wurde die Ladung mit einem Puls von 20 A und einer Länge von 10 s begonnen. Gefolgt von 0,5 s Pause, dem Entladepuls von -40 A mit einer Länge von 1 s und abschließend 2 s Pause. Periodisch wurde dies bis zur Ladeschlussspannung von 4,15 V fortgesetzt. In der Abbildung 2.17 ist der Verlauf von Strom und Spannung während der Ladung dargestellt.

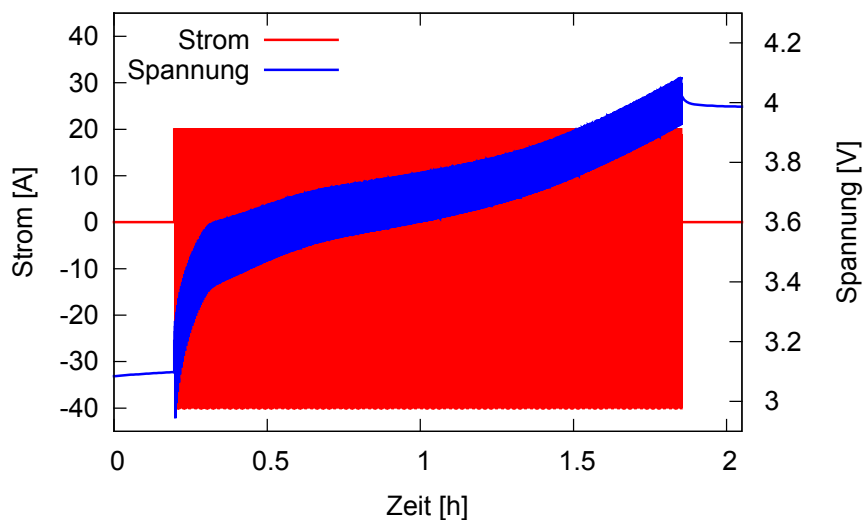


Abbildung 2.17: Strom- und Spannungsverlauf einer Pulsladung mit Ladepulsen von 20 A und kurzen Entladepulsen von -40 A bei einer Ladeschlussspannung von 4,15 V.

Da durch die schnelle Pulsfolge der Stromverlauf nicht klar zu erkennen ist, wurde in Abbildung 2.18 eine einzelne Periode dargestellt.

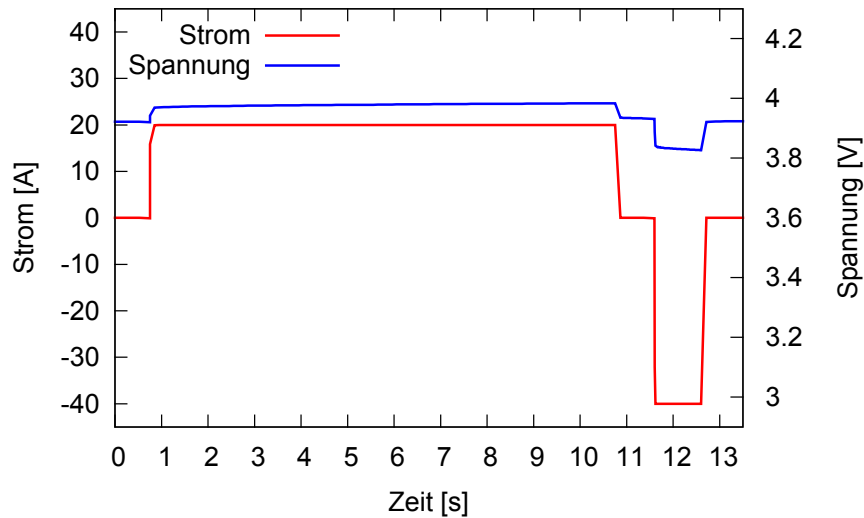


Abbildung 2.18: Ausschnitt einer Periode vom Strom- und Spannungsverlauf einer Pulsladung mit Ladepulsen von 20 A und kurzen Entladepulsen von -40 A.

Nach dem längeren Ladepuls folgt der kürzere aber stärkere Entladepuls. Die Spannung nimmt bei angelegtem Ladestrom leicht zu und bricht proportional zum Innenwiderstand der Zelle beim Entladepuls ein. Anschließend relaxiert die Spannung der Lithium-Ionen-Zelle in Richtung der Ruhespannung des momentanen Ladezustandes.

2.5.5 Ladung mit konstanter Leistung

Die Leistung P ist das Produkt aus Strom I und Spannung U :

$$P = I \cdot U \quad (2.12)$$

Zur Ladung wird die Spannung der Zelle gemessen und der nach Gleichung (2.12) erlaubte Strom der Zelle zugeführt. In der Abbildung 2.19 ist der Verlauf von Strom und Spannung während einer Ladung mit konstanter Leistung von 60 W gezeigt. Die Ladeschlussspannung wurde bei 4,15 V festgelegt. Im Verlauf der Ladung nimmt die Spannung stetig zu und der Strom wird dementsprechend gesenkt.

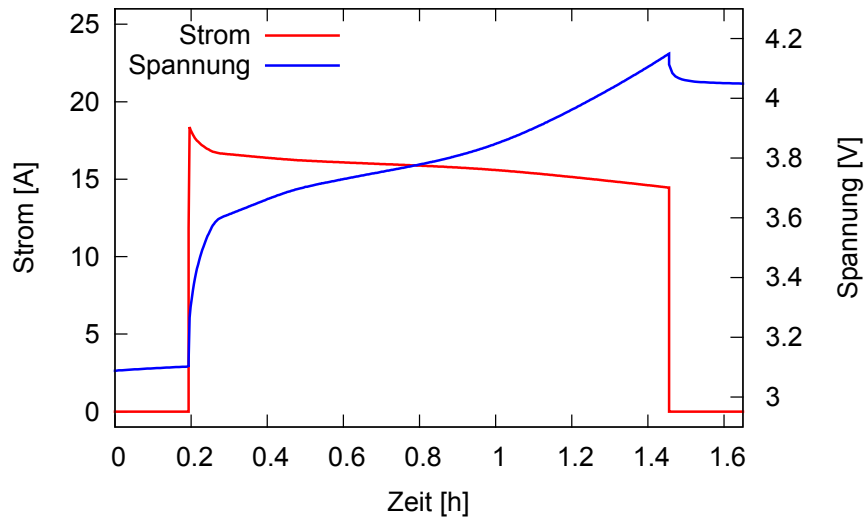


Abbildung 2.19: Strom- und Spannungsverlauf einer Ladung mit konstanter Leistung von 60 W.

Bei dieser Art der Ladung kann eine vorhandene Energiequelle mit begrenzter Leistung über die gesamte Ladezeit optimal genutzt werden. Ebenso lassen sich Ladegeräte kostenseitig auf eine bestimmte Ladeleistung optimieren.

3 Charakterisierung des Lithium-Plating-Verhaltens anhand der Zelldickenmessung

Dieses Kapitel beinhaltet die Vorstellung der Messmethode der Zelldickenmessung und die Umsetzung in Form eines Messaufbaus. Anschließend wird dieser verifiziert und die Beurteilung der Kriterien zum Lithium-Plating-Verhalten anhand der Zelldickenmessung dargelegt.

3.1 Beschreibung der Messmethode

Unter Standardbedingungen nimmt das Volumen einer Lithium-Ionen-Zelle mit Graphit als Anodenmaterial während der Ladung zu und geht nach der Entladung wieder auf den Anfangswert zurück. Bei der Methode der Zelldickenmessung wird die Volumenänderung anhand der lokalen Dickenänderung der Zelle festgestellt. Wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, gibt es bei Auftreten von Lithium-Plating eine zusätzliche Dickenzunahme. Zur Unterscheidung zwischen Lithium-Plating und der normalen Graphitausdehnung während der Ladung ist zu Beginn eine Referenzmessung ohne das Auftreten von Lithium-Plating bei geringem Strom aufzunehmen, die im Folgenden aufgrund der Analogie zur OCV-Kurve („Open Circuit Voltage“), einer Auftragung der Ruhespannung über den Ladezustand, „Open Circuit Thickness“ (OCT) genannt wird. Bei der Messung werden bestimmte Ladezustände der Lithium-Ionen-Zelle angefahren und die dazugehörige Dickenänderung notiert. Wenn dann bei Auftreten von Lithium-Plating die Dickenzunahme nach kurzer Relaxationszeit wieder auf den entsprechenden OCT-Wert zurückfällt, handelt es sich hierbei um reversibles Lithium-Plating. Bleibt eine Dickenzunahme auch nach längerer Wartezeit vorhanden, wird von irreversiblen Lithium-Plating gesprochen.

Die Anzahl der Elektrodenschichten im Zellstapel bewirkt hierbei eine Mittelung

der gemessenen Ausdehnung. Dadurch wirken sich lokale Inhomogenitäten weniger auf die Messung aus. [26]

3.2 Aufbau und Beschreibung der Messtechnik

Für die Vermessung der Zelldickenzunahme ist eine Messvorrichtung nach Abbildung 3.1 entwickelt worden.

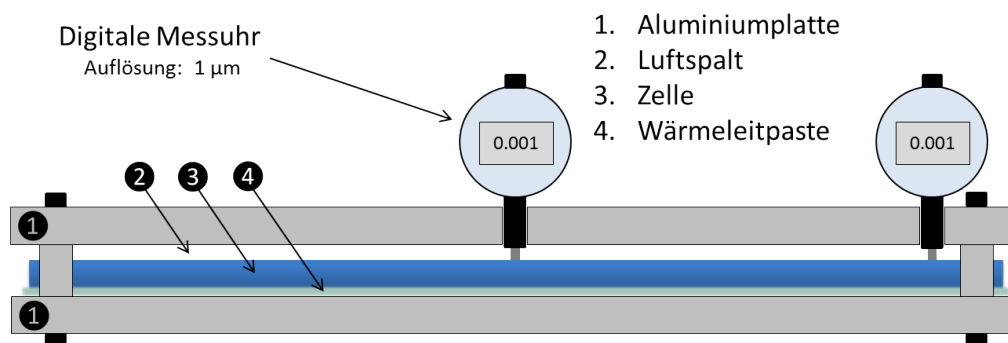


Abbildung 3.1: Skizze des Aufbaus zur Messung der Zelldicke mit einer Auflösung von 1 µm.

Der Messaufbau besteht aus 2 Aluminiumplatten, die durch Abstandsbolzen voneinander getrennt sind. Auf die untere Aluminiumplatte ist die zu untersuchende Zelle mit aushärtender Wärmeleitpaste aufgeklebt. In der oberen Platte befinden sich zwei Messuhren mit einer Auflösung von 1 µm (vgl. Tab. A.1). Eine Messuhr ist in der Mitte der Zelle positioniert, die andere Messuhr befindet sich am Rand der Zelle. Beide Messuhren messen jeweils auf der Oberfläche der Zelle.

Der Messaufbau zur Messung der Zelldicke ist, wie Abbildung 3.2 zeigt, in die Konfiguration des Messstandes eingebettet.

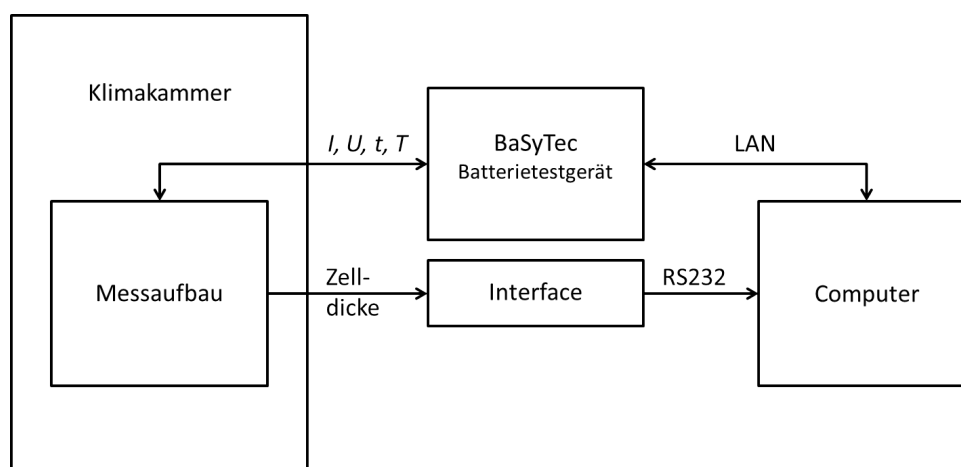


Abbildung 3.2: Konfiguration des Messstandes.

Der Messaufbau befindet sich in einer Klimakammer, die extern auf eine bestimmte Temperatur eingestellt werden kann. Die Daten der momentanen Zelldicke an den Messuhren werden über ein Interface mit Hilfe des RS232-Anschlusses an den Computer übertragen. Außerdem werden die Werte Strom I , Spannung U , Zeit t und Temperatur T des Messstandes mit Hilfe des Batterietestgerätes BaSyTec via LAN an den Computer weitergeleitet. Die installierte BaSyTec-Software auf dem Computer speichert die erhaltenen Ergebnisse inklusive der Zelldicke fortlaufend in eine Textdatei. Weiterhin erlaubt diese Software das Schreiben von Prüfplänen mit denen Lade- und Entladeprofile beliebig programmiert werden können. Der Arbeitsbereich des Batterietestgerätes ist dabei Tabelle A.2 im Anhang zu entnehmen.

