



Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
Technische Universität München

Experimentelle und simulative Untersuchung von Lithium-Plating und Lithium-Stripping in Lithium-Ionen-Zellen

Christian von Lüders, M.Sc.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Christian Jirauschek

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen
2. Prof. Dr.-Ing. Michael Danzer

Die Dissertation wurde am 11.04.2019 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am
15.07.2019 angenommen.

Kurzfassung

Das Thema der vorliegenden Dissertation ist in der unzureichenden Reichweite batterieelektrisch angetriebener Fahrzeuge begründet. Um dieses Problem einzugrenzen, wird nach möglichen Schnellladeverfahren für Batteriezellen gesucht. Beim Schnellladen von Lithium-Ionen-Zellen tritt eine unerwünschte Nebenreaktion auf, die als Lithium-Plating bezeichnet wird. Dieses Phänomen, das sich real in der Abscheidung von metallischem Lithium auf der negativen Elektrode äußert, führt zu gravierenden Problemen in Lithium-Ionen-Zellen. Dies verkürzt die Lebensdauer der Zellen erheblich und erhöht ihr Sicherheitsrisiko.

Um das erläuterte Problem zu bearbeiten, werden verschiedene Methoden entwickelt. Es werden experimentelle Methoden zum Nachweis von Lithium-Plating und Lithium-Stripping erarbeitet, die zum einen auf elektrochemischen Messmethoden und zum anderen auf der Neutronendiffraktometrie beruhen. Die daraus resultierenden Untersuchungsergebnisse zeigen im Wesentlichen, dass gerade bei tiefen Temperaturen ein erheblicher Teil der Zellkapazität als metallisch abgeschiedenes Lithium vorliegt.

Außerdem wird ein physikochemisches Modell für Lithium-Plating und Lithium-Stripping entwickelt, das den Spannungsverlauf für die Lithiumauflösung in Abhängigkeit der vorher abgeschiedenen Menge beschreibt und mit den vorangegangenen experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Abschließend wird ein Ladeverfahren zur Vermeidung von Lithium-Plating simuliert. Die Ergebnisse zeigen, dass Lithium-Plating durch Einhalten eines Grenzwertes des Potentials der negativen Elektrode vermieden werden kann. Gleichzeitig kann die Ladedauer durch einen höheren Konstantstrom zu Beginn der Ladung im Vergleich zum Standardladeverfahren reduziert werden.

Im Resümee leisten die in dieser Arbeit entwickelten Methoden und Modelle einen wesentlichen Beitrag zur Problemlösung beim Schnellladen von Lithium-Ionen-Zellen.

Abstract

The topic for this dissertation arises from the insufficient range of battery electric vehicles. The solution to this problem is sought in the possibility of recharging battery cells with a fast-charging process. When lithium-ion cells are fast-charged, an unwanted side reaction, known as lithium plating, occurs. This phenomenon, a deposition of metallic lithium on the negative electrode, leads to serious problems in lithium-ion cells, which significantly shortens their lifetime and increases their safety risk.

The following methods are being developed and applied to overcome the above-mentioned problems. First, experimental methods for the detection of lithium plating are developed based on electrochemical measurement methods and neutron diffraction. The investigation results essentially show that especially at low temperatures a significant part of the cell capacity can be found as metallically deposited lithium.

Furthermore, a physicochemical model for lithium plating and lithium stripping is developed which describes the voltage curve for lithium dissolution as a function of the previously deposited quantity and corresponds to the previous experimental results.

Finally, a charging procedure to avoid lithium plating is simulated. The results show that lithium plating can be excluded by maintaining a potential limit of the negative electrode. Simultaneously the charging time can be reduced by a higher constant current at the beginning of the charging in comparison to the standard procedure.

In summary, the methods and models developed in this thesis make an essential contribution to solving the problem of the fast-charging of lithium-ion cells.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Abkürzungsverzeichnis | VII |
| Symbolverzeichnis | IX |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Problemstellung und Hintergrund | 1 |
| 1.2 Zielsetzung | 2 |
| 1.3 Strukturelles Konzept | 2 |
| 2 Grundlagen | 5 |
| 2.1 Lithium-Ionen-Zellen | 5 |
| 2.1.1 Aufbau | 5 |
| 2.1.2 Funktionsweise | 8 |
| 2.1.3 Aktivmaterialien | 9 |
| 2.2 Lithium-Interkalation in Graphit | 11 |
| 2.2.1 Kristallstruktur von Graphit | 11 |
| 2.2.2 Graphit Stage Formation | 12 |
| 2.3 Alterung von Lithium-Ionen-Zellen | 14 |
| 2.3.1 Alterungsmechanismen der Anode | 14 |
| 2.3.2 Alterungsmechanismen der Kathode | 16 |
| 2.4 Lithium-Plating und Lithium-Stripping | 17 |
| 2.4.1 Elektrochemische Prozesse | 17 |
| 2.4.2 Eigenschaften von Lithium-Plating | 19 |
| 2.4.3 Alterung durch Lithium-Plating | 20 |
| 2.4.4 Detektion von Lithium-Plating | 21 |
| 3 Methoden | 27 |
| 3.1 Elektrochemische Messungen | 27 |
| 3.1.1 Untersucher Zelltyp | 27 |
| 3.1.2 Messumgebung und Messverfahren | 29 |
| 3.2 Neutronendiffraktometrie | 30 |
| 3.2.1 Grundlagen der Neutronendiffraktion | 30 |
| 3.2.2 Anwendung der Neutronendiffraktion auf Lithium-Ionen-Zellen | 32 |
| 3.3 Physikochemische Modellierung | 34 |
| 3.3.1 Pseudo-zweidimensionale elektrochemische Modellierung | 34 |
| 3.3.2 Thermische Modellierung | 41 |

| | |
|---|------------|
| 4 Neutronendiffraktionsuntersuchungen von Li-Plating, Li-Stripping und Graphitrelaxation | 43 |
| 4.1 Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction | 43 |
| 4.2 Inhomogeneity and relaxation phenomena in the graphite anode of a lithium-ion battery probed by in situ neutron diffraction | 55 |
| 4.3 Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction | 65 |
| 5 Physikochemische Modellierung von Li-Plating und Li-Stripping sowie deren Vermeidung | 75 |
| 5.1 Modeling of lithium plating and lithium stripping in lithium-ion batteries..... | 75 |
| 5.2 Vermeidung von Lithium-Plating durch ein gesteuertes Ladeverfahren unter Berücksichtigung des Anodenpotentials | 86 |
| 6 Zusammenfassung und Ausblick | 91 |
| 6.1 Zusammenfassung | 91 |
| 6.2 Ausblick..... | 92 |
| Literaturverzeichnis | 95 |
| Abbildungsverzeichnis | 107 |
| Tabellenverzeichnis | 109 |
| Publikationsliste | 111 |

Abkürzungsverzeichnis

| | | |
|-------------------|-------|---|
| BEV | | Batterieelektrisches Fahrzeug (<i>engl.</i> battery electric vehicle) |
| CEI | | Passivierungsschicht der Kathode (<i>engl.</i> cathode electrolyte interphase) |
| CID | | Stromunterbrechungselement (<i>engl.</i> circuit interrupt device) |
| DMC | | Dimethylcarbonat |
| DVA | | Differentielle Spannungsanalyse (<i>engl.</i> differential voltage analysis) |
| EC | | Ethylencarbonat |
| EMC | | Ethylmethylcarbonat |
| FWHM | | Halbwertsbreite (<i>engl.</i> full width at half maximum) |
| GIC | | Graphit-Interkalations-Verbindung (<i>engl.</i> graphite intercalation compound) |
| HEV | | Hybridfahrzeug (<i>engl.</i> hybrid electric vehicle) |
| LCO | | Lithium-Cobaltdioxid |
| LFP | | Lithium-Eisenphosphat |
| LiPF ₆ | | Lithiumhexafluorophosphat |
| LMO | | Lithium-Manganoxid-Spinell |
| LTO | | Lithiumtitanat-Spinell |
| NCA | | Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumdioxid |
| NEFZ | | Neuer europäischer Fahrzyklus |
| NMC | | Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltdioxid |
| PE | | Polyethylen |
| PP | | Polypropylen |
| PVDF | | Polyvinylidenfluorid |
| SEI | | Passivierungsschicht der Anode (<i>engl.</i> solid electrolyte interphase) |
| SEM | | Rasterelektronenmikroskop (<i>engl.</i> scanning electron microscope) |
| SOC | | Ladezustand (<i>engl.</i> state of charge) |
| SPI | | Passivierungsschicht der Kathode (<i>engl.</i> solid permeable interface) |
| VC | | Vinylencarbonat |

Symbolverzeichnis

| Symbol | Beschreibung | Einheit |
|--------------------|---|--------------------|
| 2δ | Gangunterschied bei der Bragg-Diffraktion | m |
| α | Ladungsdurchtrittskoeffizient | |
| γ | Stöchiometrischer Koeffizient | |
| ε_{th} | Emissionsgrad | $W m^{-2} K^{-1}$ |
| ε | Volumenanteil | |
| ζ | Weglänge der Lithiumionen | m |
| η | Überspannung | V |
| θ | Braggwinkel | ° |
| κ | Ionische Leitfähigkeit | $S m^{-1}$ |
| λ | Wellenlänge | Å |
| ν | Stöchiometrischer Koeffizient | |
| ρ | Dichte | $g cm^{-3}$ |
| σ | Elektronische Leitfähigkeit | $S m^{-1}$ |
| τ | Tortuosität | |
| ϕ | Potential | V |
| ϕ^0 | Gleichgewichtspotential | V |
| a^V | Spezifische Oberfläche | m^{-1} |
| A | Fläche | m^2 |
| c | Konzentration | $mol m^{-3}$ |
| c_p | Spezifische Wärmekapazität | $J kg^{-1} K^{-1}$ |
| d_{hkl} | Gitterebenenabstand | Å |
| D | Diffusionskoeffizient | $m^2 s^{-1}$ |
| E | Energie | eV |
| E_A | Aktivierungsenergie | $J mol^{-1}$ |
| f_{\pm} | Mittlerer molarer Aktivitätskoeffizient | |
| h_{th} | Wärmeübergangskoeffizient | $W m^{-2} K^{-1}$ |

Symbolverzeichnis

| | | |
|-----------|----------------------------------|-----------------------|
| i | Stromdichte | $A\ m^{-2}$ |
| i_0 | Austauschstromdichte | $A\ m^{-2}$ |
| j_n | Molare Ionenflussdichte | $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ |
| k | Reaktionsratenkonstante | $m\ s^{-1}$ |
| l | Schichtdicke | m |
| L | Gesamtschichtdicke | m |
| n | Anzahl ausgetauschter Elektronen | |
| n | Beugungsordnung | |
| N | Flussdichte | $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ |
| N_M | MacMullin-Zahl | |
| p | Impuls | $kg\ m\ s^{-1}$ |
| \dot{q} | Wärmequellterm | $W\ m^{-3}$ |
| \dot{Q} | Wärme | W |
| Q | elektrische Ladung | As |
| R_i | Lokaler Reaktionsterm | $mol\ m^{-3}\ s^{-1}$ |
| r_p | Partikelradius | m |
| s | Stöchiometrischer Koeffizient | |
| t_+ | Transferzahl der Lithiumionen | |
| T | Temperatur | K |
| v | Geschwindigkeit | $m\ s^{-1}$ |
| V | Volumen | m^3 |
| x | Stöchiometrischer Koeffizient | |

Subskripte

Beschreibung

| | |
|-------------|---------------------------------------|
| a | Anodisch |
| c | Kathodisch |
| $diff$ | Diffusion |
| eff | Effektivwert |
| $irrev$ | Irreversibel |
| $konv$ | Konvektion |
| l | Flüssige Phase (<i>engl.</i> liquid) |
| Li^+ | Lithiumion |
| Li^0/Li^+ | Lithiumreferenz |
| max | Maximal |

| | |
|--------------|-------------------------------------|
| <i>n</i> | Normalenvektor |
| <i>neg</i> | Negative Elektrode |
| <i>mig</i> | Migration |
| <i>ohm</i> | Ohm'sche Verluste |
| <i>pos</i> | Positive Elektrode |
| <i>rev</i> | Reversibel |
| <i>s</i> | Feste Phase (<i>engl.</i> solid) |
| <i>sep</i> | Separator |
| <i>rad</i> | Strahlung (<i>engl.</i> radiation) |
| <i>surf</i> | Oberfläche (<i>engl.</i> surface) |
| <i>th</i> | Thermisch |
| <i>Zelle</i> | Zelle |

| Naturkonstanten | Name | Wert |
|------------------------|------------------------------|---|
| σ_B | Stefan-Boltzmann-Konstante | $5,670 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ |
| e | Elementarladung | $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ |
| h | Planck'sches Wirkungsquantum | $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ |
| m_n | Neutronenmasse | $1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ |
| F | Faraday-Konstante | $96485,332 \text{ As mol}^{-1}$ |
| R | Universelle Gaskonstante | $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |

1 Einleitung

Zur Einleitung in diese Arbeit wird zunächst der Hintergrund der beschriebenen Problemstellung der Lithium-Ionen-Technologie in Bezug auf Lithium-Plating erläutert. Anhand dieser Problemstellung wird im Anschluss die Zielsetzung dieser Arbeit formuliert und abschließend ihre Struktur vorgestellt.