Die praktische Umsetzung der Skizze zur Messung der Zelldicke ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

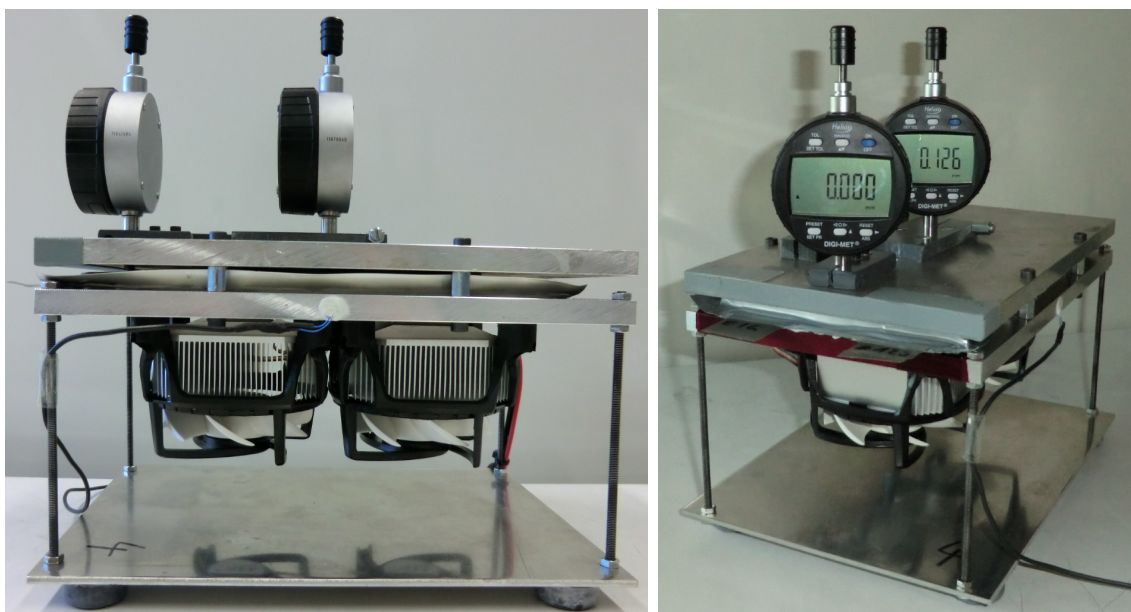


Abbildung 3.3: *Seiten- und Diagonalansicht des verwendeten Messaufbaus.*

Um während der Lade- und Entladevorgänge eine konstante Temperatur zu gewährleisten, wird die untere Aluminiumplatte temperaturgeregelt. Zur Kühlung werden Peltierelemente eingesetzt, die die entwickelte Wärme der Zelle abführen. Die Kühlung der Peltierelemente erfolgt mittels CPU-Lüftern. Die Temperaturmessung der Regelung erfolgt über einen in die Aluminiumplatte eingelassenen externen Sensor mit einer Auflösung von 0,1 °C.

3.2.1 Die verwendete Lithium-Ionen-Zelle

Für die Versuchsdurchführung wird eine Lithium-Ionen-Pouch-Zelle (vgl. Tab. A.3) mit einer Nennkapazität von 20 Ah, wie in Abbildung 3.4 illustriert, verwendet. Die Zelle besitzt als Kathodenmaterial NMC und eine Graphitanode. Die Nennspannung liegt bei 3,65 V. Länge, Breite und Höhe der Zelle außen sind: 217 mm x 142 mm x 7,2 mm. Die inneren Abmessungen ohne die Falz liegen bei: 198 mm x 128 mm x 7,2 mm. Die Elektroden innerhalb der Zelle besitzen einen Überlapp bei dem die Kathode kleiner ist als die Anode. Die Länge und Breite der Kathode ist 188 mm x 122 mm, woraus sich eine Fläche von knapp 230 cm² ergibt.

In der Produktion wird eine Zelle in der Regel zur Formierung bereits 2-3 Mal mit geringem Strom gezykelt. Dabei wird eine möglichst dünne SEI-Schicht ausgebildet. Um sicher zu gehen, dass die Formierung abgeschlossen ist, wird vor dem Einsatz jeder neuen Zelle zur Bestimmung des Lithium-Plating-Verhaltens eine Art Restformierung vorgenommen. Dazu wird die Zelle durch CCCV-Ladung mit 10 A Anfangsstrom geladen. Die Ladeschlussspannung liegt bei 4,15 V und das Abbruchkriterium der Ladung ist ein Strom von unter 0,5 A. Anschließend wird die Zelle mit 20 A im CCCV-Modus bis zu einer Spannung von 3 V entladen. Das Abbruchkriterium ist ein Entladestrom von 0,5 A. Dieser Zyklus wird achtmal ausgeführt. Im Verlauf dieser Restformierung ändert sich die Kapazität noch um ca. 1 %. Anschließend sind keine weiteren Änderungen im Zellverhalten in Bezug auf die Formierung feststellbar.

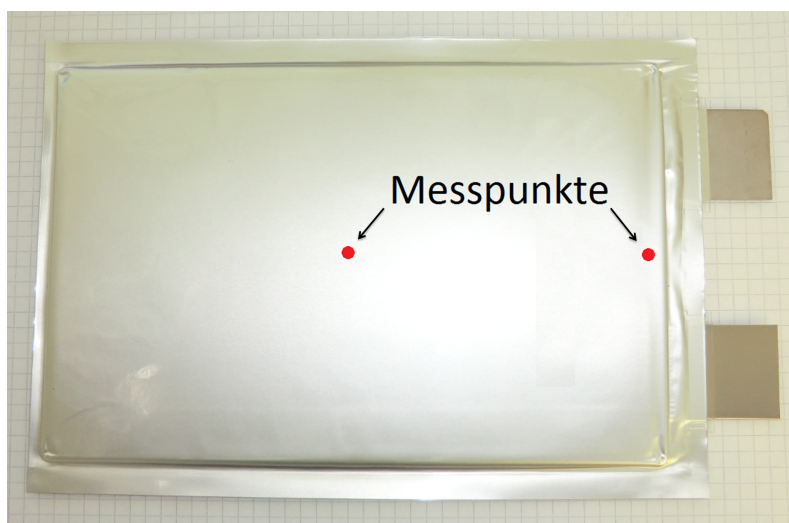


Abbildung 3.4: Foto der verwendeten Lithium-Ionen-Zelle mit eingezeichneten Messpunkten von Mitte und Rand.

3.2.2 Wahl der Messpunkte

Als Folge der Inhomogenitäten im Zellaufbau ist die Wahl des Messpunktes für eine erfolgreiche Messung von entscheidender Bedeutung. Aus Vorversuchen sind deutliche Unterschiede zwischen dem Plating-Verhalten der Zelle am Rand und dem Rest bekannt. Der Rand weist ein scharfes und lokal begrenztes, der Rest der Zelle ein homogenes und flächiges Plating-Verhalten auf. Der Ort an dem es zuerst zu

Plating kommt ist zellspezifisch und kann durch Öffnung der Zelle im Falle von auftretendem Plating bestimmt werden. An Abbildung 2.13 aus Kapitel 2.4.4 ist deutlich zu sehen, dass das Plating der verwendeten Zelle anhand eines dünnen Streifens aus metallischem Lithium am Rand der Graphitanodenoberfläche beginnt. Die eingezeichneten Messpunkte in Abbildung 3.4 von Mitte und Rand, ausgestattet mit jeweils einer Messuhr, decken somit die beiden zur Charakterisierung der Zelle nötigen Bereiche optimal ab und bilden eine gute Kombination aus Aufwand und Ergebnis. Der Rand-Messpunkt befindet sich dabei 6 mm von der Kante entfernt.

3.3 Verifikation des Messstands

In diesem Abschnitt wird die Temperaturregelung des Messstands während eines Versuchs analysiert und die größtmögliche Abweichung der Zelltemperatur zur vorgegebenen Solltemperatur ermittelt. Des Weiteren wird der Temperaturgang des Messstandes und die Auswirkungen auf die Messung untersucht.

3.3.1 Temperaturregelung

Der in der Klimakammer befindliche Versuchsaufbau wird durch Peltierelemente zur Kühlung auf einer konstanten Temperatur gehalten. Dies ist notwendig, da durch Lade- und Entladevorgänge während der Messung Abwärme entsteht, die die Messung beeinträchtigen würde. Hierzu werden die Peltierelemente über einen in die untere Aluminiumplatte eingelassenen Temperatursensor per Zweipunktregelung gesteuert. Bei einer konstanten Versuchstemperatur von beispielsweise 25 °C werden bei Überschreiten von 25,0 °C die Peltierelemente eingeschaltet und bei Erreichen der Solltemperatur wieder ausgeschaltet. Der Temperaturverlauf während einer Messung mit abwechselnder Ladung und Entladung ist in Abbildung 3.5 gezeigt.

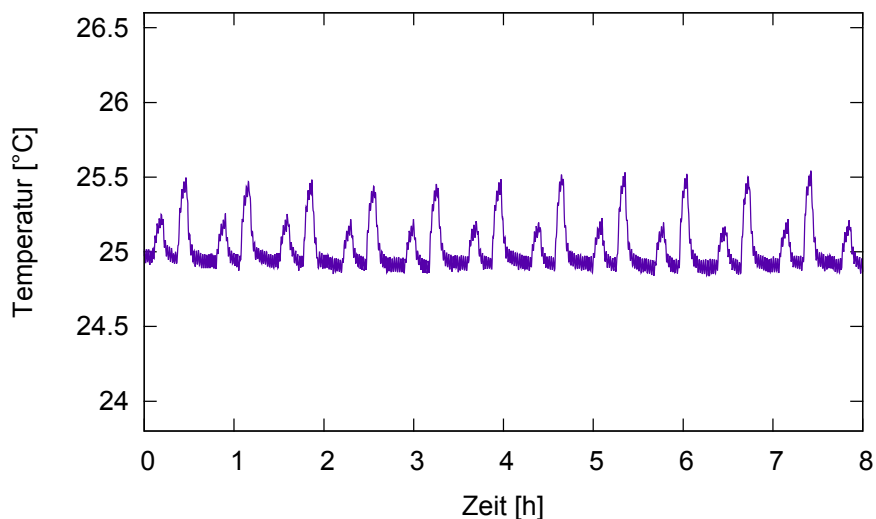


Abbildung 3.5: Temperaturverlauf während einer Messung mit abwechselnder Ladung und Entladung von 4 Ah einer Lithium-Ionen-Zelle mit einer Kapazität von 20 Ah. Der Lade- und Entladestrom lag jeweils bei 20 A.

Die Graphik verläuft über 8 Stunden Messzeit und zeigt bei Ladung einen kleineren und bei Entladung einen größeren Anstieg der Temperatur, da bei der Ladung eine endotherme Reaktion abläuft. Allerdings spielt der größere Peak der Entladung keine Rolle, denn dieser ist für den zu untersuchenden Ladungsprozess nicht entscheidend und relaxiert bis zur darauffolgenden Ladung wieder auf die Solltemperatur. Die Temperaturschwankung während eines Versuches befindet sich aufgrund der Temperaturregelung innerhalb eines Bereiches von ± 1 °C um den Temperatursollwert. Um die Funktionsweise der Zweipunktregelung erkennen zu können, ist in Abbildung 3.6 ein kleinerer Ausschnitt der Temperaturmessung dargestellt. Auffällig sind die Regelvorgänge auch oberhalb von 25 °C, die durch den in die Aluminiumplatte eingelassenen Temperatursensor zu erklären sind, welcher sich näher an den regelnden Komponenten befindet und frühzeitiger die Solltemperatur erreicht.

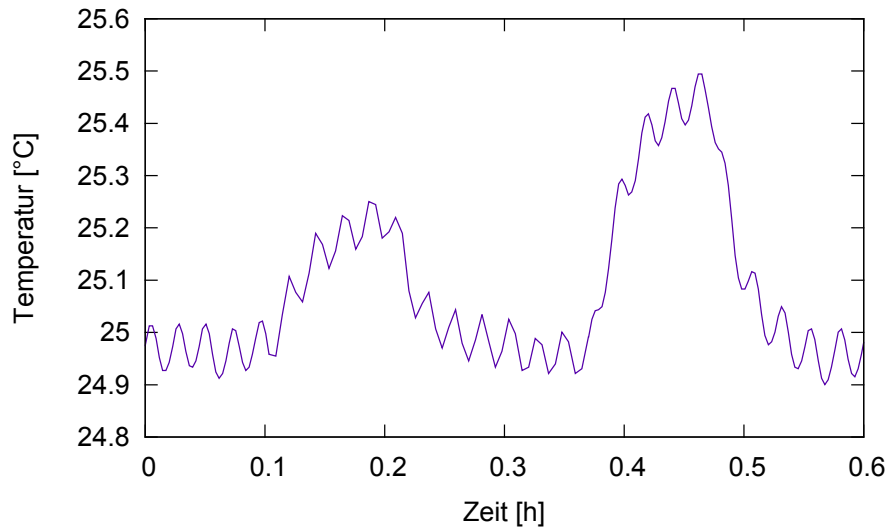


Abbildung 3.6: Ausschnitt des Temperaturverlaufs aus Abbildung 3.5 mit Zweipunktregelung.

3.3.2 Temperaturgang

Zur Feststellung des Einflusses der Umgebungstemperatur auf die Messung, wird der Messstand in der Klimakammer in einem Temperaturbereich von -25 °C bis 45 °C einmal mit eingebauter Zelle und einmal ohne Zelle vermessen. Dabei liegt die Messuhr im Falle der eingebauten Zelle ganz normal auf der Oberfläche der Zelle auf. Wenn der Messstand ohne Zelle betrieben wird, liegt die Messuhr auf der unteren Aluminiumplatte auf.

Dehnt sich der Messstand aus, nimmt die gemessene Zelldicke ab, weil sich der Abstand der beiden Aluminiumplatten vergrößert. Im Falle der eingebauten Zelle dehnt sich diese ebenfalls aus und wirkt dem entgegen. Es gilt für die Dickenänderung Δd mit Ausdehnungskoeffizient der Zelle α_{Zelle} , Dicke der Zelle D_{Zelle} , Ausdehnungskoeffizienten des Messstandes $\alpha_{Messstand}$ und der Länge der Platten und Boltzen $l_{Platte+Boltzen}$ bei einer Temperaturänderung ΔT die Gleichung (3.1).

$$\Delta d = (\alpha_{Zelle} \cdot D_{Zelle} - \alpha_{Messstand} \cdot l_{Platte+Boltzen}) \cdot \Delta T \quad (3.1)$$

Die Ergebnisse sind Abbildung 3.7 zu entnehmen.

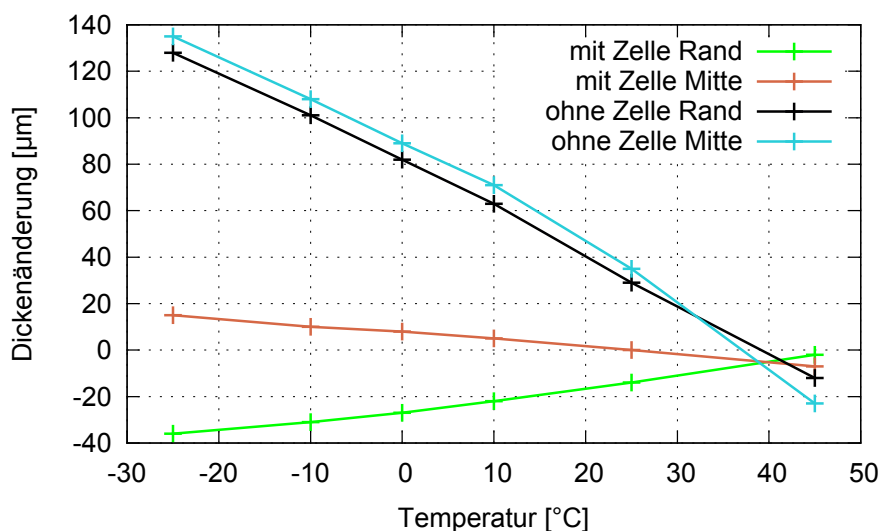


Abbildung 3.7: Temperaturgang von -25 °C bis 45 °C mit und ohne Zelle bei gleichzeitiger Messung der Dickenänderung an den Messpunkten Rand und Mitte.

Die Messungen ohne Zelle weisen wie zu erwarten war eine deutlich größere Steigung von $> 2\frac{\mu\text{m}}{\text{K}}$ auf. Die Messungen mit Zelle kompensieren die Ausdehnung des Messstandes. Der Messpunkt des Randes überkompensiert sogar die Ausdehnung und weist eine gegengerichtete Steigung auf. Dieser Effekt ist möglicherweise mit der größeren Menge an Elektrolyt am Rand der Zelle zu erklären, wobei es sich um eine Flüssigkeit handelt, die im Vergleich zum Feststoff einen größeren Ausdehnungskoeffizienten besitzt.

Entscheidend für die Versuche ist die Dickenänderung mit eingebauter Zelle in dem Temperaturbereich von $\pm 1\text{ °C}$ um den Temperatursollwert. Die Ausdehnung mit Zelle ergibt im Mittel eine Steigung von etwa $0,43\frac{\mu\text{m}}{\text{K}}$. Damit ergibt sich im Temperaturbereich eine Ausdehnung von weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$, welche nicht mehr von der Messuhr mit einer Auflösung von $1\text{ }\mu\text{m}$ registriert werden kann und somit nicht zur Beeinflussung der Messergebnisse führt.

3.4 Bestimmung der OCT/OCV

Dieser Abschnitt behandelt zwei wichtige, charakteristische Eigenschaften der verwendeten Lithium-Ionen-Zelle, nämlich den Verlauf der OCV und der OCT.

Zur Bestimmung der OCV wird die Zelle zunächst entladen. Anschließend werden jeweils definierte Ladungsmengen von beispielsweise 1 Ah schrittweise eingeladen. Dazwischen werden ausgedehnte Pausen eingefügt, in denen die Spannung auf einen sich nicht mehr ändernden Spannungswert relaxiert. Aus diesem Vorgehen resultiert Abbildung 3.8.

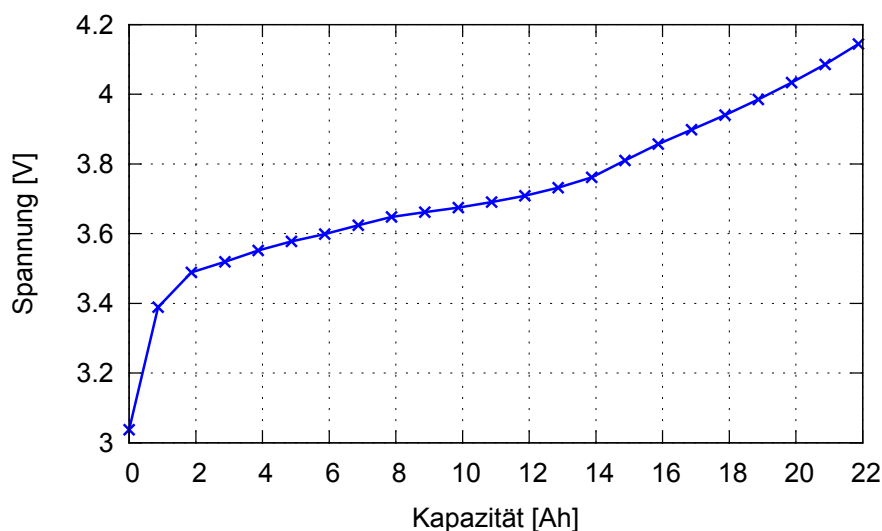


Abbildung 3.8: Verlauf der OCV der verwendeten Lithium-Ionen-Zelle aufgetragen über der Kapazität.

Analog findet die Bestimmung der OCT in Bezug auf die Dickenänderung der Zelle statt. Der Verlauf der Zelldickenänderung über der Kapazität ist in Abbildung 3.9 aufgetragen.

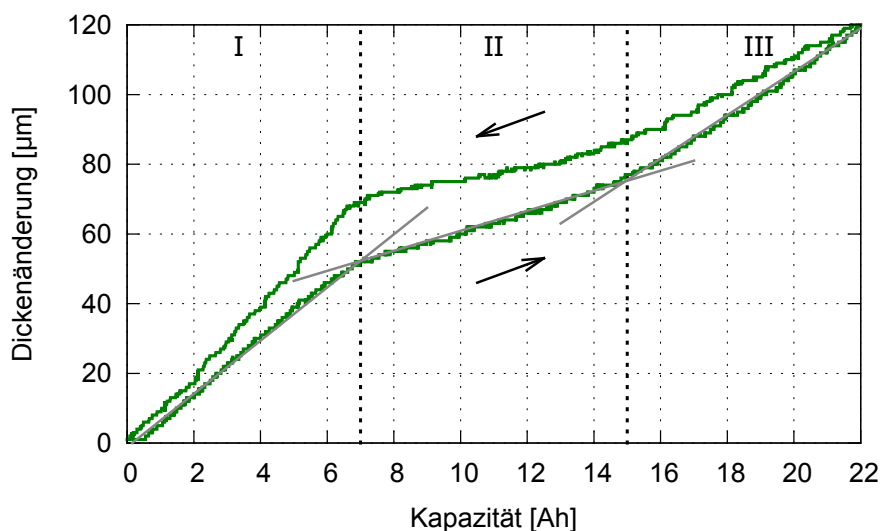


Abbildung 3.9: Verlauf der Dickenänderung eines Vollzykluses mit eingezeichneten Geraden zur Visualisierung der unterschiedlichen Steigungsbereiche der Zelldicke.

Hierbei steht der untere Pfeil von links nach rechts für den Verlauf während der Ladung und der andere Pfeil für die Entladung. Aufgrund unterschiedlicher Steigungen bei der Dickenzunahme lässt sich der Graph in drei Bereiche aufteilen (I-III). Mit den eingezeichneten Geraden wird die Wahl der Einteilung verdeutlicht. Die mittleren Steigungen während der Ladung in den drei Bereichen sind: I mit $7,43 \frac{\mu\text{m}}{\text{Ah}}$, II mit $3,13 \frac{\mu\text{m}}{\text{Ah}}$ und III mit $6,14 \frac{\mu\text{m}}{\text{Ah}}$. Anhand dieser Werte ist zu erkennen, dass in Bereich II die geringste Volumenzunahme eintritt.

Mit der in Abbildung 3.8 und 3.9 jeweils aufgetragenen Kapazität auf der Abszisse kann auf die zur Dickenänderung gehörige Zellspannung geschlossen werden.

3.5 Kriterien zur Beurteilung des Lithium-Plating-Verhaltens

Mit der Zelldickenmethode kann Lithium-Plating anhand der Dickenzunahme, wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, nachgewiesen werden. Während einer Standardladung erfolgt eine Dickenzunahme die zum größten Teil auf das Einlagern der Lithium-Ionen in die Graphitanode zurückzuführen ist. Die Unterschiede zwischen normaler

Ladung, reversiblen Plating und irreversiblen Plating werden an den Verläufen der Zelldicke in den Abbildungen 3.10 bis 3.12 erläutert.

Die Lithium-Ionen-Zelle ist in Abbildung 3.10 bei einer Temperatur von 45 °C per CC-Ladung mit einem Strom von 10 A geladen worden.

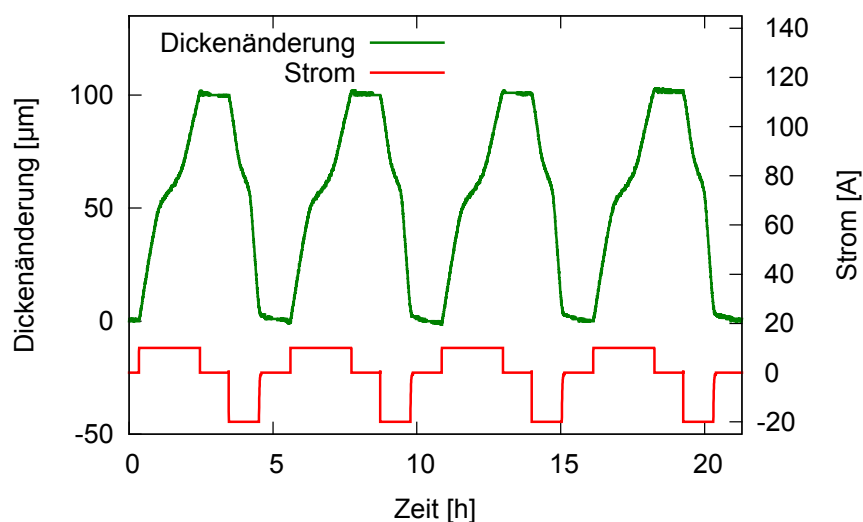


Abbildung 3.10: *Beispiel der Zelldickenmessung bei einer Temperatur von 45 °C und einem Ladestrom von 10 A ohne Lithium-Plating.*

Dies entspricht bei dieser Temperatur einer Standardladung bei der **kein Lithium-Plating** auftritt. Unter diesen Bedingungen ist die Zelldickenzunahme allein aufgrund der Einlagerung der Lithium-Ionen in die Graphitanode zurückzuführen und verläuft flach im Bereich der anschließenden Pause. Nach der Entladung geht die Zelldicke wieder auf ihren Ursprungswert, ohne Offset, zurück. Des Weiteren weisen Messungen ohne Lithium-Plating im Allgemeinen eine hohe Reproduzierbarkeit im Bereich von wenigen Mikrometern auf.

In Abbildung 3.11 erfolgte die Ladung bei 15 °C mit 13 A.

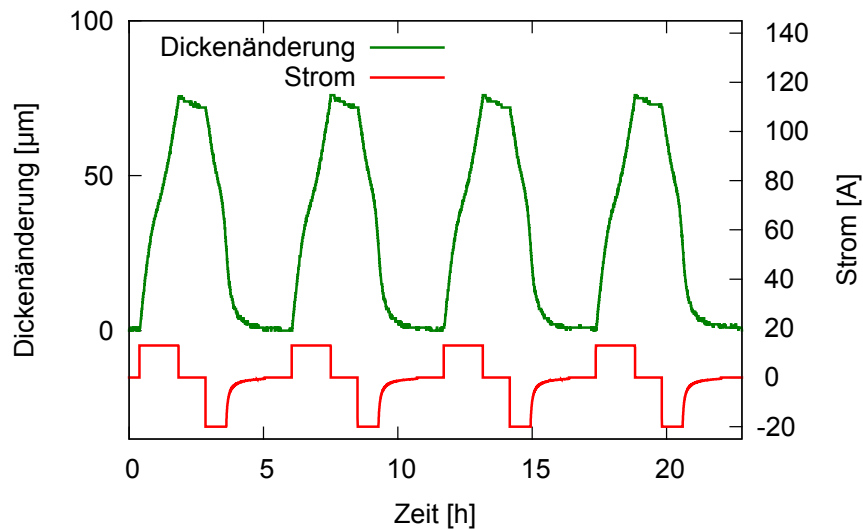


Abbildung 3.11: Beispiel der Zelldickenmessung bei einer Temperatur von 15 °C und einem Ladestrom von 13 A mit reversiblen Lithium-Plating.

Bei der Ladung mit 13 A sind jeweils leichte Überschwinger am Ende der ansteigenden Flanke während des Ladevorganges zu erkennen, die allerdings bei der Entladung komplett rückläufig sind und kein Offset auftritt. Dieser Verlauf wird als **reversibles Lithium-Plating** bezeichnet.

Die Abbildung 3.12 zeigt den Verlauf der Dickenänderung bei einem Ladestrom von 16 A und einer Temperatur von ebenfalls 15 °C.