1.1 Problemstellung und Hintergrund

Elektrochemische Energiespeicher werden im Zuge der voranschreitenden Dekarbonisierung [1] einen wesentlichen Anteil daran haben, Emissionen von klimaschädlichem Kohlenstoffdioxid zumindest lokal zu reduzieren. Elektrochemische Energiespeicher wandeln elektrische Energie in chemische Energie um und speichern sie für eine spätere Anwendung. Sie werden anwendungsbezogen für den mobilen und stationären Betrieb unterschieden. Im mobilen Betrieb werden sie zur Energieversorgung von persönlicher Unterhaltungselektronik bis hin zu Elektrofahrzeugen eingesetzt [2]. Besonders geeignet für die Energieversorgung von mobilen Geräten und von Elektrofahrzeugen ist die Lithium-Ionen-Technologie wegen ihrer höheren spezifischen Energie, im Vergleich zu anderen Batterietechnologien.

Die erste kommerzielle Lithium-Ionen-Zelle wurden von der Firma Sony im Jahr 1991 in den Markt eingeführt [3]. Heutzutage gibt es Lithium-Ionen-Zellen in vielen verschiedenen Bauformen und Aktivmaterialkombinationen. Seit ungefähr einem Jahrzehnt werden mit steigender Tendenz moderne Lithium-Ionen-Systeme in Kraftfahrzeuge integriert. Es gibt für die Umsetzung der Elektromobilität verschiedene Kategorien von Elektrofahrzeugen, die in Hybridfahrzeuge (*engl.* hybrid electric vehicle, HEV) mit Verbrennungsmotor und elektrischem Antrieb sowie in rein batterieelektrisch angetriebene Fahrzeuge (*engl.* battery electric vehicle, BEV) unterteilt werden.

Gerade bei BEV, mit einer maximalen Reichweite von 632 km nach dem neuen europäischen Fahrzyklus (NEFZ) beim Tesla Modell S Long Range [4], tritt die Reichweitenproblematik im Vergleich zu konventionellen Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor zutage. Um diese Problematik und den damit verbundenen Nachteil zumindest partiell zu reduzieren, ist es von großer Bedeutung, Lithium-Ionen-Zellen möglichst schnell wieder aufladen zu können. Beim Schnellladen – und auch beim Laden bei tiefen Temperaturen – tritt jedoch eine Nebenreaktion in Form von metallisch abgeschiedenem Lithium auf. Diese Nebenreaktion, das sogenannte Lithium-Plating, kann

zu Lebensdauer- und Sicherheitsproblemen führen. Die Herausforderung beim Schnellladen ist das Vermeiden von schädigendem Lithium-Plating.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist einerseits die Entwicklung experimenteller Methoden zum Nachweis von Lithium-Plating und Lithium-Stripping sowie andererseits die Entwicklung eines Modells zur Vorhersage von Lithium-Plating und wie es im Betrieb vermieden werden kann. Dazu bedarf es eines umfangreichen Verständnisses und einer Beschreibung des Vorgangs der Lithiumabscheidung und Lithiumauflösung, die sich experimenteller und simulativer Untersuchungsmöglichkeiten bedienen.

Darüber hinaus wird ein alternatives Ladeverfahren simulativ untersucht, um die Ladedauer zu minimieren. Dabei wird das Potential der negativen Elektrode oberhalb des kritischen Grenzwertes gehalten, sodass Lithium Plating und die gekoppelten schädigenden Effekte nicht eintreten.

1.3 Strukturelles Konzept

Zu Beginn dieser Arbeit werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Lithium-Ionen-Technologie, der Mechanismus der Lithium-Interkalation in Graphit, die Alterung von Lithium-Ionen-Zellen und der Stand der Technik in Bezug auf Lithium-Plating und Lithium-Stripping dargestellt.

Das folgende Kapitel 3 behandelt die angewendeten Methoden, bestehend aus elektrochemischen Methoden, der Neutronendiffraktometrie und der physikochemischen Modellierung von Lithium-Ionen-Zellen.

Kapitel 4 als ein Hauptteil dieser Arbeit besteht aus drei Studien, die konsekutiv veröffentlicht wurden. Es enthält außerdem den experimentellen elektrochemischen Nachweis von Lithium-Plating und Lithium-Stripping in Korrelation mit zusätzlicher Neutronendiffraktion sowie die Untersuchung der Relaxationsprozesse im Graphit.

Den Hauptteil komplettiert Kapitel 5 mit der physikochemischen Modellierung von Lithium-Plating und Lithium-Stripping sowie der Simulation eines Ladeverfahrens für die Vermeidung dieser Phänomene.

Abschließend werden in Kapitel 6 die zentralen Aspekte dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Anwendungen gegeben.

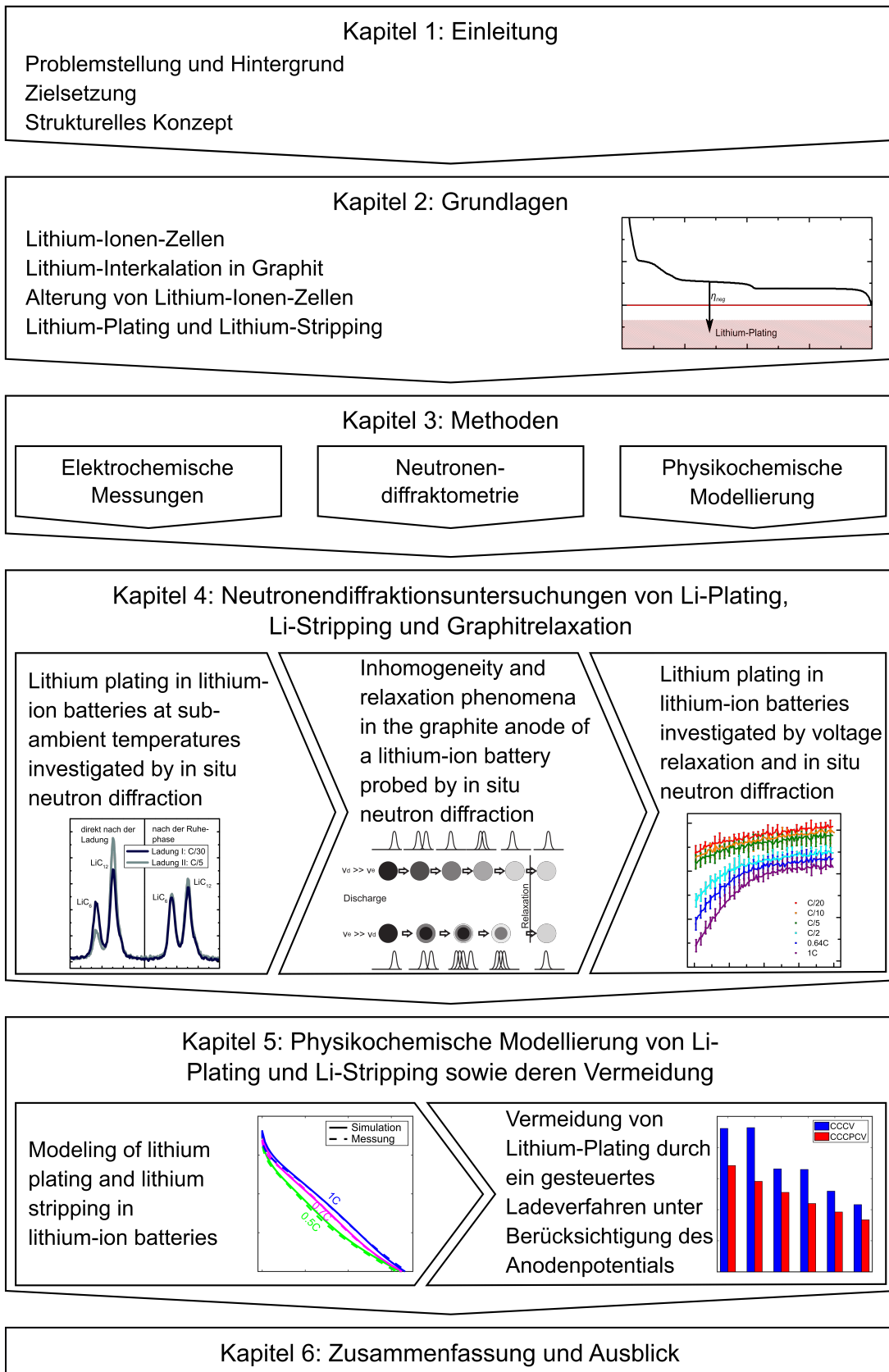


Abbildung 1.1: Struktur dieser Arbeit

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Grundlagen der Lithium-Ionen-Zelltechnologie dargelegt. Dazu zählen der Aufbau von Lithium-Ionen-Zellen, die Funktionsweise des zugrundeliegenden Interkalationsmechanismus sowie parasitäre Mechanismen an der negativen Elektrode.

2.1 Lithium-Ionen-Zellen

In den folgenden drei Unterkapiteln werden der Aufbau und die Funktionsweise von Lithium-Ionen-Zellen sowie die in dieser Arbeit verwendeten Aktivmaterialien erläutert. Zur Begriffsklärung zwischen Batterie und Zelle ist zu erläutern, dass eine Batterie eine Zusammenschaltung mehrerer Zellen ist, wobei aber der Begriff häufig synonym für eine einzelne Zelle verwendet, jedoch in dieser Arbeit differenziert betrachtet wird.

2.1.1 Aufbau

Eine Lithium-Ionen-Zelle besteht im Allgemeinen aus zwei porösen Elektroden, einem dazwischenliegenden porösen Separator und dem in den Poren befindlichen Elektrolyt zusammen, wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Der Elektrolyt dient als Lithium-Ionen-Leiter, wobei meist ein binärer Elektrolyt benutzt wird, der in Anionen und Kationen dissoziiert vorliegt. Der Separator ist ionenpermeabel, verhindert aber einen elektronischen Kontakt der beiden Elektroden. [5, 6]

Die Elektroden bestehen aus den Stromableiterfolien und dem darauf beschichteten Elektrodenkompositmaterial, das sich wiederum aus dem eigentlichen Aktivmaterial sowie Bindern und Leitrußen zusammensetzt. In das Aktivmaterial können die Lithiumionen zur Ladungsspeicherung ein- und ausgelagert werden. Weitere Eigenschaften der Aktivmaterialien werden in Kapitel 2.1.3 ausgeführt. Der Binder, oft aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) hergestellt, hat den Zweck, die mechanische Stabilität des Komposits zu erhöhen [5]. Der Leitruß wird zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Kompositelektrode verwendet. Die Leitzusätze sind vor allem an der positiven Elektrode aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der eingesetzten Aktivmaterialien notwendig [7].

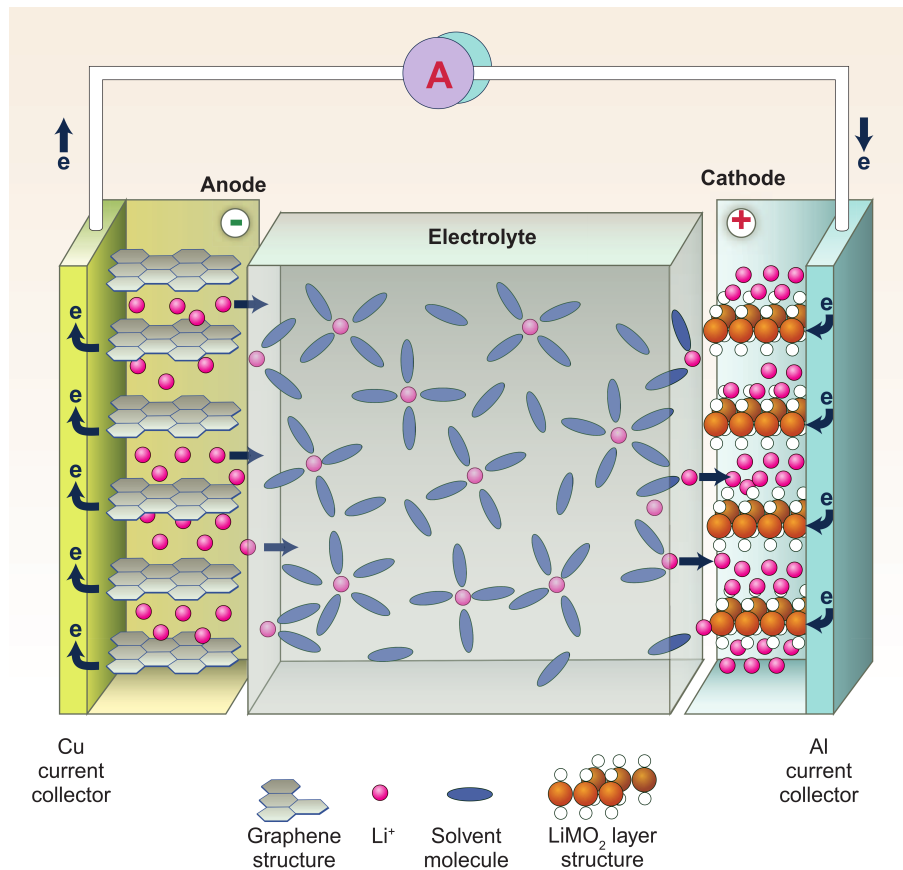


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Lithium-Ionen-Zelle im Entladefall [8].

Als Stromableiter wird an der negativen Elektrode eine Kupferfolie, an der positiven Elektrode eine Aluminiumfolie verwendet. Kupfer wird eingesetzt, da es eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt und im niedrigen Potentialbereich der negativen Elektrode weder mit dem Elektrolyten noch mit Lithium reagiert. Da Kupfer keine Passivierungsschicht ausbildet, kommt es bei höheren Potentialen ab ca. 3 V gegenüber Li^0/Li^+ zu einer Auslösung von Kupferionen und somit zu einer starken Korrosion [9]. Deshalb sollte Kupfer nicht an der positiven Elektrode als Ableiter verwendet werden. Aluminium hingegen bildet bei niedrigen Potentialen um 0 V gegenüber Li^0/Li^+ Legierungen mit Lithium, was es für den Einsatz als Stromableiter an der negativen Elektrode ungeeignet macht. Ab etwa 1,5 V gegenüber Li^0/Li^+ bildet sich eine Passivierungsschicht aus Aluminiumoxid, die die Auslösung von Ionen verhindert [9]. Folglich ist es in dem Potentialbereich der positiven Elektrode ausreichend stabil und kann dort als Stromableiter eingesetzt werden.

Der Elektrolyt ist ein Gemisch aus organischen Lösungsmitteln, Leitsalzen und Additiven zusammen [10]. Als Lösungsmittel kommt meist eine Kombination verschiedener Carbonate, wie Ethylencarbonat (EC), Ethylmethylcarbonat (EMC) oder Dimethylcarbonat (DMC) zur Verwendung [11]. Bei kommerziellen Anwendungen wird häufig Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) als Leitsalz gewählt [11]. Bestimmte Additive werden angewandt, um gezielt spezielle Eigenschaften einzustellen, beispielsweise

Vinylencarbonat (VC) für eine bessere Formierung der Passivierungsschicht auf der negativen Elektrode [12, 13].

Um einen hohen Widerstand zu vermeiden, werden Separatoren im Bereich von wenigen zehn Mikrometern häufig aus den Kunststoffen Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) eingesetzt und besitzen eine möglichst hohe Porosität. Zusätzlich haben zweilagige (PE/PP) und dreilagige (PP/PE/PP) Separatoren eine Sicherheitsfunktion. Da die Schmelztemperatur von PE mit 130 °C niedriger liegt als die von PP mit 165 °C [14], schmilzt zuerst die PE-Schicht, sodass der Ionenfluss unterbrochen wird und ein mögliches thermisches Durchgehen verhindert werden kann, während die PP-Schicht weiterhin die mechanische Stabilität gewährleistet [15].

Zur kommerziellen Nutzung wird mindestens eine Zelle, bestehend aus zwei Elektroden, Separator und Elektrolyt, in einem Gehäuse untergebracht. Zur Erhöhung der Energiedichte werden die Stromableiter einer Elektrode doppelseitig mit Aktivmaterial beschichtet und parallel verschaltet. Es ergeben sich viele Zellschichten, die entweder gewickelt oder gestapelt in ein Gehäuse verpackt werden. Hinsichtlich ihrer Gehäuseform werden Lithium-Ionen-Zellen häufig in zylindrische und prismatische Zellen mit festem Metallgehäuse (engl. Hardcase) sowie Pouchzellen unterteilt. Zylindrische Rundzellen werden um einen Kern gewickelt (siehe Abbildung 2.2 a). Prismatischen Zellen können gewickelt (siehe Abbildung 2.2 b), aber auch gestapelt werden. Pouchzellen hingegen werden gestapelt oder gefaltet und besitzen als Verpackung eine Aluminium-Kunststoff-Verbundfolie. Aufgrund der Gewichtseinsparung beim Gehäuse ergeben sich bei Pouchzellen höhere Energiedichten als bei Hardcase-Zellen.

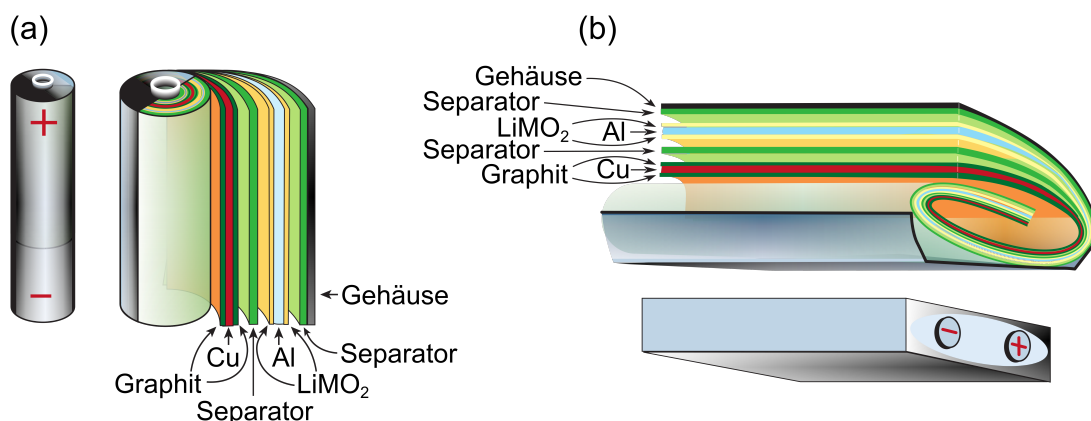


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Gehäuse und Zellschichten (a) einer zylindrischen und (b) einer gewickelten, prismatischen Hardcase-Zelle. Angepasst/übersetzt mit Genehmigung von Springer Nature: *Nature*, „Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries“, J.-M. Tarascon und M. Armand, 2001, [16].

Zusätzlich können Sicherheitselemente wie Überdruckventile, Stromunterbrechungs- (*engl.* circuit interrupt device, CID) und PTC-Elemente (*engl.* positive temperature coefficient) in die Hardcase-Gehäuse integriert werden. CIDs unterbrechen den Strompfad in der Zelle,

wenn der Innendruck einen bestimmten Schwellwert überschreitet. PTCs haben einen positiven Temperaturkoeffizienten, die im normalen Betrieb einen geringen Widerstandswert aufweisen. Wenn jedoch zu hohe Ströme fließen, wodurch die Zelltemperatur steigt, erhöht sich der Widerstand exponentiell, sodass der Strom in der Folge begrenzt wird [5].

2.1.2 Funktionsweise

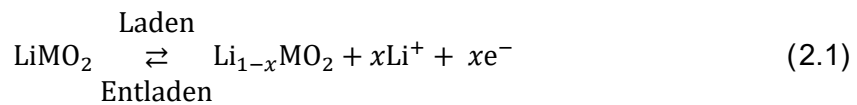
Lithium-Ionen-Zellen funktionieren nach dem Prinzip der galvanischen Zelle. Im Entladefall einer Lithium-Ionen-Zelle findet die Oxidation der aktiven Spezies an der negativen Elektrode (Anode), die Reduktion an der positiven Elektrode (Kathode) statt. Die freigewordenen Lithiumionen gelangen über verschiedene Transportmechanismen von der Anode durch den Elektrolyt zur Kathode. Dabei sind die Lithiumionen aufgrund von Dipol-Wechselwirkungen von Lösungsmittelmolekülen umgeben, die auch Solvathülle genannt werden [11]. An der Kathode angekommen, werden sie mit den über den externen Stromkreis geflossenen Elektronen reduziert.

Wenn über den externen Stromkreis elektrische Energie bereitgestellt wird, läuft diese Redoxreaktion in umgekehrter Reihenfolge ab, sodass eine Lithium-Ionen-Zelle geladen werden kann, weshalb sie zu den Sekundärzellen gezählt wird [10].

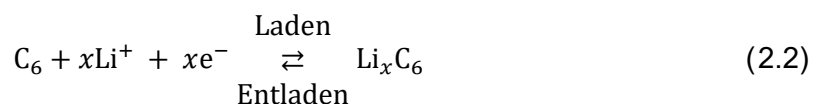
Entgegen der allgemeinen Definition von Anode und Kathode wird bei Lithium-Ionen-Zellen auch beim Ladefall die negative Elektrode als Anode und positive Elektrode als Kathode bezeichnet [17].

Der zugrundeliegende Mechanismus des zuvor beschriebenen Ladungsaustausches in der Lithium-Ionen-Zelle ist die Interkalation. Dabei findet kein Auf- bzw. Abbau der Elektrodenmasse statt, sondern es erfolgt das reversible Ein- und Auslagern der Lithiumionen in die jeweiligen Wirtsgitter der Aktivmaterialien.

Für eine Aktivmaterialkombination aus Graphit (C_6) als häufigstem Anodenmaterial und einem beispielhaften Lithium-Metalloxid ($LiMO_2$) lautet die Reaktionsgleichung für die Teilreaktion an der positiven Elektrode



während die Teilreaktion an der negativen Elektrode



lautet [5]. Der Lithierungsgrad wird dabei mit x angegeben, wobei $0 \leq x \leq 1$ gilt.

2.1.3 Aktivmaterialien

Die verwendeten Aktivmaterialien bestimmen das elektrochemische Verhalten einer Zelle. Der Energie- und Leistungsdichte, das Zellpotential, die Sicherheit, die Lebensdauer sowie die Kosten ergeben sich direkt aus den Aktivmaterialienkombinationen.

Anodenseitig ist heutzutage Graphit als Aktivmaterial für Lithium-Ionen-Zellen der Standard. Es besitzt ab ungefähr 50 % des Ladezustandes (*engl.* state of charge, SOC) eine flache Gleichgewichtspotentialkennlinie mit ungefähr 100 mV gegenüber Li^0/Li^+ . Die theoretische spezifische Kapazität beträgt 372 mAh g^{-1} , die nach dem Abschluss der Formierung nahezu vollständig reversibel genutzt werden kann [18]. Weitere Vorteile sind ein geringer Preis und eine hohe Zyklenstabilität. Auf das spezifische Interkalationsverhalten von Li^+ in Graphit wird in Kapitel 2.2 eingegangen.

Zwei weitere mögliche Anodenmaterialien sind unter anderem metallisches Lithium oder Lithiumtitanat-Spinell ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, kurz: LTO). Anoden aus metallischen Lithiumfolien werden trotz der hohen theoretischen spezifischen Kapazität von 3860 mAh g^{-1} kommerziell nicht eingesetzt, da metallisches Lithium beim Laden zu Dendritenbildung neigt und somit die Gefahr eines internen Kurzschlusses besteht [6, 19].

LTO, ein Material mit einer Spinellstruktur, hat eine theoretische spezifische Kapazität von 175 mAh g^{-1} und ein mittleres Potential von 1,55 V gegenüber Li^0/Li^+ [20]. Einerseits verhindert das vergleichsweise hohe Potential von LTO unerwünschte Nebenreaktionen, andererseits begrenzt ein solch hohes Anodenpotential die Zellspannung und die spezifische Energie erheblich.