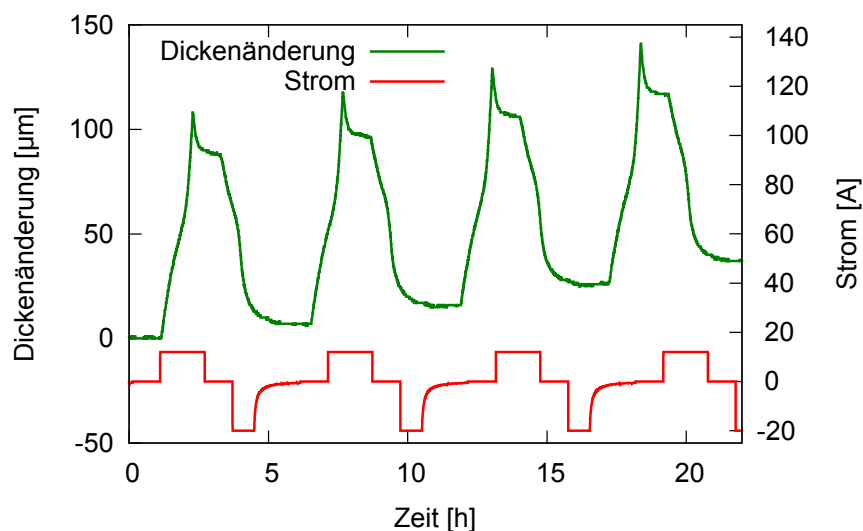


Abbildung 3.12: Beispiel der Zelldickenmessung bei einer Temperatur von 15 °C und einem Ladestrom von 16 A mit irreversiblen Lithium-Plating.

Es sind starke Überschwinger und ein nach der Entladung verbleibender Offset sichtbar. Das **irreversible Lithium-Plating** ergibt sich hier bei einem Strom von 16 A und einer Temperatur von 15 °C, wobei von Zyklus zu Zyklus eine zusätzliche Dickenzunahme stattfindet.

Die Ladeschlussspannung liegt jeweils bei 4,15 V.

Anhand der Darstellung der Zelldicke aufgetragen über der Kapazität für einen Ladevorgang unter Standardladebedingungen ohne Plating verglichen mit einem hohen Ladestrom mit auftretendem Lithium-Plating sind die Zusammenhänge von reversiblen Lithium-Plating und irreversiblen Lithium-Plating noch einmal in Abbildung 3.13 verdeutlicht.

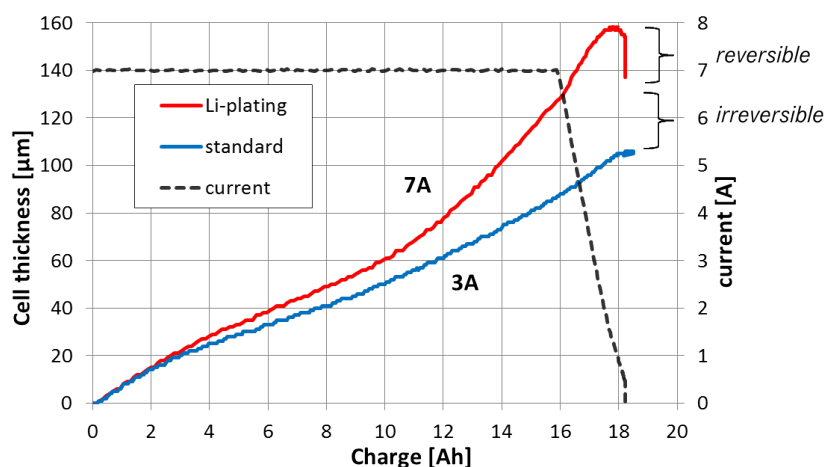


Abbildung 3.13: Darstellung von reversiblen und irreversiblen Lithium-Plating mit einem Standardladestrom von 3 A und einem zu Lithium-Plating führenden Ladestrom von 7 A bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ per CCCV-Ladung. Zusätzlich ist der Verlauf des Ladestromes von 7 A bei der CCCV-Ladung dargestellt. [26]

Bei Lithium-Plating steigt die Dickenzunahme der Zelle im Vergleich zur Standardladung schon nach geringer Ladungsmenge stärker an. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass mehr Lithium-Ionen an der Anode ankommen, als eingelagert werden können. Das Maximum der Zelldicke bildet hierbei den Punkt an dem die Diffusion der Lithium-Ionen zur Anode genauso schnell verläuft, wie die Einlagerung der Lithium-Ionen in die Graphitanode. In der CV-Phase nimmt die Dicke bei geringem Strom wieder teilweise ab. Dieser Anteil lagert sich nachträglich in die Graphitanode ein und wird als reversibles Lithium-Plating angesehen. Allerdings verbleibt auch eine Differenz in der Dickenzunahme im Bezug zur Standardladung, welche als irreversibles Lithium-Plating bezeichnet wird, da sich dieser Anteil nicht mehr in die Graphitanode einlagern kann.

3.6 Modifikation des Messstandes für den oberen Temperaturbereich

Unter der Voraussetzung, dass es während des Zyklisierens unter Standardladebedingungen nicht zur Gasung kommt, findet keine Zunahme der Dicke statt. Die

Abbildung 3.14 zeigt eine Zyklisierung bei 15 °C und 12 A bei der Plating ausgeschlossen werden kann.

Unter Standardladebedingungen bei tiefen Temperaturen und kleinen Zyklanzahlen bildet sich in der Zelle kein Gas. Die Messungen der Zelldicke verlaufen dann wie in Abbildung 3.14.

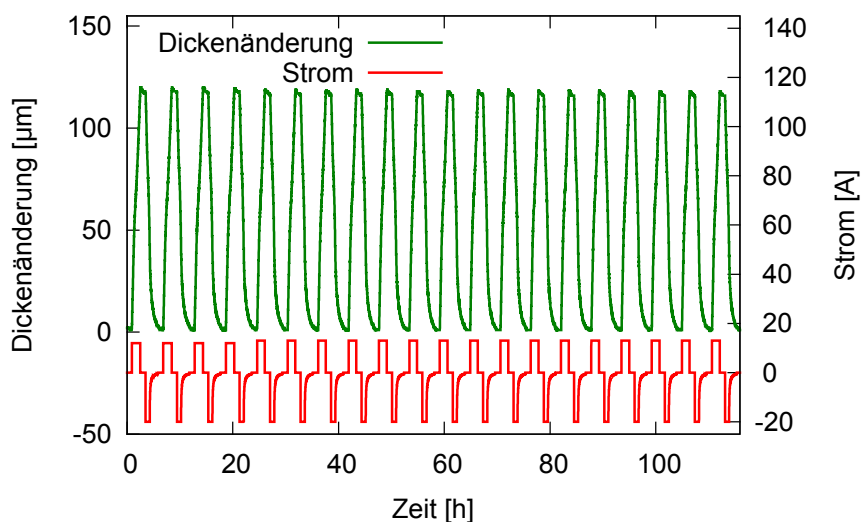


Abbildung 3.14: Zelldickenmessung bei einem Ladestrom von 12 A und einer Temperatur von 15 °C - ohne Lithium-Plating.

Über die gesamte Anzahl von Zyklen entsteht keine Änderung des Offsets. Dies wurde für Temperaturen ≤ 15 °C ermittelt.

Bei höheren Temperaturen genügt schon ein geringer Ladestrom, um eine sichtbare Dickenzunahme hervorzurufen. Dies zeigt die Messung in Abbildung 3.15 bei 45 °C und 5 A bei der es zu einer Dickenzunahme von einem Mikrometer bei jedem Zyklus kommt. Da bei diesem Strom Plating nicht der Grund sein kann, ist die Dickenzunahme auf Gasung zurückzuführen.

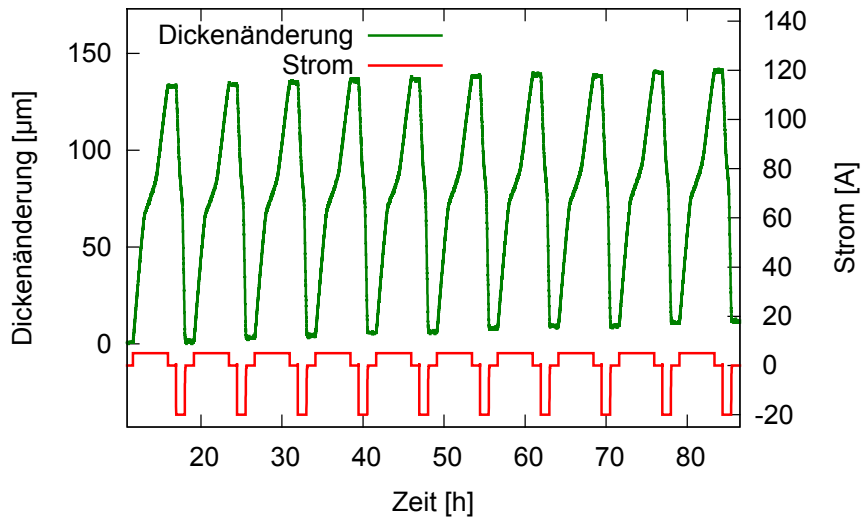


Abbildung 3.15: Zelldickenmessung bei einem Ladestrom von 5 A und einer Temperatur von 45 °C - ohne Lithium-Plating.

Um diese Vermutung zu bestätigen, wird ein Versuch mit auftretendem Lithium-Plating durchgeführt. Hierbei ist aus der Theorie bekannt, dass der Elektrolyt unter Gasbildung mit dem metallischen Lithium reagiert. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurde der Messstand, wie in Abbildung 3.16 zu sehen, umgebaut.

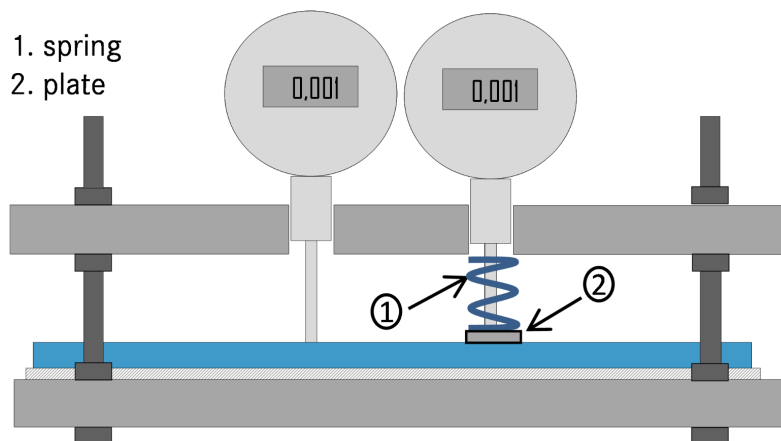


Abbildung 3.16: Umgebauter Messstand für Messung mit und ohne Feder. Beide Messuhren, einmal mit Feder und einmal ohne Feder ausgestattet, messen in einem zellcharakteristisch gleichen Bereich des Lithium-Plating-Verhaltens. [26]

Um einen geringen Einfluss der Zellinhomogenität zu haben, wurden die beiden Messuhren möglichst nahe nebeneinander positioniert. Außerdem wird eine der beiden Messuhren mit einer Feder und Unterlegscheibe ausgestattet, wodurch ein erhöhter Druck auf den Bereich um den Messpunkt ausgeübt wird. Somit wirkt sich entstehendes Gas auf diesen Messpunkt deutlich geringer als auf den Rest der Zelloberfläche aus. Bei Gasbildung müsste somit die Messuhr ohne Feder eine deutlich größere Dickenzunahme messen.

Bei dem nachfolgenden Versuch wurde die Zelle mit einem Strom von 12 A bei einer Temperatur von -5 °C stark geplattet. Die Zelldickenänderung mit und ohne Feder ist in Abbildung 3.17 aufgetragen.

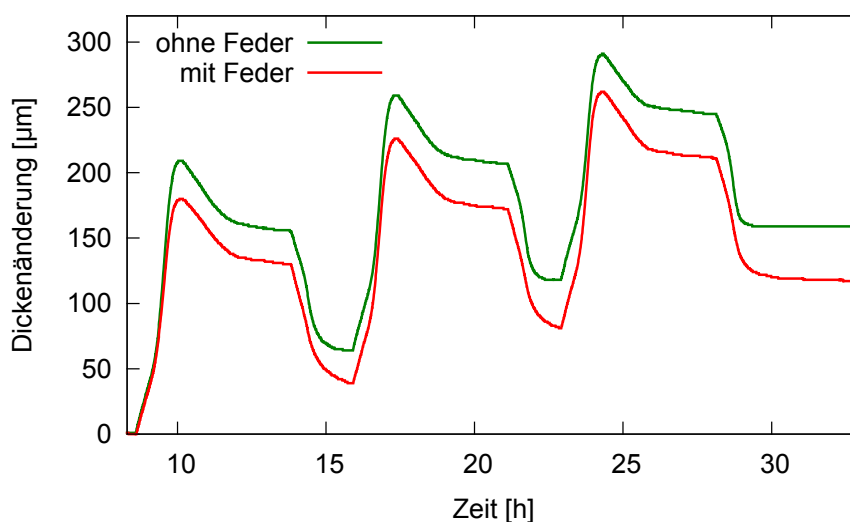


Abbildung 3.17: Vergleich der Zelldicke mit und ohne Feder bei starkem Lithium-Plating, 12 A und -5 °C .

An beiden Messpunkten konnte eine starke Zunahme der Dicke festgestellt werden, wobei die Messuhr ohne Feder eine größere Dickenzunahme aufweist. Daraus folgt, dass Gasung die gemessene Zelldicke beeinflusst. Dies bedeutet, dass die Entwicklung von Gas eine Verstärkung des gemessenen Effekts bei Lithium-Plating hervorruft. Ins Gewicht fällt der Effekt der Gasung allerdings nur bei sehr starker Zellschädigung durch Plating.

Bei Temperaturen über 15 °C wurde eine Dickenzunahme auch ohne Auftreten von Lithium-Plating festgestellt, wie Abbildung 3.15 bestätigt. Daraufhin wurden in den folgenden Versuchen Federn eingesetzt, um eine Dickenzunahme ohne Plating zu verhindern. Bei anschließenden Messungen unter identischen Parametern konnte keine Dickenzunahme mehr detektiert werden. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Dickenzunahme auch in diesem Fall auf Gasung zurückzuführen ist. In allen Messungen in der Arbeit über 15 °C wurden deswegen Federn verwendet.