Tabelle 2.1: Vergleich von mittlerem Potential gegenüber Li^0/Li^+ , theoretischer und nutzbarer spezifischer Kapazität von kommerziell häufig verwendeten Aktivmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen.

| Aktivmaterial | Mittleres Potential vs. Li^0/Li^+ / V | Theoretische spezifische Kapazität / mAh g^{-1} | Nutzbare spezifische Kapazität / mAh g^{-1} |
|---------------|---|--|--|
| C_6 | 0,1 [18] | 372 [18] | ~360 [7] |
| LTO | 1,55 [20] | 175 [20] | 155 [21] |
| LCO | 3,9 [7] | 274 [7, 22] | ~150 [7, 22] |
| NCA | 3,7 [22] | 279 [22] | 199 [22] |
| NMC111 | 3,7 [7, 22] | 278 [7] | ~154 [7, 22] |
| LMO | 4,1 [22] | 148 [22] | 120 [22] |
| LFP | 3,4 [7, 22] | 170 [7, 22] | 160 [7, 23] |

Als Kathodenmaterialien werden Lithium-Metalloxide mit Schichtstruktur, Spinelle oder Olivine eingesetzt. Vertreter der gebräuchlichsten zweidimensionalen Schichtoxide sind Lithium-Cobaltdioxid (LiCoO_2 , kurz LCO), Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumdioxid ($\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, kurz NCA) und Lithium-Nickel-Cobalt-Mangandioxid ($\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$, kurz: NMC). Die stöchiometrischen Anteile der Übergangsmetalloxide summieren sich nach $a + b + c = 1$.

Die in dieser Arbeit verwendete Lithium-Ionen-Zelle besitzt ein Kathodenmaterial mit jeweils gleichen Anteilen an Übergangsmetalloxiden ($a = \frac{1}{3}, b = \frac{1}{3}, c = \frac{1}{3}$), weshalb das Material auch NMC111 oder NMC333 genannt wird. Es kombiniert die relativ hohe spezifische Kapazität von nickelreichen sowie die thermische Stabilität und die niedrigen Kosten von manganhaltigen Lithium-Metalloxiden [24]. Des Weiteren hat NMC111, verglichen mit dem kapazitiv gleichwertigen LCO, eine höhere Lebensdauer [7].

Aufgrund des hohen Weltmarktpreises und der Gesundheitsgefahr von Cobalt gibt es aktuell Anstrengungen, den Anteil von Cobalt in der Kathode zu reduzieren [25]. Zusätzlich haben nickelreiche Kathodenmaterialien eine höhere nutzbare spezifische Kapazität von beispielsweise 170 [26] bis 187 mAh g⁻¹ [27] bei NMC622 oder 190 [26] bis 203 mAh g⁻¹ [27, 28] bei NCM811. Allerdings ist die Lebensdauer im Vergleich zu Zellen mit NMC111 bedingt durch Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten an der Kathodenoberfläche sowie durch mechanischen Stress und der thermischen Stabilität deutlich reduziert [25–29]. Eine Beschreibung der Alterungsmechanismen an der Kathode erfolgt in Kapitel 2.3.2.

Im Vergleich zu anderen Interkalationsmaterialien (siehe Tabelle 2.1) weisen die Schichtoxide eine deutliche Diskrepanz zwischen ihrer theoretischen und nutzbaren spezifischen Kapazität auf, da ein zu hoher Delithierungsgrad die Kristallstruktur instabil machen und irreversibel beschädigen würde.

Ein Kathodenmaterial mit Spinellstruktur ist Lithium-Manganoxid-Spinell (LiMn₂O₄, kurz: LMO). Es hat durch den hohen Mangananteil eine gute thermische Stabilität [30]. Allerdings leidet LMO unter einer schlechten Zyklenstabilität und kalendarischer Alterung bei hohen Temperaturen, bedingt durch Manganauflösung [31].

Ein weiteres Kathodenmaterialien ist Lithium-Eisenphosphat (LiFePO₄, kurz: LFP) mit eindimensionaler Olivinstruktur. LFP wird hauptsächlich für Hochleistungsanwendungen und für stationäre Speicher aufgrund der vergleichsweise hohen Zyklenstabilität und Sicherheit verwendet [32, 33]. Nachteilig sind sowohl eine geringe elektronische Leitfähigkeit als auch die langsame, strukturbedingte Diffusion von Lithiumionen [7]. In Tabelle 2.1 findet sich eine Auflistung der kommerziell häufig verwendeten Aktivmaterialien mit den Werten für das mittlere Potential gegenüber Li⁰/Li⁺, die theoretische und nutzbare spezifische Kapazität.

2.2 Lithium-Interkalation in Graphit

Graphit wurde in Kapitel 2.1.3 bereits als Anodenaktivmaterial eingeführt. In diesem Unterkapitel wird nun die Kristallstruktur von Graphit und der Ablauf der Lithium-Interkalation beschrieben.

2.2.1 Kristallstruktur von Graphit

Die Kristallstruktur von Graphit besteht aus parallel gestapelten Graphenschichten, auch Basalebene genannt. Im Graphit sind die Kohlenstoffatome kovalent gebunden und sp^2 -hybridisiert, sodass sie sich in einem Winkel von 120° zueinander hexagonal in einer Ebene anordnen, wie aus Abbildung 2.3 a zu entnehmen ist. Die einzelnen Graphenschichten werden durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Die häufigste Form von Graphit tritt in der AB-Stapelung auf. Dabei sind die nebeneinanderliegenden Basalebene horizontal um die Länge einer C-C-Bindung versetzt, dargestellt in Abbildung 2.3 a und b. Die Einheitszelle des sogenannten 2H-Graphits hat damit eine hexagonale Symmetrie.

Der durchschnittliche Abstand der Basalebene – der sogenannte Gitterebenenabstand d_{hkl} , wobei (hkl) die Miller'schen Indizes sind – beträgt für 2H-Graphit $3,356 \text{ \AA}$ [34]. Eine ABC-Stapelung führt zu rhomboedrischem 3R-Graphit, gezeigt in Abbildung 2.3 c, der etwa 5 % des natürlichen Graphitvorkommens ausmacht. Während der Interkalation verschiebt sich die Graphitstruktur zu einer AA-Stapelfolge. [5, 18]

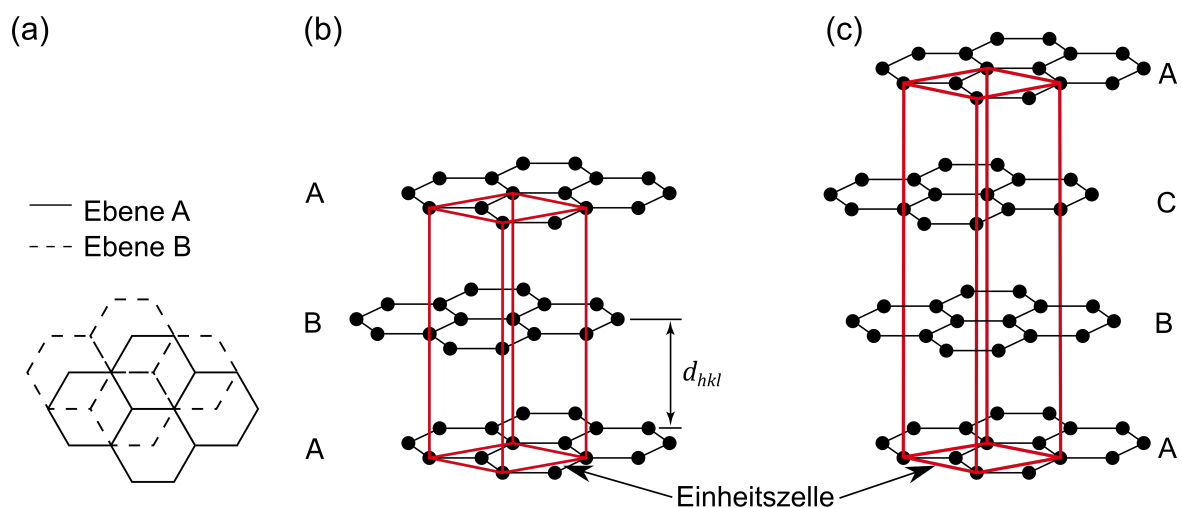


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung (a) zweier Basalebene von hexagonalem Graphit, (b) der Kristallstruktur von hexagonalem Graphit in AB-Stapelung sowie (c) rhomboedrischem Graphit in ABC-Stapelung nach [5, 35].

2.2.2 Graphit Stage Formation

Durch den Abstand der einzelnen Basalebene des Graphits kann eine Interkalation von Lithiumionen parallel zu den Basalebene in die Zwischenräume erfolgen. Diese Art der Verbindung heißt Graphit-Interkalations-Verbindung (*engl.* graphite intercalation compound, GIC). Die Interkalation vertikal durch die Ebenen hindurch ist nur an Defektstellen möglich. Damit die Interkalation zwischen zwei Graphenschichten erfolgen kann, muss Energie aufgewendet werden, um die Van-der-Waals-Kräfte zu überwinden. Dieser Energieaufwand, der für das Auftrennen der Graphenschichten nötig ist, wirkt einer gleichmäßigen Verteilung des Lithiums im Graphit entgegen. Energetisch wird deshalb die stufenweise Einlagerung in einzelne, stärker besetzte Zwischenräume von Lithiumionen bevorzugt. Die Interkalation verläuft in räumlich periodischen Abständen, sodass sich abhängig von dem Lithierungsgrad abgegrenzte Phasen bilden. Dieses Phänomen wird *Stage Formation* oder *Staging* genannt. [18]

Die Bindung von Lithium im Graphit hat dabei einen ionischen Charakter [36]. Die überschüssigen Elektronen werden vom Graphit aufgenommen und sind anschließend delokalisiert, was zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit entlang der Basalebene des Graphits führt [37].

Die Graphitstufen (*engl.* stages) sind nach der Anzahl an Basalebene zwischen zwei mit Lithium besetzten Zwischenraumbene, die mit α gekennzeichnet werden, benannt. Ausgehend von purem Graphit, interkalieren die Lithiumionen zuerst zufällig in jede Zwischenebene im Graphitgitter, weswegen der Zustand feste Lösung (*engl.* solid solution) genannt wird.

Ab Stage 1L beginnt ein Phasenübergang mit der Einlagerung von Lithiumionen in jede vierte Zwischenebene. Allerdings werden diese Ebenen nicht geordnet und voll besetzt, weswegen die Stufe am Ende des Phasenübergangs als lösungsartig und als Stage 4L (*engl.* liquid) bezeichnet wird. Gleiches gilt für die anschließenden Stages 3L und 2L bei weiterer Interkalation in die jeweils dritte bzw. zweite Zwischenebene. [38]

Der Phasenübergang von Stage 2L zu Stage 2 ist daran zu erkennen, dass nun jede zweite Zwischenebene voll befüllt wird. Jede mögliche Position innerhalb der $AA\alpha$ -Stapelung ist nun auch geordnet besetzt (siehe Abbildung 2.1). Dies entspricht einer Stöchiometrie von $x = 0,5$ in Li_xC_6 , gleichbedeutend mit LiC_{12} . Während des Phasenübergangs von Stage 2 zu Stage 1 wird jede Zwischenebene gemäß der $A\alpha$ -Stapelung besetzt, was gleichbedeutend mit (001) in der Schreibweise der Miller'schen Indizes ist. Mit Stage 1 ist der maximale Lithierungsgrad von $x = 1$ in Li_xC_6 bei Raumtemperatur und Normaldruck erreicht, wobei sich ein Lithiumion in der Mitte einer hexagonalen Einheitszelle befindet. Auf sechs Kohlenstoffatome kommt ein Lithiumion, woraus sich bei ideal angeordnetem Graphit eine theoretische Kapazität von 372 mAh g^{-1} ergibt. [18]