Um eine Beeinflussung der Feder auf das Plating-Verhalten auszuschließen, wurde dazu ein separater Versuch durchgeführt. An einer Stelle auf der Zelle wurde mit einer anderen Feder ein noch stärkerer Druck erzeugt und die Zelle im Folgenden gezykelt. Der lokal erhöhte Druck hätte nämlich den Innenwiderstand der Zelle an dieser Stelle beeinflussen und zu verfrühtem Lithium-Plating führen können. Jedoch wurde bei anschließender Zellöffnung kein verstärkt vorkommendes Lithium-Plating an der Stelle mit dem erhöhten Druck gefunden. Es ist daher anzunehmen, dass die Feder das Plating-Verhalten nicht beeinflusst.

4 Messung und Auswertung

Dieser Abschnitt präsentiert die erlangten Ergebnisse des Lithium-Plating-Verhaltens von Voll- und Mikrozyklen der verwendeten Lithium-Ionen-Zelle durch die Zelldickenmessmethode, sowie deren Beurteilung und möglichen Einsatz in optimierten Ladeverfahren.

4.1 Vollzyklen

Bei den Vollladezyklen wird die Zelle per CCCV-Entladung bis auf 3 V entladen und anschließend per CC-Ladung bis zu einer Ladeschlussspannung von 4,15 V geladen. Die Messergebnisse der Vollzyklen werden zu den Temperaturen -20 °C , -10 °C , 0 °C , 15 °C , 25 °C und 45 °C aufgenommen, um das Lithium-Plating-Verhalten bei konstantem Ladestrom zur jeweiligen Temperatur bestimmen zu können. Dazu wird zu jeder festen Temperatur ein grober Sweep mit zunehmendem Ladestrom der Zyklen gefahren und anhand der Zelldickenmessung das Lithium-Plating-Verhalten bestimmt. Auf Grundlage von Kapitel 3.5 wird das Ergebnis beurteilt und zur näheren Eingrenzung ein feinerer Sweep, bzw. angepasste Ladeströme, gefahren. Jeweils wurde der Punkt für den erlaubten Ladestrom und der Beginn des irreversiblen Lithium-Platings für die oben genannten Temperaturen ermittelt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Form eines Arrhenius-Graphen.

4.1.1 Vom Sweep zum eindeutigen Ergebnis

In diesem Abschnitt wird beispielhaft das Vorgehen zur Ermittlung des erlaubten Ladestroms der CC-Ladung bei 15 °C veranschaulicht. Auch der Strom ab dem es zu irreversiblen Lithium-Plating kommt, wird analysiert.

Der erste grobe Sweep wurde bei 14 A begonnen und in 2 A-Schritten bis 22 A erhöht. Jeweils sind bis zu 3 Zyklen zu einem Ladestrom gefahren worden bis der

nächsthöhere Strom eingestellt wurde. Das Ergebnis der Zelldickenmessung dieses Sweeps ist in Abbildung 4.1 präsentiert.

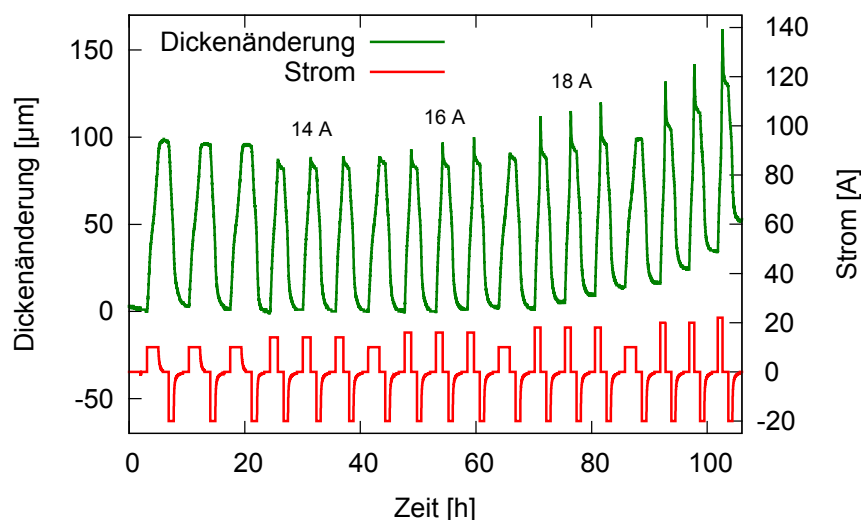


Abbildung 4.1: Ladestromsweep von 14 A bis 22 A bei 15 °C mit dazugehöriger Zelldickenänderung zur Ermittlung des erlaubten Ladestromes und dem Beginn des irreversiblen Lithium-Platings.

Aufgetragen sind der Strom und die dazugehörige Dickenänderung. Zu Beginn des Sweeps sind 3 Zyklen mit 10 A in CCCV-Ladung erfolgt, wobei ein höherer Ladezustand der Lithium-Ionen-Zelle erreicht wurde. Hierdurch fällt die Dickenänderung höher aus als bei den nachfolgenden Zyklen mit CC-Ladung. Anschließend folgen drei Zyklen mit 14 A bei denen leichte Überschwinger zu erkennen sind, also der erlaubte Ladestrom ohne Auftreten von Lithium-Plating noch unterhalb dieses Ladestromes zu suchen ist. Zur Findung des Stromes für den Beginn des irreversiblen Lithium-Platings wird der nächste Test, welcher in Abbildung 4.2 dargestellt ist, bei einem Strom von 16 A durchgeführt, da zu diesem Strom in Abbildung 4.1 zwar große Überschwinger zu erkennen sind, aber noch keine eindeutig bleibende Dickenzunahme sichtbar ist. Für Ströme oberhalb von 16 A ist das irreversible Lithium-Plating anhand der zurückbleibenden Dickenzunahme klar erkennbar.

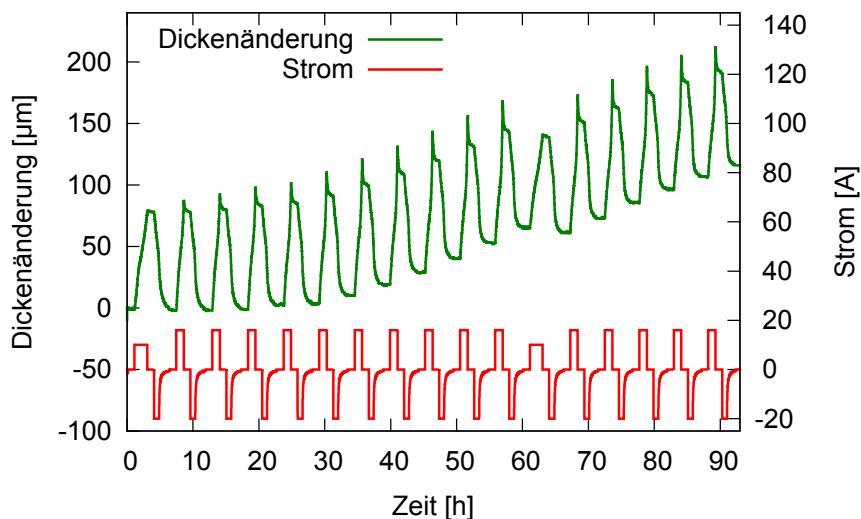


Abbildung 4.2: Zelldickenänderung bei einem Ladestrom von 16 A und einer Temperatur von 15 °C.

Spätestens nach dem 4. Zyklus ist auch bei einem Ladestrom von 16 A eine bleibende Dickenzunahme ersichtlich. Deshalb wird der Strom auf 14 A gesenkt, um den Punkt des Beginns von irreversiblen Lithium-Plating bei 15 °C zu finden. Die erhaltenen Messdaten der Dickenänderung für einen Ladestrom von 14 A sind in Abbildung 4.3 gezeigt.

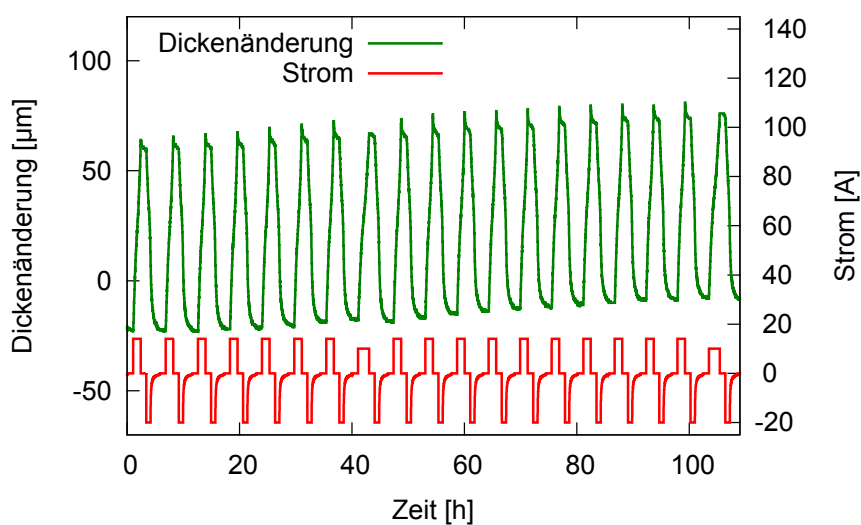


Abbildung 4.3: Zelldickenänderung bei einem Ladestrom von 14 A und einer Temperatur von 15 °C.

Hier ist die Zunahme der Dicke mit ca. $1 \mu\text{m}$ pro Zyklus nur noch sehr gering, jedoch vorhanden. Deswegen ist der Strom von 14 A immer noch zu hoch für den erlaubten Ladestrom ohne Schädigungseffekt. Für den erlaubten Ladestrom ohne Lithium-Plating wird der Strom weiter gesenkt. Erst bei einer Testreihe mit einem Ladestrom der CC-Ladung von 12 A und 13 A, welche in Abbildung 4.4 dargestellt ist, ergibt sich das endgültige Ergebnis bei 15°C .

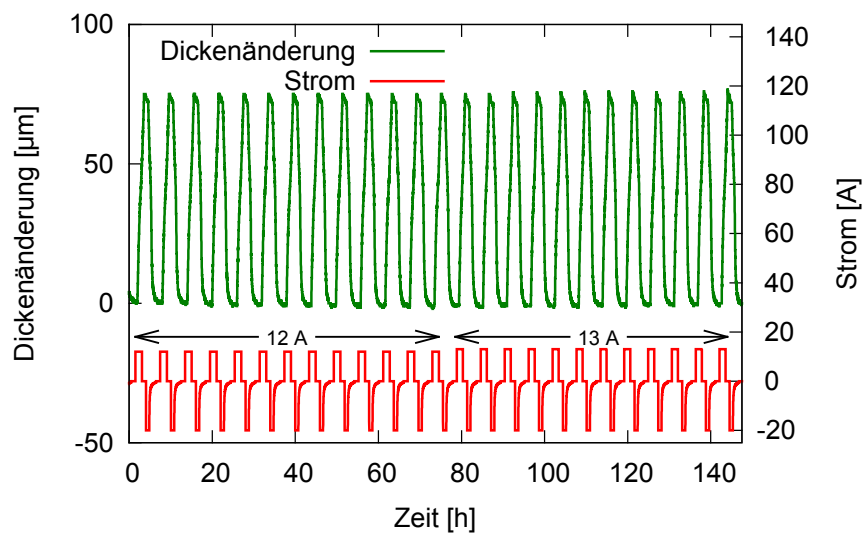


Abbildung 4.4: Zeldickenänderung bei einem Ladestrom von 12 A und 13 A und einer Temperatur von 15°C .

Bei 13 A sind noch minimal Überschwinger in der Dicke zu erkennen, deshalb wird der erlaubte Ladestrom bei 15°C auf 12 A begrenzt. Wird ein Ladestrom von 14 A überschritten, wie aus Abbildung 4.3 hervorgeht, ist in jedem Fall mit irreversiblen Lithium-Plating zu rechnen.

Das gleiche Verfahren wird bei den restlichen Temperaturen ebenfalls angewandt und führt zu der Ermittlung des erlaubten Ladestroms und des Wertes für den Beginn des irreversiblen Lithium-Platings zu der jeweils gegebenen Temperatur. In dem Übergangsbereich zwischen erlaubtem Ladestrom und dem Auftreten des irreversiblen Lithium-Platings tritt reversibles Lithium-Plating auf.

4.1.2 Ergebnis

Zusammengefasst sind die Ergebnisse für den maximal erlaubten Ladestrom und den Beginn des irreversiblen Lithium-Platings für den Temperaturbereich von -20 °C bis 45 °C in Tabelle 4.1.

Temperatur	Max. erlaubter Ladestrom	Irreversibles Lithium-Plating
-20 °C	1 A	1,4 A
-10 °C	1,9 A	2,2 A
0 °C	4,5 A	5 A
15 °C	12 A	14 A
25 °C	20 A	23 A
45 °C	38 A	44 A

Tabelle 4.1: Werte des maximalen Ladestroms und des Auftretens für irreversibles Lithium-Plating zu gegebenen Temperaturen einer 20 Ah Lithium-Ionen-Zelle.

In Abbildung 4.5 werden die Ergebnisse aus Tabelle 4.1 im sogenannten Arrhenius-Graph dargestellt. Auf der Ordinate ist der Strom logarithmisch aufgetragen. Die Abszisse setzt sich aus dem Kehrwert der Temperatur in Kelvin mal dem Faktor 1000 zusammen.

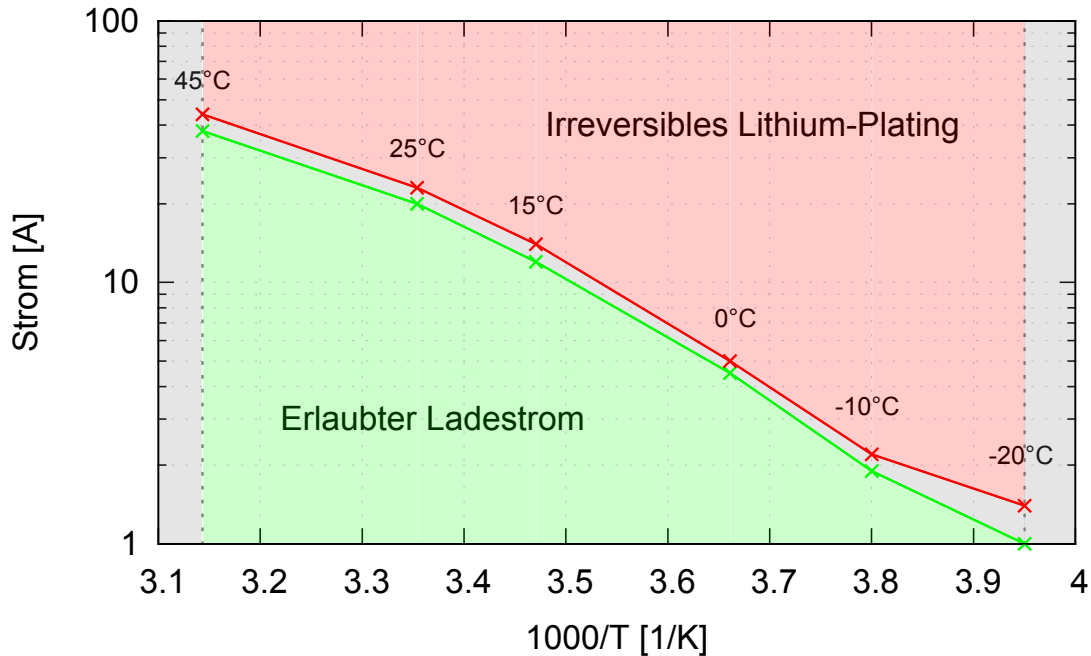


Abbildung 4.5: Arrhenius-Graph mit logarithmisch aufgetragenem Strom über reziprokem Wert der Temperatur im Temperaturbereich von -20 °C bis 45 °C . Aufgeteilt in erlaubten Ladestrom (grün) und irreversibles Lithium-Plating (rot). Die Grauzone bildet den Übergang beider Bereiche - Reversibles Lithium-Plating.

Laut Theorie der Arrhenius-Gleichung aus Kapitel 2.3.1 müsste sich in dieser Darstellung eine Gerade durch die Punkte legen lassen, um von einer festen Geschwindigkeitskonstante ausgehen zu können. Dies ist im Bereich von -10 °C bis 15 °C gegeben. Bei Temperaturen über 15 °C und bei -20 °C sind jedoch leichte Abweichungen von der Theorie zu erkennen.

Die Ladefähigkeit von Zellen wird von vielen Faktoren beeinflusst. Dazu gehören z.B. die Leitfähigkeit des Elektrolyten und die Interkalationsgeschwindigkeit in Graphit etc. Determinierend für den maximalen Strom ist jedoch immer der langsamste Prozess. Die Abnahme der Steigung bei höheren Temperaturen lässt sich dadurch begründen, dass der bei tieferen Temperaturen dominierende Prozess weniger ins Gewicht fällt. Die Limitierung wird durch einen anderen Prozess bewirkt, der signifikant erst bei höheren Strömen in Erscheinung tritt.

Im unteren Temperaturbereich liegt der Messpunkt sogar oberhalb der theoretischen Gerade. Dies ist möglicherweise durch die nicht exakte Feststellung des erlaubten

Ladestromes bei dieser Temperatur zu erklären. Grund dafür ist, dass das Plating-Verhalten bei sehr tiefen Temperaturen an diskreten, lokal stark begrenzten Stellen auftritt und gerade im Bereich der Messuhr nicht begonnen hat. Daher wurde vermeintlich ein zu hoher erlaubter Ladestrom ermittelt.

4.2 Mikrozyklen

Bei den Mikrozyklen werden die nach Kapitel 3.4 eingeteilten Bereiche I-III und deren Übergänge einzeln auf ihre Ladestromfähigkeit bei 0 °C untersucht. Anschließend werden die erlaubten Ladeströme der Mikrozyklen für Bereich II mit Hilfe der Steigung des Arrhenius-Graphens der Vollzyklen für die Temperaturen von 10 °C und 15 °C extrapoliert und anhand von Messungen bestätigt.

4.2.1 Aufstellung der Messmatrix

Die Mikrozyklen werden bei einer Temperatur von 0 °C durchgeführt. Bei diesen Temperaturen besteht kein Einfluss durch Gasung. Dies ist daher ein Kompromiss aus der eindeutigeren Ablesbarkeit der Versuchsergebnisse bei tieferen Temperaturen und der Dauer der Messzeit aufgrund des geringeren Ladestroms im Vergleich zu höheren Temperaturen.

Als Grundlage für die Ausgangspositionen der Mikrozyklen dient die Bereichseinteilung des OCT-Verlaufs aus Kapitel 3.4. Daher wird in den Bereichen I bis III und an den Übergängen von I zu II und II zu III jeweils ein Mikrozyklus durchgeführt. Die zur Bereichseinteilung und deren Übergängen gehörigen Spannungs- und Kapazitätswerte, die als Startwert der Mikrozyklen in BaSyTec genutzt werden, sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Bereich	Kapazität	zugehörige Spannung
I	4 Ah	$\sim 3,56$ V
I-II	7 Ah	$\sim 3,63$ V
II	11 Ah	$\sim 3,69$ V
II-III	15 Ah	$\sim 3,81$ V
III	18 Ah	$\sim 3,95$ V

Tabelle 4.2: Einteilung der Mikrozyklen.

Gezykelt wird mit ± 2 Ah um den jeweiligen Ladezustand.

4.2.2 Detaillierte Bestimmung des maximalen Ladestroms im Bereich II

Für die Mikrozyklen wird ein höherer erlaubter Ladestrom als bei der CC-Ladung der Vollzyklen erwartet, da sich das Anodenpotenzial in einem relaxierten Ausgangszustand befindet und die Ladungsmenge deutlich kleiner ist. Somit befindet sich das Potenzial der Anode zu gegebenem Ladungszustand im Vergleich zu den Vollzyklen höher in Bezug auf Li/Li^+ und kann zusätzlich mit der geringeren Ladungsmenge länger oberhalb von 0 V bleiben.

Der erlaubte Ladestrom bei Vollzyklen liegt nach Kapitel 4.1.2 bei der Temperatur von 0 °C bei 4,5 A (vgl. Tab. 4.1). Gestartet wurde zu Beginn mit einem hohen Ladestrom von 30 A im Bereich II. Dieser Ladestrom verursachte allerdings direkt Plating. Die aufgenommenen Werte der Zelldicke sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Starkes Lithium-Plating tritt hier bereits nach dem ersten Mikrozyklen auf.

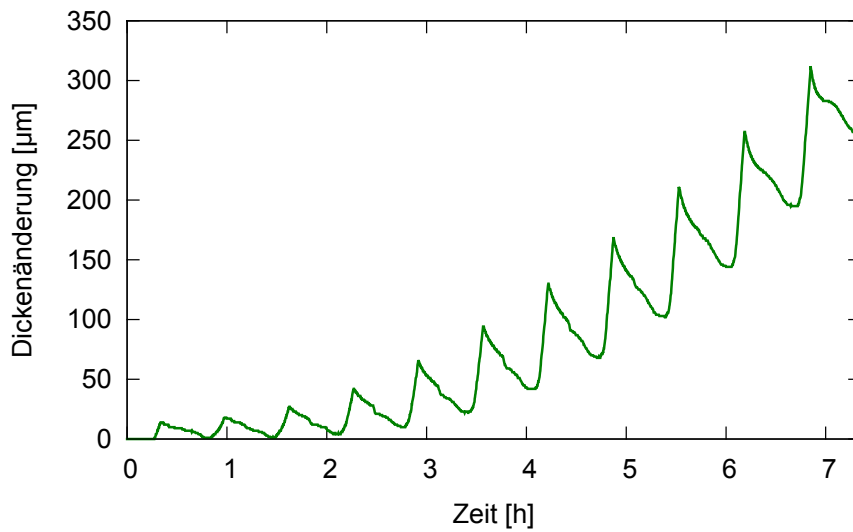


Abbildung 4.6: Auftretendes Lithium-Plating bei Mikrozyklen im Bereich II mit 30 A Ladestrom bei einer Temperatur von 0 °C.

Als Reaktion auf das früh beginnende Plating wurde der Ladestrom für den nächsten Versuch halbiert. Das Ergebnis für die Zelldickenmessung eines Ladestromes von 15 A ist in Abbildung 4.7 zu sehen.

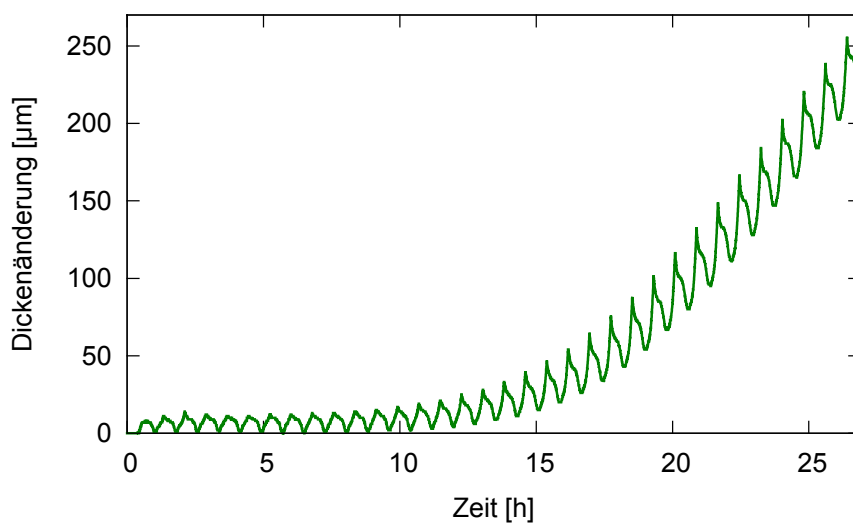


Abbildung 4.7: Auftretendes Lithium-Plating bei Mikrozyklen im Bereich II mit 15 A Ladestrom bei einer Temperatur von 0 °C.

Hierbei trat das irreversible Lithium-Plating nach etwa 12 Mikrozyklen ein. Daraus wurde abgeleitet, dass dieser Strom einen guten Anhaltspunkt für die Folgemessungen in Bereich II abbildet. Auch für die anderen Bereiche wurde dieser Wert als Richtwert angesehen und jeweils ein Sweep von 5 A bis 20 A in 2,5 A-Schritten zur Ermittlung des erlaubten Ladestromes genutzt. Da in Bereich II schon bekannt war, dass 15 A bereits zu Plating führen würde, wurde der Sweep nur bis 12,5 A gefahren. Das Ergebnis dazu ist in den Abbildungen 4.8 für 5 A bis 10 A und in Abbildung 4.9 für 12,5 A aufgetragen. Die Aufteilung in 2 Graphen wurde durch eine Unterbrechung während der Messung in dem Batterietestgerät hervorgerufen.

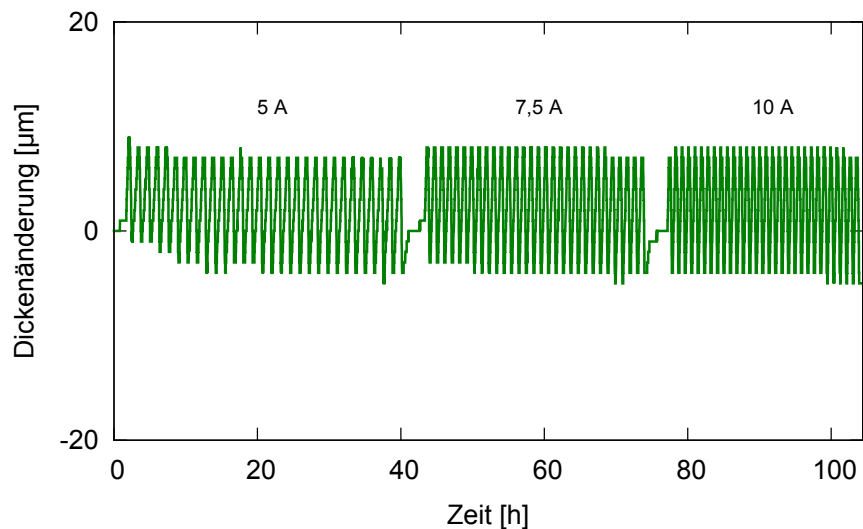


Abbildung 4.8: *Dickenänderung bei Stromsweep der Mikrozyklen von 5 A bis 10 A in Bereich II.*

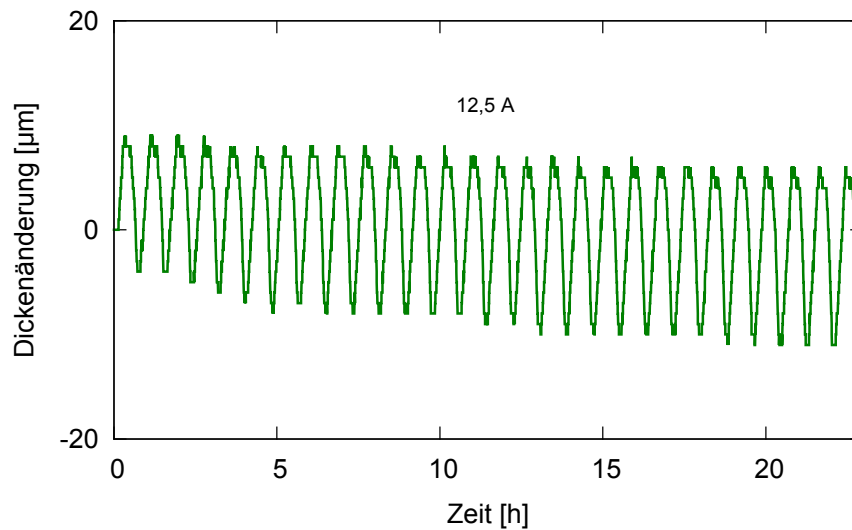


Abbildung 4.9: Dickenänderung bei Ladestrom der Mikrozyklen von 12,5 A in Bereich II.