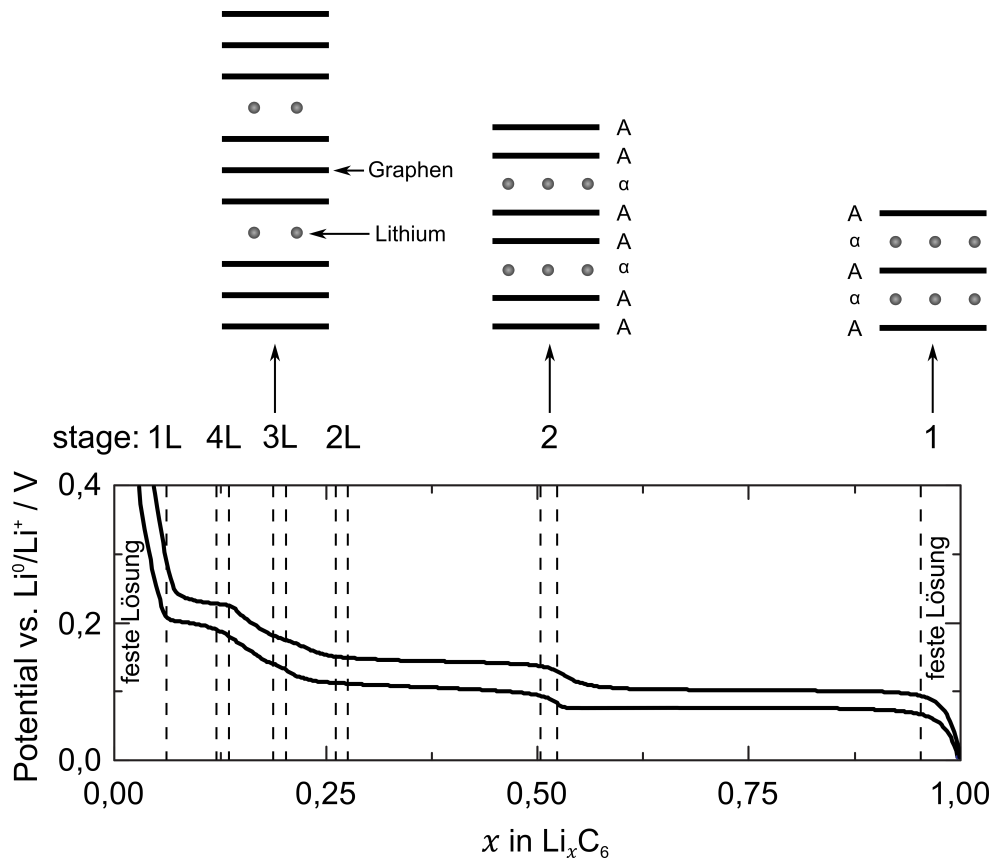


Abbildung 2.4: Gleichgewichtspotential von Graphit vs. Li^0/Li^+ über dem stöchiometrischen Lithierungsgrad von Graphit mit eingetragenen Stages für Interkalation und Deinterkalation nach [39] sowie schematische Darstellung der Stages 3L, 2 und 1 nach [18].

Im Verlauf des Gleichgewichtspotentials von Graphit weisen mehrere Phasenübergänge, beispielsweise von Stage 1L zu 4L, von 2L zu 2 oder von 2 zu 1, ein nahezu konstantes Potential, sogenannte Potentialplateaus, auf, wie man Abbildung 2.4 entnehmen kann. Diese Plateaus entstehen durch ein Phasengleichgewicht zwischen zwei koexistierenden Phasen [18].

Aufgrund der interkalierten Lithiumionen nimmt der durchschnittliche Gitterebenenabstand d_{hkl} von 3,356 Å bei Graphit (002) auf 3,52 Å [40] für LiC_{12} (002) und auf 3,70 Å [40] für LiC_6 (001) reversibel zu, was eine Volumenzunahme von ca. 10 % bewirkt. [18]

2.3 Alterung von Lithium-Ionen-Zellen

Grundsätzlich unterliegen die Komponenten von Lithium-Ionen-Zellen einer Alterung, auch Degradation genannt. Die Alterung von Lithium-Ionen-Zellen ist an zwei messbaren Effekten zu erkennen. Zum einen kann sie in einem irreversiblen Kapazitätsverlust, zum anderen in einer verringerten Leistungsfähigkeit resultieren [41]. Diese zwei Effekte basieren nach Birkl et al. [42] auf drei Formen der Degradation, nämlich dem Verlust von zyklisierbarem Lithium, von Anodenaktivmaterial sowie von Kathodenaktivmaterial, die wiederum auf eine Vielzahl von Alterungsmechanismen zurückgeführt werden können.

Des Weiteren wird neben der Unterteilung in verschiedene Alterungsmechanismen noch zwischen zyklischer und kalendarischer Alterung unterschieden. Die zyklische Alterung findet aufgrund des Betriebs der Zelle durch Lade- und Entladevorgänge statt, während die kalendarische Alterung fortlaufend ohne Betrieb aufgrund ständig ablaufender Reaktionen auftritt [43]. Diese beiden Alterungsmechanismen werden oft als additiv betrachtet, allerdings können sich die Mechanismen überlagern und miteinander wechselwirken [44].

Die Alterungsmechanismen treten hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt auf [41], weswegen in den folgenden Unterkapiteln die wichtigsten Alterungsmechanismen in Lithium-Ionen-Zellen, aufgeteilt nach Anode und Kathode, dargestellt werden.

2.3.1 Alterungsmechanismen der Anode

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit den Alterungseffekten der Graphitanode, die unter anderem auf das Wachstum eines Oberflächenfilms, auf die Lösungsmittel-Co-Interkalation sowie auf Veränderungen des Kompositmaterials zurückgeführt werden können.

Da der Fokus dieser Arbeit auf dem Phänomen des Lithium-Plating liegt, beschäftigt sich ein eigenes Unterkapitel (Kapitel 2.4) mit diesem weiteren Alterungsmechanismus.

2.3.1.1 Solid Electrolyte Interphase

Von besonderer Bedeutung ist die Passivierungsschicht an der Grenzfläche zwischen Graphitanode und Elektrolyt, die sogenannte SEI (*engl.* solid electrolyte interphase). Die SEI bildet sich aufgrund der thermodynamischen Instabilität des organischen Elektrolyten an der Anode während den ersten Zyklen [41, 45]. Durch die Reduktion des Elektrolyten bildet sich ein Oberflächenfilm aus organischen und anorganischen Fragmenten auf der Anode, wobei sich die anorganischen Komponenten eher näher an der Anodenoberfläche befinden [46].

Die SEI ist für Lithiumionen weiterhin permeabel, allerdings für Lösungsmittelmoleküle undurchlässig, wodurch sie die Oberfläche vor weiteren Reaktionen schützt, weshalb sie auch als Passivierungsschicht bekannt ist [47]. Da die SEI für Elektronen einen hohen elektronischen Widerstand darstellt, wächst sie bis zu einer Dicke, die durch die Reichweite des Elektronentunneleffektes bestimmt wird [48]. Die typische Dicke der SEI liegt im Bereich

von 10 bis 100 nm [49]. Das initiale Wachstum der SEI während der Zellherstellung, die Formierung, ist wegen ihrer passivierenden Funktion gewünscht [47]. Da aber die Reaktionen einen Verlust von Elektrolyt und aktivem Lithium bedeuten [48], muss die Formierung der SEI bei der kapazitiven Zellauslegung bedacht und mehr Lithium durch das Kathodenaktivmaterial eingebracht werden [50].

Auch wenn ein großer Anteil der SEI während der ersten Zyklen gebildet wird, läuft die kontinuierliche Reduktion des Elektrolyten weiter, da der elektronische Widerstand nicht unendlich hoch ist und durch den anorganischen Teil der SEI eine Elektronenmigration möglich ist [43].

Die Volumenänderung des Graphits während der Interkalation und Deinterkalation kann teilweise zu einem Aufbrechen der SEI führen, was bewirkt, dass an den betroffenen Stellen der Elektrolyt reduziert und SEI nachgebildet wird. Dies führt zu einer Reduzierung des aktiven Lithiums in der Zelle und damit zu einem Kapazitätsverlust. [51]

Durch das SEI-Wachstum können Mikroporen der negativen Elektrode verstopfen, was die aktive Oberfläche reduziert. Einerseits führt das zu einer Verringerung der Leistungsfähigkeit [41], andererseits nimmt dadurch die Stromdichte auf der verbleibenden reduzierten Oberfläche der größeren Poren zu, sodass es zur Nebenreaktion in Form von Abscheidung metallischen Lithiums kommen kann. [51]

2.3.1.2 Lösungsmittel-Co-Interkalation

Durch Fehlstellen in der SEI oder eine fehlende SEI können Lösungsmittelmoleküle in die Zwischenebene zwischen zwei Graphenschichten interkalieren. Die Co-Interkalation der großen Lösungsmittelmoleküle ist mit einer hohen Expansion der Graphitstruktur verbunden. Die Volumenzunahme kann bis zu 100 % betragen anstatt der 10 %, die durch die Lithiumeinlagerung zu erwarten ist. Dadurch kann eine Exfoliation der Graphenschichten und eine mechanische Zerstörung der Kompositelektrode resultieren. Teile des Aktivmaterials verlieren den elektrischen Kontakt und werden dadurch sukzessive isoliert, woraus ein Kapazitätsverlust folgt. [18]

2.3.1.3 Veränderungen des Kompositmaterials

Durch die Volumenänderungen des Graphits bei der Interkalation wird das Aktivmaterial mechanisch belastet, wodurch Teile des Kompositmaterials abplatzen können. Die Aktivmaterialpartikel können den elektronischen Kontakt untereinander oder zum Stromableiter verlieren, was zur Degradation führt. Durch Zersetzung des Binders kann ebenfalls ein Kontaktverlustes des Aktivmaterials im Komposit verursacht werden. [41]

2.3.2 Alterungsmechanismen der Kathode

Die Alterung der Kathode wird beeinflusst durch eine Oberflächenfilmbildung, eine Metallauflösung und durch Veränderungen des Kompositmaterials, sowohl in struktureller als auch in mechanischer Hinsicht [41].

2.3.2.1 Cathode Electrolyte Interphase

An der Grenzfläche der Kathode zum Elektrolyten kann sich ebenfalls ein Oberflächenfilm bilden, der CEI (*engl.* cathode electrolyte interphase) [52] oder auch SPI (*engl.* solid permeable interface) [53] genannt wird. Die Bildung der CEI wird gleichfalls durch die thermodynamische Instabilität des Elektrolyten verursacht, wodurch er an der Kathode oxidiert wird. Sie setzt sich folglich auch aus Lösungsmittel- und Leitsalzreaktionsprodukten zusammen. Die CEI nimmt mit Temperatur und Lagerzeit stetig zu. Es wird angenommen, dass die CEI ionisch leitfähiger und weniger passivierend ist als die SEI an der Anode. Dadurch verbraucht das CEI-Wachstum während der Zyklierung kontinuierlich Elektrolyt, was die Zellkapazität negativ beeinflusst. [54]

2.3.2.2 Übergangsmetallauflösung

An der Kathode können sich Übergangsmetallionen aus dem Aktivmaterial lösen, was besonders bei hohen Zellspannungen und hohen Temperaturen auftritt [55]. Das Herauslösen von Metallionen aus dem Aktivmaterial bedeutet nicht nur einen Kapazitätsverlust bedingt durch Aktivmaterialverlust, sondern kann auch zu einer Abscheidung von gelösten Übergangsmetallen auf der Anodenoberfläche [56] führen. Auf der Anode können geringe Mengen von Nickel, Mangan oder Cobalt zu einer vermehrten Elektrolytzersetzung führen [55, 57].

2.3.2.3 Veränderungen des Kompositmaterials

Veränderungen in der Kristallstruktur des Aktivmaterials und mechanische Belastungen des Komposits können zu einer merklichen Alterung führen [41]. In Schichtoxiden können strukturelle Umordnungen, sogenanntes *Cation Mixing*, dazu führen, dass Nickelkationen Gitterplätze der Lithiumionen besetzen und dadurch die Lithiumdiffusion behindern [26, 58]. Eine Delithierung über 60 % führt beispielsweise bei NMC111 zu einem Übergang in der Kristallstruktur, bei dem sich die Schichtstruktur zum kubischen System mit Natriumchlorid-Struktur irreversibel umordnet [59].

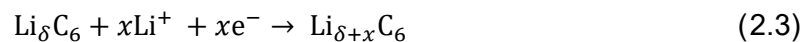
Durch die Volumenänderung von NMC beim Zyklieren entsteht im Aktivmaterial mechanischer Stress, durch den sich Mikrorisse in den Sekundärpartikeln bilden können [26, 41]. Zum einen führt die dadurch vergrößerte Oberfläche zu vermehrten Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten, zum anderen können die Sekundärpartikel den elektronischen Kontakt untereinander und zum Stromabnehmer verlieren, woraus ein Kapazitätsverlust resultiert [26].