Sowohl bei einem Strom von 5 A als auch bei 12,5 A sind noch leichte Anfangseffekte vorhanden, die allerdings keinen weiteren Einfluss auf die Messung haben und nach wenigen Zyklen beendet sind. Aus den Darstellungen folgt, dass es bis zu einem Strom von 12,5 A nicht zu einer Dickenzunahme kommt. Somit ist der erlaubte Ladestrom für Bereich II gefunden. Aus der Messung mit 15 A ist der Ladestrom für beginnendes Lithium-Plating hervorgegangen.

4.2.3 Ausbreitung von Lithium-Plating in der Zelle

Während der Messung der Mikrozyklen bei einer Temperatur von 0 °C ist Abbildung 4.10 entstanden. Gezykelt wurde mit ± 2 Ah um eine Spannung von 3,69 V mit einem Ladestrom von 15 A. Hierbei wurde nicht direkt nach dem Lithium-Plating detektiert wurde die Messung beendet, sondern die nachfolgende Entwicklung abgewartet.

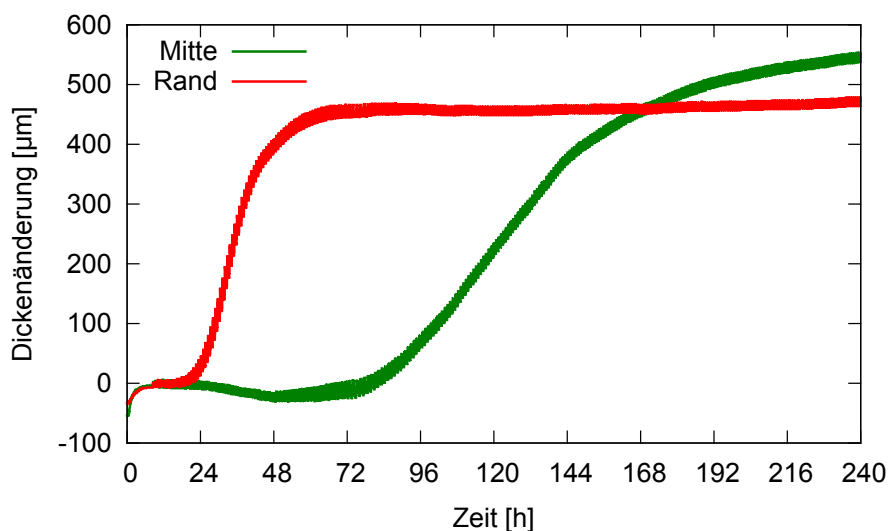


Abbildung 4.10: Zelldickenmessung von Rand und Mitte bei stark auftretendem Lithium-Plating während der Mikrozyklen bei einem Strom von 15 A und einer Temperatur von 0 °C. Die Dickenzunahme innerhalb der angegebenen Messzeit liegt bei etwa 0,5 mm.

Die schnell beginnende Dickenzunahme am Rand zeigt deutlich, dass ein Ladestrom von 15 A selbst bei Mikrozyklen zu der gegebenen Temperatur starkes Lithium-Plating hervorruft. Wie aus Abbildung 4.10 hervorgeht, ist für die Detektion von beginnendem Plating der Messpunkt in der Mitte ungeeignet. Erst nach 72 h steigt die Zelldicke dort signifikant an. Die Dickenänderung geht sogar zunächst zurück, was sich möglicherweise auf einen Sogeffekt des Elektrolyten aufgrund der Erhöhung durch das Lithium-Plating am Rand zurückführen lässt.

Sobald die Steigung der Messung am Rand abflacht, beginnt die Zunahme der Zelldicke auch am Messpunkt der Mitte. Nach einer Erhöhung von etwa 0,5 mm verläuft die Dickenzunahme von Rand und Mitte nahezu konstant. Das dazugehörige Bild einer Anodenlage der untersuchten Zelle in Abbildung 4.11 bestätigt die große Menge an abgeschiedenem metallischen Lithium.

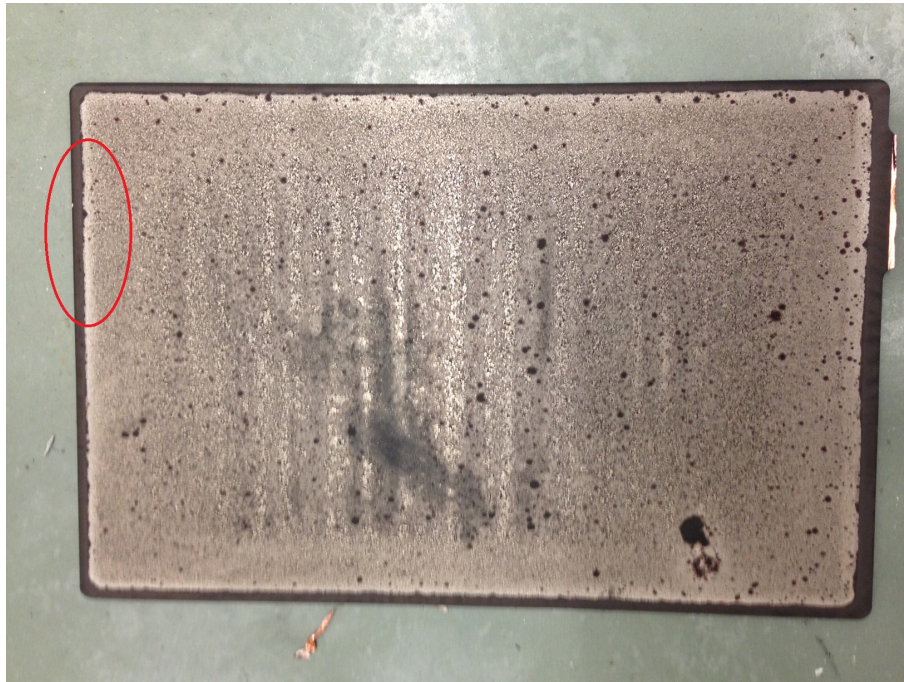


Abbildung 4.11: Dazugehöriges Bild einer Anodenoberfläche mit stark auftretendem Lithium-Plating zu der Messung der Dickenänderung aus Abbildung 4.10.

Die im Bild rot markierte Stelle zeigt, dass der Rand eine leicht andere Struktur aufweist. Dies liegt daran, dass zuerst der Rand von Plating betroffen wird. Aufgrund der vielen folgenden Zyklen hat jedoch der restliche Bereich ebenfalls signifikant geplattet, wodurch die Unterschiede verringert werden. Die Zelle zeigt insgesamt ein flächiges Plating mit gering ausgeprägtem Muster, wobei dieses von Lage zu Lage unterschiedlich ist. Dadurch tritt eine Mittelung des Gesamtdickenzuwachses ein. Daher wirken sich lokale Inhomogenitäten am Ort der Messung weniger stark aus.

Eine schlüssige Begründung für diesen Randeffekt ist in der Literatur nicht gegeben. Mögliche Einflussfaktoren wären jedoch Unterschiede im Anpressdruck bei der Produktion und dadurch verschieden ausgebildete SEIs, Unterschiede des Schichtabstandes im Randbereich oder unterschiedliche Partikelanbindungen durch Randeffekte. Bedingt durch den verursachenden Effekt besteht am Rand eine höhere Stromdichte die in dem Bereich vorzeitig zu Lithium-Plating führt.

4.2.4 Ergebnis

Das Ergebnis für die Bereiche I-III der Mikrozyklen sowie deren Übergänge ist in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Bereich	Erlaubter Ladestrom
I	20 A
I-II	15 A
II	12,5 A
II-III	12,5 A
III	CV-Phase: 4,15 V

Tabelle 4.3: Erlaubte Ladeströme der Mikrozyklen.

Das Ergebnis von Voll- und Mikrozyklen im Vergleich zeigt, dass erwartungsgemäß die Mikrozyklen höhere maximale Ladeströme zulassen. Dabei fällt der erlaubte Ladestrom von Bereich I bis zum Übergang von II zu III. In Bereich III läuft der Ladevorgang in den Bereich der CV-Phase mit einer Ladeschlussspannung von 4,15 V, da sich dieser Bereich nahe der Vollladung befindet. Hierdurch wird der Ladestrom automatisch begrenzt und führt bei Mikrozyklen nicht mehr zu Lithium-Plating.

Besonders im unteren Ladezustand besitzt die Anode ein gegenüber Li/Li^+ deutlich höheres Potenzial. Deshalb ist ein höherer Ladestrom möglich, ohne dass das Anodenpotenzial unter 0 V gedrückt wird. Da mit steigendem Ladezustand das Potenzial der Anode sinkt, wird der Abstand zum Lithium-Potenzial immer geringer. Ein kleinerer Strom reicht dann aus um das notwendige Kriterium für Lithium-Plating, ein Anodenpotenzial kleiner 0 V gegen Li/Li^+ , zu erfüllen. Demzufolge nimmt die Ladefähigkeit in den höheren Bereichen ab.

Aufgrund der deutlich geringeren Ausdehnung in Bereich II, vergleiche Abbildung 3.9, ist jedoch mit einer geringeren zyklischen Alterung zu rechnen, da die mechanische Belastung der Partikel wesentlich kleiner ausfällt.

4.2.5 Übertragung der Ergebnisse auf weitere Temperaturen

Im Folgenden wird eine Abschätzung für den erlaubten Ladestrom und den Beginn des irreversiblen Lithium-Platings bei Mikrozyklen im Bereich II für die Temperaturen 10 °C und 15 °C gemacht. Ausgehend von den erlangten Ergebnissen bei 12,5 A für den erlaubten Ladestrom und 15 A für den Beginn des irreversiblen Lithium-Platings bei 0 °C wird eine Extrapolation durchgeführt. Diese beruht auf der Steigung der Vollzyklen des Arrhenius-Graphens aus Abbildung 4.5. Dazu werden die Stromwerte der Ordinate logarithmiert und eine Funktion $f(x)$ nach Gleichung (4.1) angelegt.

$$f(x) = m \cdot x + b \quad (4.1)$$

Die Variable x entspricht hier der reziproken Temperatur in Kelvin mal Faktor 1000. Die Steigung m und der y-Achsenabschnitt b werden durch die Messpunkte bei -10 °C, 0 °C und 15 °C des Arrhenius-Graphens der Vollzyklen bestimmt, da diese Werte nur durch geringe parasitäre Effekte beeinflusst sind. Die Abbildung 4.12 zeigt die Messwerte und die angelegte Ausgleichsgerade.

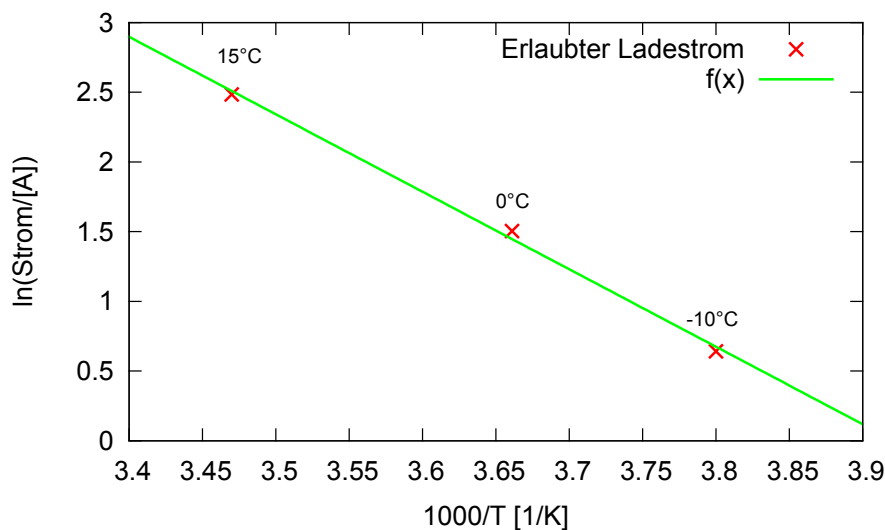


Abbildung 4.12: Fit zur Berechnung der Steigung des Arrhenius-Graphens der Vollzyklen im Temperaturbereich von -10 °C bis +15 °C.

Die ermittelten Werte der Geradengleichung $f(x)$ sind: $m = -5,56 \pm 0,30$ K und $b = 21,8 \pm 1,1$. Davon ausgehend, dass die Steigung aus den Ergebnissen der Vollzyklen konstant ist, lässt sich diese auch auf die Mikrozyklen übertragen. Dazu wird die Gerade bei gleichbleibender Steigung parallel in y-Richtung verschoben. Die Funktion $f(x)$ wird nun an den erlaubten Wert des Ladestroms der Mikrozyklen von 12,5 A bei einer Temperatur von 0 °C angepasst. Dies ergibt $f_2(x) = m \cdot x + b_2$ mit $b_2 = 22,9 \pm 1,1$. Entsprechend gilt für die Werte $f_2(10 \text{ °C}) = 3,26$ und $f_2(15 \text{ °C}) = 3,60$. Dies entspricht einem Ladestrom von 26,0 A bei 10 °C und von 36,6 A bei 15 °C. Die Abbildung 4.13 zeigt die Extrapolation in linearer Darstellung mit den zu überprüfenden Werten bei 10 °C und 15 °C.