2.4 Lithium-Plating und Lithium-Stripping

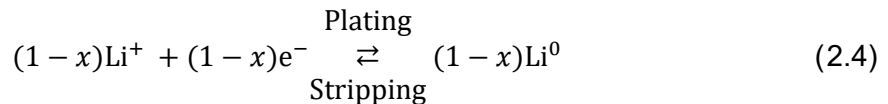
Lithium-Plating, kurz auch Plating genannt, bezeichnet eine anodenseitige Nebenreaktion, bei der elementares Lithium auf der Partikeloberfläche abgeschieden wird anstelle zu interkalieren. Plating kann während der Ladung von Lithium-Ionen-Zellen, d.h. bei der Lithiierung der Anode auftreten. Dieser Prozess wird durch niedrige Temperaturen [60–67], hohe Ladeströme [68–70] sowie durch ein niedriges Anodenpotential gegenüber Li^0/Li^+ [71, 72], welches abhängig vom Ladezustand des Graphits ist, begünstigt. Prinzipiell ist die Rückreaktion von Lithium-Plating vollständig reversibel [73, 74]. Die Rückreaktion wird als Lithium-Stripping bezeichnet. Allerdings werden durch Plating weitere Nebenreaktionen ausgelöst, die eine Alterung und damit nicht vollständige Reversibilität zur Folge haben [41, 62, 75–77] und in Kapitel 2.4.3 weiter ausgeführt werden.

2.4.1 Elektrochemische Prozesse

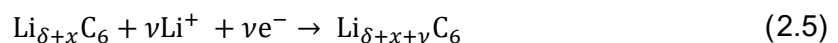
Nach Legrand et al. [78] lautet beim Ladevorgang die Hauptreaktion an der negativen Elektrode



wobei $0 \leq \delta + x \leq 1$ gilt. Die prinzipiell reversible Nebenreaktion von Plating und Stripping wird beschrieben nach Legrand et al. [78] durch

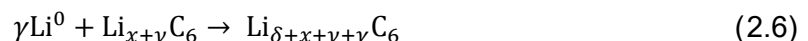


bei einem nicht kompetitiven [79], sondern weiteren parallelen Ablauf der Hauptreaktion



wobei $\delta + x + \nu \leq 1$ gilt, wenn Lithium der begrenzende Faktor ist und somit ein Überladen bzw. eine Delithiierung der Kathode von mehr als 55 % ausgeschlossen wird.

Die Abscheidebedingung von Lithium-Plating wird noch im Verlauf dieses Kapitels kinetisch begründet, eine chemische Interkalation des abgeschiedenen Lithiums in den Graphit ist aber ohne Stromfluss im externen Stromkreis laut Legrand et al. [78] möglich:



solange $\delta + x + \nu + \gamma \leq 1$ ist. Ist der Graphit zu 100 % lithiiert, findet keine weitere chemische Interkalation statt.

In Folge des Kontaktes zwischen negativer Elektrode und metallischen Lithiums gleichen sich nach Hein und Latz [80] die Fermi-Energien an, wodurch die Überspannung der Reaktion für die chemische Interkalation gleich dem Gleichgewichtspotential der negativen

Elektrode ist. Die chemische Interkalation läuft ab, solange Lithium vorhanden ist oder das Gleichgewichtspotential der negativen Elektrode positiv gegenüber Li^0/Li^+ ist.

Die Bedingung für Lithium-Plating ist nach Legrand et al. [71], wenn das negative Elektrodenpotential ϕ_{neg} kleiner gleich dem Potential der Plating-Reaktion $\phi_{\text{Li}^0/\text{Li}^+}$ nach Gleichung 2.4 ist:

$$\phi_{neg} \leq \phi_{\text{Li}^0/\text{Li}^+} \quad (2.7)$$

Das Potential der Abscheidereaktion ergibt sich ebenso wie das der negativen Elektrode aus dem jeweiligen Gleichgewichtspotential ϕ_{neg}^0 bzw. $\phi_{\text{Li}^0/\text{Li}^+}^0$ gegenüber Li^0/Li^+ und der jeweiligen Überspannung η_{neg} bzw. $\eta_{\text{Li}^0/\text{Li}^+}$ der Reaktionen. Aus Gleichung 2.7 folgt:

$$\phi_{neg}^0 + \eta_{neg} \leq \phi_{\text{Li}^0/\text{Li}^+}^0 + \eta_{\text{Li}^0/\text{Li}^+} \quad (2.8)$$

Da das Gleichgewichtspotential von Li^0/Li^+ gegenüber sich selbst angegeben wird, besitzt es einen Wert von 0 V. Wie in Abbildung 2.5 gezeigt, sind im Ladefall die Überspannungen der Reaktionen negativ [71] und werden deshalb betragsmäßig abgezogen:

$$\phi_{neg}^0 - |\eta_{neg}| \leq -|\eta_{\text{Li}^0/\text{Li}^+}| \quad (2.9)$$

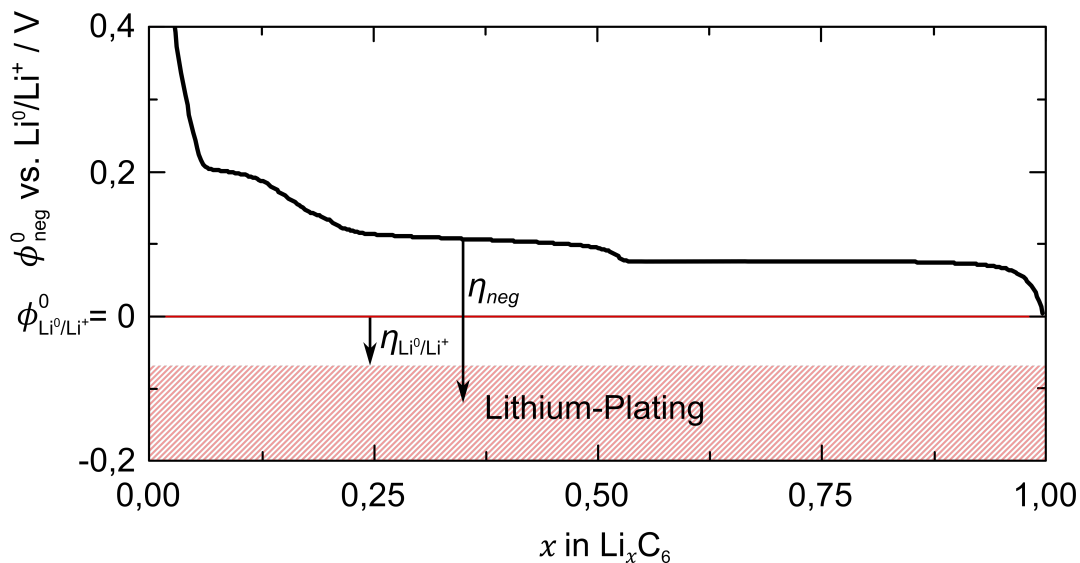


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Lithium-Plating-Bedingung anhand der Gleichgewichtspotentiale von Graphit ϕ_{neg}^0 und Lithium $\phi_{\text{Li}^0/\text{Li}^+}$ vs. Li^0/Li^+ mit dazugehörigen Überspannungen η_{neg} bzw. $\eta_{\text{Li}^0/\text{Li}^+}$ im Ladefall nach [78].

Die Kinetik der Plating-Reaktion auf Graphit ist nach den Aussagen, die in der Literatur zu finden sind, noch nicht genau geklärt bzw. widersprüchlich und wird weiterhin diskutiert. Harris et al. [81] beobachteten, dass Lithium-Plating bei einem positiven Anodenpotential von $\phi_{neg} = +0,002 \text{ V}$ bereits auftrat, obwohl dies thermodynamisch nicht möglich sein

sollte. Verbrugge et al. [82] zeigten anhand von experimentellen Untersuchungen, dass Überspannungen von $\eta_{neg} \geq -200$ mV möglich sind, ohne dass Lithium-Plating stattfindet, solange der Graphit noch nicht vollständig besetzt ist. In dieser Arbeit wird angenommen, dass metallisches Lithium abgeschieden wird, wenn die Überspannung an der negativen Elektrode das Gleichgewichtspotential dort übersteigt [71] und dadurch gilt:

$$\phi_{neg}^0 - |\eta_{neg}| \leq 0 \text{ V} \quad (2.10)$$

2.4.2 Eigenschaften von Lithium-Plating

Ebenso wie die Abscheidung auf einer Lithiummetallelektrode wird Lithium an einer Graphitelektrode auf der Graphitpartikeloberfläche beginnend unterhalb der SEI abgeschieden [60, 83]. Dafür muss ein elektronischer Kontakt hergestellt sein, was in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt wird. Durch die Abscheidung auf der Graphitoberfläche gibt es eine höhere Volumenzunahme als durch die Interkalation in den Graphit [84, 85].

Da die Abscheidung metallischen Lithiums von der Temperatur, dem Ladestrom und dem Anodenpotential bzw. dem SOC abhängt, kann das abgeschiedene Lithium inhomogen verteilt sein, wenn sich während des Ladevorgangs bei einem dieser Parameter Gradienten ausbilden [79]. Cannarella und Arnold [86] beschrieben, dass Lithium lokal um geschlossene Poren des Separators herum durch erhöhte Stromdichten abgeschieden wird. Zusätzlich beginnt die Lithiumabscheidung lokal an den Rändern der negativen Elektrode, was Birkenmaier et al. [85] experimentell und Tang et al. [87] simulativ belegten. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wird die Anode geometrisch größer dimensioniert, sodass sie die Kathode in einer Ausdehnung von ca. einem Millimeter überlappt [87]. Daneben findet eine gleichmäßige, großflächige Abscheidung auf der Graphitoberfläche vor allem bei niedrigen Temperaturen statt, was durch Zellöffnungen post mortem gezeigt werden konnte [68, 84, 88].

Abgeschiedenes metallisches Lithium neigt zur Bildung von nadelartigen Mikrostrukturen, sogenannten Dendriten [89–91]. Im weiteren Verlauf mehrerer Lade- und Entladezyklen können diese Dendriten eine netzwerkartige Struktur formen, sodass von moosartigem Lithium (*engl.* mossy lithium) gesprochen wird [92, 93].

Als negativer Nebeneffekt zusätzlich zur erhöhten Alterung durch Lithium-Plating (siehe Kapitel 2.4.3) steigt das Sicherheitsrisiko. Einerseits kann aufgrund des Dendritenwachstums durch den Separator ein Kurzschluss entstehen, der ein thermisches Durchgehen zur Folge haben kann [81]. Zwar ist ein thermisches Durchgehen einer Lithium-Ionen-Zelle mit Graphitanode, ausgelöst durch dendritisch abgeschiedenes Lithium, in der Literatur noch nicht dokumentiert, jedoch sollte dieser Fehlerfall für Lithium-Ionen-Zellen nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da er von Lithiummetall-Batterien bekannt ist [94].

Andererseits führt metallisches Lithium zu einer signifikanten Erhöhung der Wärmeentwicklung bei einem thermischen Durchgehen [62].

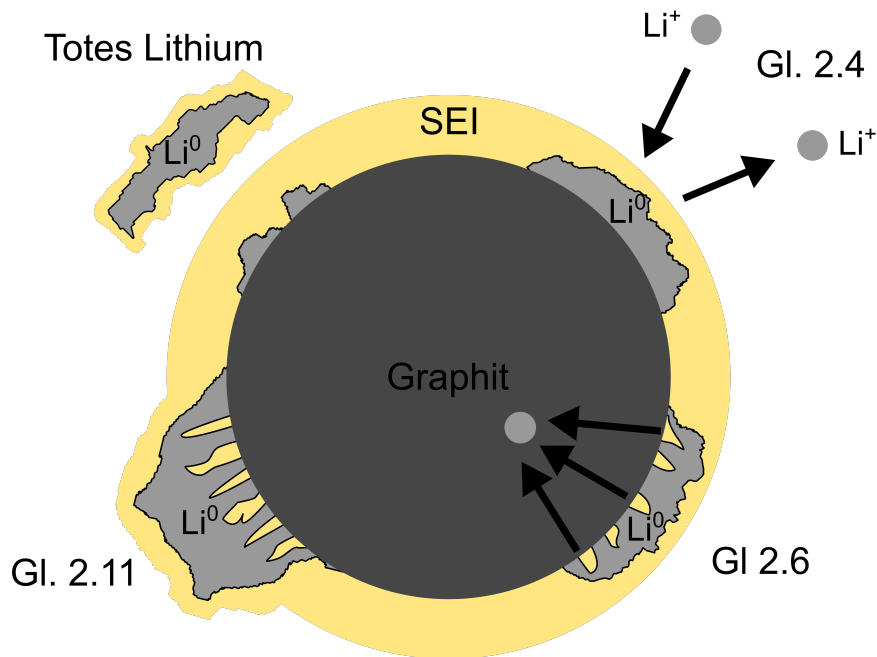


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung von der Plating- und Stripping-Reaktion nach Gleichung 2.4, der chemische Interkalation nach Gleichung 2.6, Bildung neuer SEI nach Gleichung 2.11 und Verlust von Lithium in Form von dekontaktiertem, totem Lithium.

2.4.3 Alterung durch Lithium-Plating

Die durch das Auftreten von Lithium-Plating ausgelösten Nebenreaktionen haben eine starke Degradation zur Folge.

Kommt das hochreaktive, metallische Lithium durch verstärktes Abscheiden oder dendritisches Wachstum außerhalb der SEI in Kontakt mit dem Elektrolyt, führt dies zu einer SEI-Neubildung auf dem Lithium [60, 83]. Diese SEI ist nach Arora et al. [50] eine porösere Schicht. Diese irreversible Reduktion der organischen Lösungsmittel des Elektrolyten durch das metallische Lithium verbraucht zyklisierbares Lithium, was einen Kapazitätsverlust bewirkt. Diese Reaktion wird nach Legrand et al. [71] folgendermaßen dargestellt:



wobei OR für einen organischen Rest des Lösungsmittels des Elektrolyten steht. Des Weiteren kann der Verbrauch von Elektrolyt letztendlich zur Austrocknung der Zelle führen, was in einer gehemmten Ionenleitfähigkeit resultiert [61]. Diese Reaktionsprodukte können die Mikroporen der Graphitoberfläche verstopfen, wodurch die aktive Oberfläche reduziert wird. Bei gleicher, von außen angelegter Stromstärke nimmt die Stromdichte an der verbleibenden Oberfläche dadurch zu. [51]

Durch das Auflösen des abgeschiedenen Lithiums kann der Fall eintreten, dass Lithium direkt an der Graphitoberfläche schneller aufgelöst wird als tiefer in der Schicht liegendes. Dadurch kann der oberflächenfernere Teil des abgeschiedenen Lithiums den leitenden Kontakt zur negativen Elektrode verlieren und somit elektrisch isoliert werden [60]. Dieser irreversible Kapazitätsverlust wird als totes Lithium bezeichnet. Nach Petzl et al. [95] ist dieser Mechanismus der Hauptgrund für den starken Kapazitätsverlust bei Lithium-Plating. Allerdings kann ein Kontaktverlust auch durch die oben beschriebene SEI-Neubildung ausgelöst werden [60, 79].

Zusätzlich kann mechanischer Stress, ausgelöst durch die Volumenzunahme beim Plating, einen Kontaktverlust durch Abplatzen des Aktivmaterials zur Folge haben [61]. Auch die Volumenänderung kann zu einem Aufreißen der SEI führen, sodass das metallische Lithium, der Graphit oder beides direkten Kontakt zum Elektrolyt haben, was zu der bereits beschriebenen Neubildung der SEI an der betroffenen Stelle führt.

2.4.4 Detektion von Lithium-Plating

Im Folgenden werden verschiedene Ansätze aufgezeigt, mit denen Lithium-Plating bzw. Lithium-Stripping in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen detektiert werden kann. Im Besonderen sollen in-operando-Methoden hervorgehoben werden, die eine Detektion von Plating während des Betriebes im Gegensatz zu post-mortem-Methoden ermöglichen.

2.4.4.1 Elektrochemische Detektion

Elektrochemisch kann Lithium-Plating durch die Messung des Potentials der negativen Elektrode mit einer Referenzelektrode in einer Drei-Elektroden-Anordnung festgestellt werden [96]. Bei einer Referenzelektrode aus Lithiummetall wird üblicherweise das Kriterium nach Gleichung 2.10 für die Lithiumabscheidung herangezogen. Problematisch ist an dieser Stelle, dass Referenzelektroden aus Lithium aufgrund der Degradation nicht langzeitstabil sind und die Potentialmessung lokal stark begrenzt ist. Da Lithium-Plating in der Regel inhomogen verteilt auftritt, ist die Vorhersage mittels Referenzelektrode gerade bei großflächigen Lithium-Ionen-Zellen schwierig. Deshalb werden Referenzelektroden nicht in kommerziellen Zellen, sondern nur für Laborzellen eingesetzt.

Eine weitere elektrochemische Möglichkeit zu einem indirekten Nachweis von Lithium-Plating besteht in der Analyse der Zellspannung während einer Entladung [60, 64, 95, 97, 98] oder Ruhephase [99, 100], die auf eine Ladung folgt, bei der zuvor Lithium-Plating entstand. Zu Beginn der Entladung oder Ruhephase zeigt sich ein um bis zu 100 mV höheres Plateau in der Zellspannung (siehe Abbildung 2.7). Dieses charakteristische Spannungsplateau entsteht durch das Mischpotential zwischen dem Graphitpotential und dem niedrigeren Lithiumpotential [80, 99]. Der Rückgang des Plateaus ist durch den Verbrauch des abgeschiedenen Lithiums durch Lithium-Stripping oder durch die chemische

Interkalation ohne einen externen Stromfluss bedingt. Der Verlauf der Zellspannung bildet gleichzeitig ein Nachweis über die Menge an abgeschiedenem Lithium.

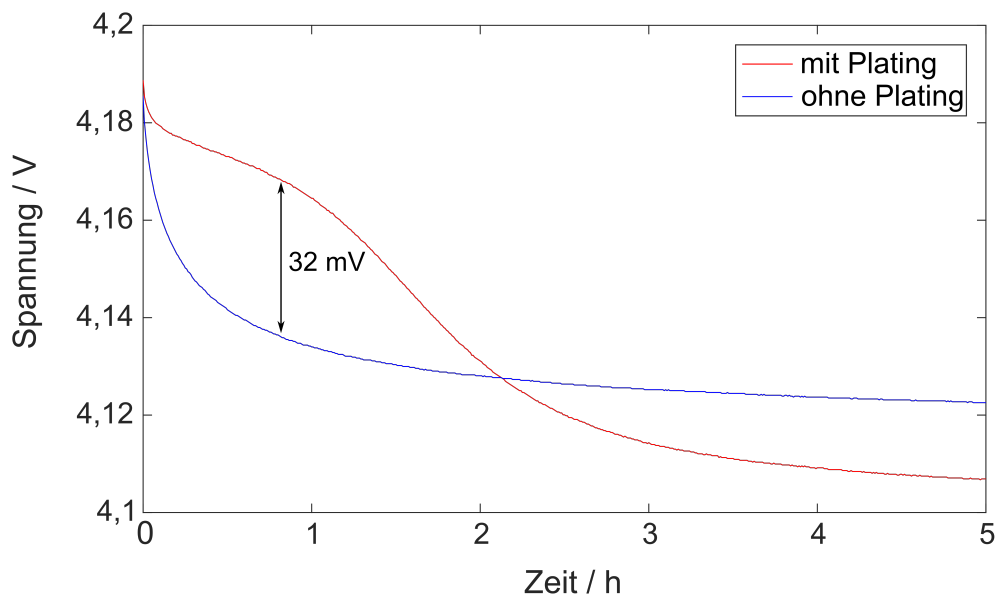


Abbildung 2.7: Schematischer Verlauf der Zellspannung während eine Ruhephase ohne Plateau ohne vorausgegangenem Auftreten von Lithium-Plating (blau) und mit Plateau nach dem Auftreten von Lithium-Plating (rot). Die 18650-Rundzellen vom Typ IHR18650A der E-One Moli Energy Corp. wurden bei einer Umgebungstemperatur von 0 °C mit 0,2C (blau) bzw. 1C (rot) geladen.

Eine weitere Untersuchungsmöglichkeit der Zellspannung bietet die differentielle Spannungsanalyse (*engl.* differential voltage analysis, DVA). Petzl und Danzer [95] quantifizierten mit Hilfe der DVA während einer Entladung die Menge an reversiblen Lithium-Plating. Beim Rückgang des Spannungsplateaus wird in der DVA ein lokales Minimum erkennbar. Der Ladungsdurchsatz bis zu diesem Minimum entspricht nach Petzl und Danzer [95][95] der Menge an Lithium-Stripping. Das Verhalten, dass zunächst primär abgeschiedenes Lithium gelöst wird, wird in Abbildung 4.2 bestätigt. Die Deinterkalation findet im Anschluss statt.

2.4.4.2 Coulometrie

Lithium-Plating löst, wie in Kapitel 2.4.3 dargestellt, parasitäre Nebenreaktionen aus. Durch die Messung des Coulomb'schen Wirkungsgrades kann die Menge von irreversiblen Lithium-Plating bestimmt werden, da der Coulomb'sche Wirkungsgrad bei irreversiblen Plating im Vergleich zu keinem Auftreten von Plating geringer ausfällt. Der Coulomb'sche Wirkungsgrad beschreibt das Verhältnis von der Entlade- zur Ladekapazität einer Zelle [101]. Um den irreversiblen Verlust zu bestimmen, wird eine hochpräzise Messung der elektrischen Ladung benötigt, da der Coulomb'sche Wirkungsgrad pro Zyklus ohne Plating bei kommerziellen LCO/Graphit-Zellen bei 0,999 liegt [102]. Burns et al. [68] zeigten, dass der Coulomb'sche Wirkungsgrad durch Plating auf 0,97 bis 0,98 sinkt. Jedoch lässt sich

durch diese Methode keine Aussage treffen, wie viel Lithium insgesamt abgeschieden wurde. Eine Aussage kann nur über den Lithiumverlust pro Zyklus getroffen werden unter der Annahme, dass der vorliegende Verlust alleine auf irreversibles Lithium-Plating zurückzuführen ist.

2.4.4.3 Kalorimetrie

Dowie et al. [103] konnten mittels Mikrokolorimetrie an Laborzellen einen charakteristischen Wärmefluss beim Beginn von Lithium-Plating beobachten, der vermutlich auf unterschiedliche reversible Wärmeeffekte der Interkalation bzw. des Lithium-Platings zurückzuführen ist. Der Beginn von Lithium-Plating ist durch ein lokales Maximum im Wärmefluss detektierbar. Die Autoren schlagen vor, dass die Methode auch an großformatigen Lithium-Ionen-Zellen in BEV eingesetzt werden könne. Da dort quasi-adiabate Zustände vorliegen, könne ein Temperaturanstieg gemessen werden, wenn die Graphitelektrode komplett befüllt ist und Plating beginnt.

2.4.4.4 Dilatometrie

Abgeschiedenes Lithium benötigt mehr Volumen als die Ausdehnung des Graphits durch die Lithiuminterkalation, wie zuvor in Kapitel 2.4.2 erwähnt. Bitzer und Gruhle [84] konnten anhand der Dickenänderung einer Pouchzelle Lithium-Plating in einen reversiblen und irreversiblen Anteil aufteilen, wobei die maximale Dicke während der CV-Phase auftrat und danach zurückging, was durch anschließendes Lithium-Stripping erklärt werden kann. Neben den bereits beschriebenen Alterungseffekten durch Lithium-Plating wie SEI-Schichtwachstum oder totem Lithium führen Bitzer und Gruhle für die irreversible Dickenänderung eine zusätzliche Gasentwicklung an.

Rieger et al. [104] maßen die lokale Dickenänderung einer Pouchzelle während des Ladevorgangs mit einem Laser-Prüfstand bei Umgebungstemperaturen von 17, 25 und 40 °C. Gegen Ende der CC-Phase und während des Beginns der CV-Phase nimmt die Zelldicke bei 17 °C und 25 °C vor allem in Ableiternähe deutlich zu, was in Abbildung 2.8 zu erkennen ist. Mit sinkendem Strom in der CV-Phase nimmt der Dickenzuwachs wieder ab. Eine Erklärung dafür ist nach Meinung der Autoren die Abscheidung und spätere Auflösung von metallischem Lithium. Eine irreversible Änderung wurde nach einem einmaligen Ladezyklus nicht festgestellt.

Diese Methoden sind für kommerzielle Pouchzellen geeignet, scheiden aber für Hardcase-Zellen aus.