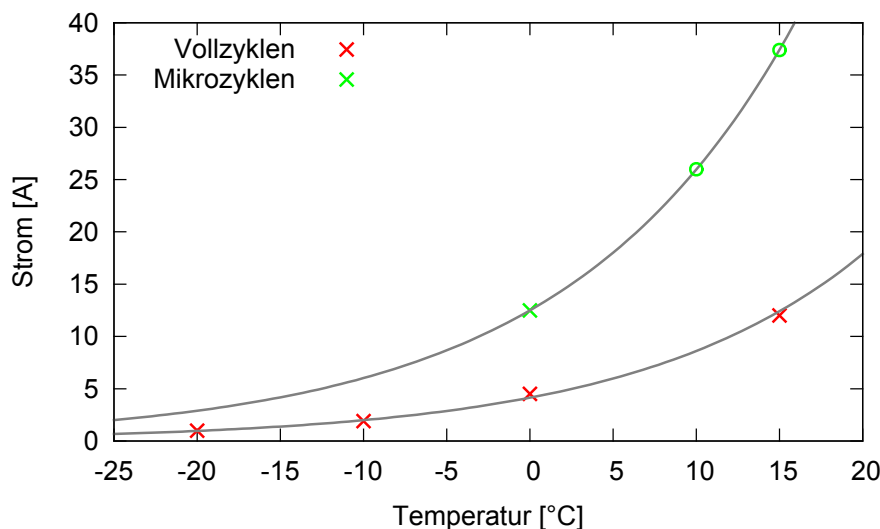


Abbildung 4.13: Ladefähigkeit der Zelle in linearer Darstellung mit den zu überprüfenden Werten bei 10 °C und 15 °C als Kreissymbol dargestellt.

Aufgrund der gemessenen parasitären Effekte ist die Extrapolation nur bis ca. 15 °C ausreichend genau.

Für die Berechnungen der extrapolierten Stromwerte für den Beginn des Lithium-Platings wird analog vorgegangen. Die sich ergeben Werte für 10 °C und 15 °C sind 31,9 A und 44,9 A.

4.2.6 Validierung der Extrapolation

Zur Validierung der Prognose aus Kapitel 4.2.5 sollen einzelne Werte in einer Messung überprüft werden. Dazu wurden die Temperaturen 10 °C und 15 °C gewählt. Mit einem Stromsweep wurde ein größerer Bereich um die errechneten Werte abgedeckt. Für 10 °C wurde beispielsweise ein Strom von 31,9 A für das Eintreten von irreversiblen Plating errechnet. Deswegen wurde ein Stromsweep von 20 A bis 35 A in 5 A-Schritten gefahren. Der Versuch ergab, dass es bei 30 A zu Plating kam. In einer weiteren Messung wurde bestätigt, dass bis zu einem Strom von 27,5 A noch kein Plating auftritt. Dadurch wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit dem prognostizierten Wert festgestellt.

Entsprechend wurde diese Messung auch bei 15 °C durchgeführt, wobei ein Platingstrom von 40 A festgestellt werden konnte. Im Vergleich zu den berechneten Wert von 44,9 A stellt auch dieser Messwert eine gute Übereinstimmung dar. Dies zeigt auch, dass mit steigender Temperatur die parasitären Effekte zunehmen und die Abweichung größer wird.

4.3 Vorgehen zur Charakterisierung einer beliebigen Lithium-Ionen-Zelle

Um die Zelldickenmessung anwenden zu können, muss die zu untersuchende Zelle zunächst geplattet werden, um durch Zellöffnung den optimalen Messpunkt zu bestimmen. Das Öffnen verschiedener Zellen hat gezeigt, dass sich dieser Bereich vorwiegend am Rand befindet.

Anschließend werden bei mindestens zwei Temperaturen durch Ladesweeps die entsprechenden maximalen Ladeströme ermittelt. Diese Werte werden in einen Arrhenius-Graphen eingetragen und über eine Gerade verbunden. Aus der Extrapolation lassen sich grob die Werte für den Ladestrom zu weiteren Temperaturen bestimmen. Im Anschluss werden die Werte gegebenenfalls durch weitere Messungen verifiziert.

Anhand dieser Methode lässt sich im Verhältnis zu den derzeit verfügbaren Verfahren mit deutlich geringerem Mess- und Zeitaufwand das zulässige Betriebsfenster der Zelle ausmessen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Laden von Lithium-Ionen-Zellen bei tiefen Temperaturen oder hohen Strömen führt zum Schädigungseffekt Lithium-Plating. Unter welchen Bedingungen dieser Effekt eintritt, ist mit aktuellen Methoden nur mit hohem Aufwand nachzuweisen. Ein neues, am Daimler Standort Ulm entwickeltes, Verfahren ermöglicht eine deutlich schnellere Charakterisierung der Ladefähigkeit von Zellen. Diese auf der Messung der Zelldicke beruhende Methode wurde in der vorliegenden Masterarbeit erstmals umfassend eingesetzt.

Zunächst wurden sechs Messstände zur Messung der Zelldicke mit einer Auflösung von einem Mikrometer aufgebaut und diese bezüglich des Einflusses der Temperatur evaluiert. Anschließend wurde die Volumenänderung der Zellen unter Standardbedingungen als Referenz vermessen. Tritt Lithium-Plating ein, bewirkt die Ansammlung von metallischem Lithium an der Anode eine zusätzliche Ausdehnung der Zelle während des Ladevorgangs.

Mit diesem Effekt als Indikator wurde ein Zelltyp im Temperaturbereich von -20 °C bis 45 °C bezüglich der Ladefähigkeit charakterisiert. Dabei wurden zunächst Zyklen über den gesamten Ladebereich untersucht, da dies im Feld einer Standard-Vollladung entspricht. Hierbei wurden die maximal erlaubten Ladeströme ohne Auftreten von Lithium-Plating ermittelt, die mit fallender Temperatur deutlich abnahmen. Der Verlauf der ermittelten Werte entsprach bei tiefen Temperaturen gut dem Arrhenius-Gesetz, welches die Abhängigkeit der Reaktionskinetik von der Temperatur abbildet.

Im Anschluss wurde ebenfalls im gesamten Ladebereich die Ladefähigkeit bei 0 °C innerhalb einzelner Abschnitte untersucht. Dabei wurde jeweils nur ein Fünftel der Gesamtkapazität ein- und ausgeladen. Entsprechend der Erwartung konnte hierbei im unteren Ladebereich mit wesentlich höheren Strömen geladen werden, was sich mit der höheren Potenziallage des Graphits in diesem Bereich begründen lässt.

Anhand der Ergebnisse wurde eine Extrapolation für die maximalen Ströme bei weiteren Temperaturen berechnet. In der anschließenden messtechnischen Validierung

konnte dabei eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten festgestellt werden.

Offen ist derzeit noch, wie sich Mikrozyklen mit anderen Ladungsmengen, sowie Entladepulse während der Ladung auf das Plating-Verhalten auswirken. Des Weiteren könnte eine orts aufgelöste Zelldickenmessung implementiert werden. Dadurch wäre ausgeschlossen, dass aufgrund der Positionierung der Messuhr stattfindendes Lithium-Plating nicht detektiert wird. Eine Übertragung der Methode auf andere Zelltypen und -chemien steht ebenso noch aus. Dies sind wichtige Themen für die Zukunft die mit der Zelldickenmessung untersucht werden können.

In dieser Masterarbeit wurde gezeigt, dass mit Hilfe der Zelldickenmessung verhältnismäßig wenige Messungen ausreichen, um die Ladefähigkeit einer Zelle in Abhängigkeit der Temperatur zu bestimmen. Die Methode bietet deshalb das Potenzial den Messaufwand, die Messdauer und -kosten zur Zellcharakterisierung bedeutend zu reduzieren. Dadurch kann dieses Verfahren dazu beitragen den Einsatz von Lithium-Ionen-Zellen zukünftig noch effizienter zu gestalten.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Jossen; W. Weydanz. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Reichardt Verlag, 1. Auflage 2006.
- [2] L. Retzbach. *Akkus und Ladegeräte*. Neckar Verlag, 14. Auflage 2008.
- [3] K. Mizushima; P. C. Jones; P. J. Wiseman; J. B. Goodenough. Li_xCoO_2 ($0 < x < -1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, Volume 15 Issue 6:783–789, June 1980.
- [4] O. Wollersheim; A.Gutsch. Elektrisch mobil und nachhaltig. *Physik Journal*, Volume 12 Issue 1:21–25, 2013.
- [5] M. Ecker; D.U. Sauer. 8. Batterietechnik - Lithium-Ion-Batterien. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, Volume 74 Issue 1:66–70, Januar 2013.
- [6] J.-K. Park. *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [7] K. Persson; V. A. Sethuraman; L. J. Hardwick. Lithium Diffusion in Graphitic Carbon. *Journal of Physical Chemistry Letters*, Volume 1 Issue 8:1176–1180, 2010.
- [8] W. A. van Schalkwijk; B. Scrosati. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [9] K-C. Möller; M. Winter. Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien, Februar 2005.
- [10] T. Zheng; J. N. Reimers; J. R. Dahn. Effect of turbostratic disorder in graphitic carbon hosts on the intercalation of lithium. *Physical Review B*, Volume 51 Issue 2:734–741, January 1995.
- [11] M. L. Patterson. Anode Materials for Lithium Ion Batteries. Technical report, Indiana University Battery Workshop, November 2009.

- [12] R.E. Franklin. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society London*, Volume A209:196–218, Oktober 1951.
- [13] Peter W. Atkins. *Physikalische Chemie*. WILEY-VCH Verlag GmbH, 3. Auflage 2001.
- [14] A. H. Zimmerman; M.V.Quinzio. Lithium-Plating in Lithium-Ion-Cells. NASA Battery Workshop, 16-18 November 2010.
- [15] M.C. Smart; B.V. Ratnakumar. Lithium Plating Behavior in Lithium-Ion Cells. *Electrochemical Society , Pennington, N.J.*, Volume 25, Issue 36:241–252, 2010.
- [16] N. Legrand; B. Knosp; P. Desprez; F. Lapique; S. Raël. Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling. *Journal of Power Sources*, Volume 245:208–216, Januar 2014.
- [17] M.C. Smart; B.V. Ratnakumar. Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells. *Journal - Electrochemical Society*, Volume 158, Issue 4:A379–A389, 2011.
- [18] S.M. Mahdi Alavi; M. Foad Samadi; Mehrdad Saif. Plating Mechanism Detection in Lithium-ion Batteries, By Using a Particle-Filtering Based Estimation Technique. *American Control Conference*, pages 4356–4361, 2013.
- [19] W. Lu; C.M. Lopez; N. Liu; J.T. Vaughey; A. Jansen; D.W. Dees. Overcharge Effect on Morphology and Structure of Carbon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal - Electrochemical Society*, Volume 159, Issue 5:A566–A570, 2011.
- [20] S. S. Zhang. The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery. *Journal of Power Sources*, Volume 161:1385–1391, 2006.
- [21] M.C. Smart; B.V. Ratnakuma; L. Whitcanack; K. Chin; M. Rodriguez; S. Surampudi. Performance Characteristics of Lithium Ion Cells at Low Temperatures. *Aerospace and Electronic Systems Magazine*, Volume 17 Issue 12:16–20, December 2002.

- [22] C.J. Mikolajczak; J. Harmon; P. Golpalakrishnan; R. Gogithi; M. Wu. From Lithium Plating to Lithium-Ion Cell Runaway. NASA Battery Workshop, Huntsville, AL, Nov 19, 2009.
- [23] S.-C. Yin; Y.-H. Rho; I. Swainson; L.F. Nazar. X – ray/Neutron Diffraction and Electrochemical Studies of Lithium De/Re – Intercalation in $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x = 0 \rightarrow 1$). *Chemistry of Materials*, Volume 17 Issue 8:1901–1910, 2006.
- [24] C.N. Singman. Atomic volume and allotropy of the elements. *Journal of Chemical Education*, Volume 61 Issue 2:137, 1984.
- [25] J. Fan; S. Tan. Studies on Charging Lithium-Ion Cells at Low Temperatures. *Journal of the Electrochemical Society*, Volume 153 Issue 6:A1081–A1092, 2006.
- [26] B. Bitzer; A. Gruhle. A new Method for Detecting Lithium Plating by Measuring the Cell Thickness. To be published in *Journal of Power Sources* 2014.

A Anhang

A.1 Technische Daten:

A.1.1 Messuhr

Messbereich:	12,5 mm
Auflösung:	0,001 mm
Genauigkeit:	$\pm 0,005$ mm

Tabelle A.1: Technische Daten: Messuhr. [Datenblatt: Helios Preisser Messuhr 1728 DIGI-MET]

A.1.2 BaSyTec

Spannungsmessung	
Spannungsbereich:	0 – 6 V
Auflösung:	0,3 mV
Genauigkeit:	$\pm 0,05$ %
Strommessung	
Strombereich (Ladung):	50 A/225 W
Strombereich (Entladung):	50 A/225 W
Auflösung:	2,5 mA
Genauigkeit:	$\pm 0,2$ %
Temperaturmessung	
Temperaturbereich:	-20..100 °C
Auflösung:	0,01 °C
Genauigkeit:	2 °C

Tabelle A.2: Technische Daten: BaSyTec. [Datenblatt BaSyTec XCTS]

A.1.3 Die Zelle

Nennkapazität:	20 Ah
Nennspannung:	3,65 V
Zelldimensionen (innen):	198 mm x 128 mm x 7,2 mm
Zelldimensionen (außen):	217 mm x 142 mm x 7,2 mm
Gewicht:	427 ± 3 g
Energiedichte (volumetrisch):	360 $\frac{\text{Wh}}{\text{L}}$
Energiedichte (gravimetrisch):	175 $\frac{\text{Wh}}{\text{kg}}$

Tabelle A.3: Technische Daten der verwendeten Lithium-Ionen-Zelle.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Außerdem versichere ich, dass ich die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichung, wie sie in den Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg festgelegt sind, befolgt habe.

Oldenburg, den 28. März 2014

FLORIAN GRIMSMANN