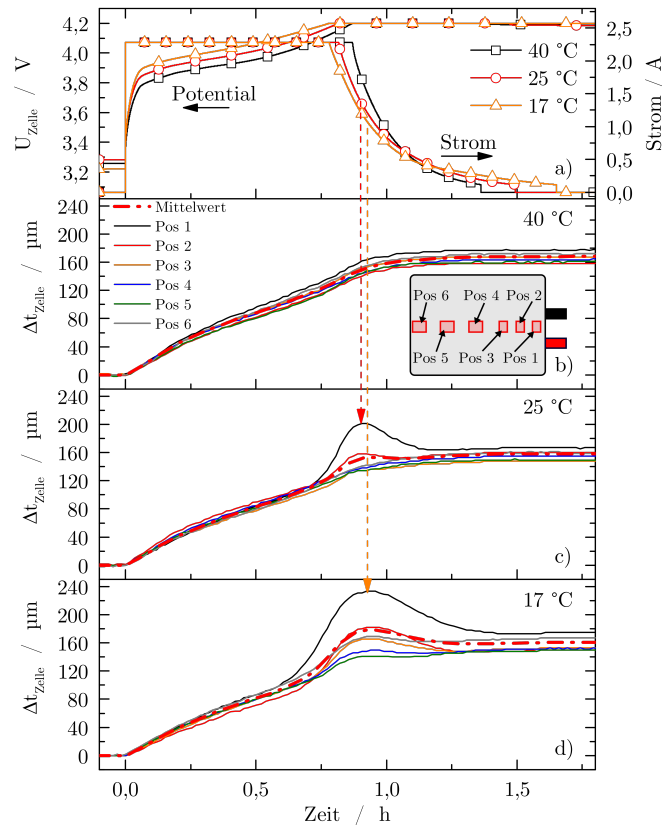


Abbildung 2.8: Drei Ladevorgänge mit einer Laderate von 1C bei Umgebungstemperaturen von 17, 25 und 40 °C. Darstellung (a) Zellspannung und Ladestrom, (b) Dickenänderung bei 40 °C, (c) Dickenänderung bei 25 °C, (d) Dickenänderung bei 17 °C [105].

2.4.4.5 Neutronendiffraktometrie

Die Neutronendiffraktometrie ist eine in-situ-Methode, die einen indirekten Nachweis von metallischem Lithium ermöglicht. Zinth et al. [63] und von Lüders et al. [70] konnten indirekt Lithium-Plating aufgrund der veränderten LiC_{12} - und LiC_6 -Anteile in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen nachweisen. Eine ausführliche Beschreibung der Neutronendiffraktion wird im Methodenteil in Kapitel 3.2 vorgelegt. Die Anwendung dieser Methode findet im Hauptteil dieser Arbeit in Kapitel 4 statt.

2.4.4.6 Post-mortem-Untersuchungen

Für die verschiedenen post-mortem-Methoden müssen die zu untersuchenden Zellen zunächst disassembliert und damit zerstört werden. Die Zellöffnung wird in einer Glovebox unter Schutzgasatmosphäre, in der Regel Argon, durchgeführt, damit die zu analysierenden Materialien nicht mit Sauerstoff oder Luftfeuchtigkeit reagieren. Im Anschluss ist abgeschiedenes Lithium (siehe Abbildung 2.9) als silbern glänzende Schicht auf der Graphitoberfläche sichtbar [68, 81, 84, 85]. Mit einem Rasterelektronenmikroskop (*engl.* scanning electron microscope, SEM) kann auch dendritisch abgeschiedenes Lithium auf der Graphitpartikeloberfläche identifiziert werden [66, 91, 100, 106].

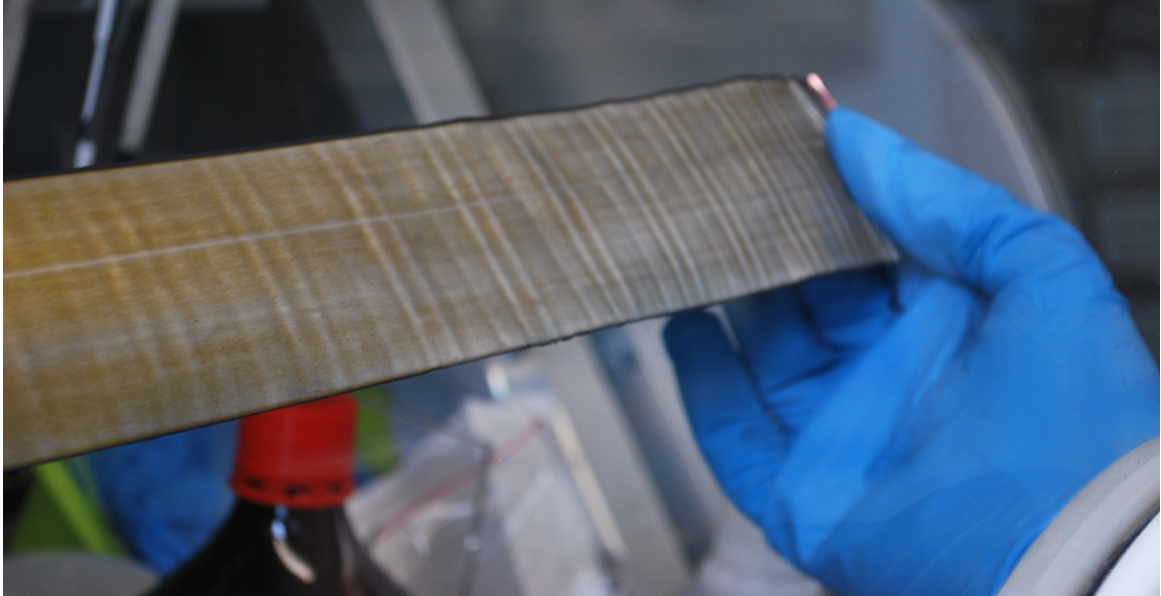


Abbildung 2.9: Beispielhafte Aufnahme von Lithium-Plating auf einer lithiierten Graphitelektrode nach Öffnung einer kommerziellen 18650-Rundzelle vom Typ IHR18650A der E-One Moli Energy Corp. unter Argonatmosphäre. Die Zelle wurde im Neuzustand bei einer Umgebungstemperatur von 0 °C mit einem Ladestrom von 0,5C geladen.

3 Methoden

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Untersuchungsmethoden, die an einem ausgewählten Zelltyp vorgenommen werden, erläutert.

3.1 Elektrochemische Messungen

3.1.1 Untersucher Zelltyp

Alle Untersuchungen dieser Arbeit wurden an demselben Zelltyp durchgeführt. Es ist eine kommerzielle 18650-Rundzelle vom Typ IHR18650A der E-One Moli Energy Corp. Sie besteht aus einer Graphitanode und einer NMC-Kathode. Die typische Nennkapazität liegt bei 1,95 Ah laut Datenblatt.

Tabelle 3.1: Zelldaten entnommenen aus Datenblatt.

| | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| Hersteller | E-One Moli Energy Corp. |
| Typ | IHR18650A |
| Anodenmaterial | Graphit |
| Kathodenmaterial | NMC111 |
| Nennkapazität (typisch minimal) | 1,95 Ah 1,85 Ah |
| Ladeschlussspannung | 4,2 V |
| Endladeschlussspannung | 3,0 V |
| Maximaler Ladestrom | 2,0 A |
| Maximaler Entladestrom | 4,0 A |
| Temperaturbereich (Laden) | 0 °C – 45 °C |
| Temperaturbereich (Entladen) | -20 °C – 60 °C |

Ein Teil der erforderlichen Modellparameter wurde nach dem Zerlegen einiger Zellen bestimmt. Die Schichtdicken der Elektroden und des Separators wurden mit einem hochgenauen Messtaster vom Typ Mitutoyo VL-50 mit einer Messkraft von 0,26 N ermittelt, wobei für die Schichtdicke der negativen Elektrode $l_{neg} = 79 \mu\text{m}$, der positiven Elektrode $l_{pos} = 67 \mu\text{m}$ sowie des Separators $l_{sep} = 25 \mu\text{m}$ gemessen wurde. Als aktive Elektrodenfläche wird die Fläche der kleineren Elektrode, der Kathode, mit $A_{Zelle} = A_{pos} = 0,0641 \text{ m}^2$ herangezogen (siehe Begründung in Kapitel 2.4.2).

Für die Vermessung des durchschnittlichen Partikelradius der Anode bzw. Kathode wurde Elektrodenmaterial entnommen und davon Sekundärelektronen-Abbildungen mit einem SEM des Typs JEOL JCM-6000 mit einer Beschleunigungsspannung von 10 bzw. 15 kV angefertigt. Durch Abmessen der einzelnen Partikel in Abbildung 3.1 und 3.2 wurde der mittlere Partikelradius abgeschätzt. Für die Anode ergibt sich aus den SEM-Aufnahmen ein mittlerer Partikelradius von $r_{p,neg} = 10,5 \mu\text{m}$ sowie $r_{p,pos} = 4,6 \mu\text{m}$ für die Kathode. Alle weiteren für die Modellierung verwendeten Parameter des Zelltyps IHR18650A werden in Kapitel 5.1 aufgeführt.

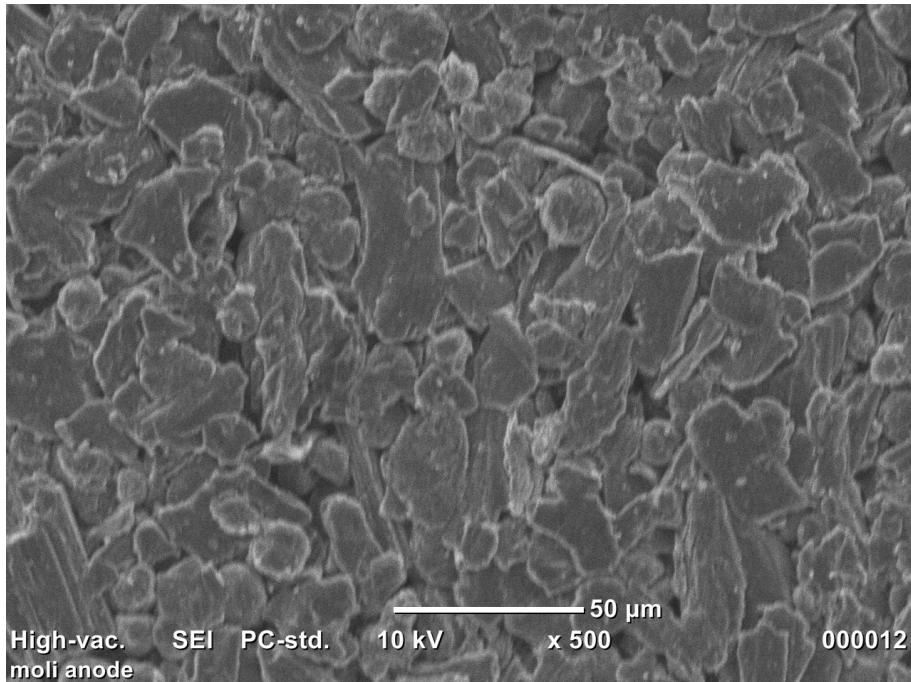


Abbildung 3.1: SEM-Aufnahme der Graphitanode bei 500facher Vergrößerung nach Zellöffnung im Neuzustand.

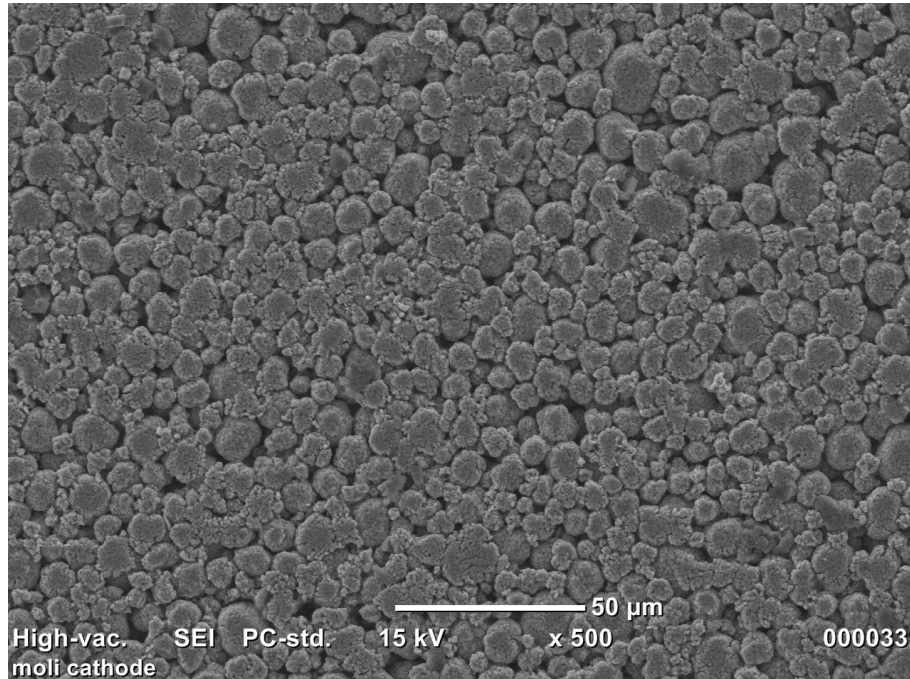


Abbildung 3.2: SEM-Aufnahme der NMC-Kathode bei 500facher Vergrößerung nach Zellöffnung im Neuzustand.

3.1.2 Messumgebung und Messverfahren

Die elektrochemischen Messungen in Kapitel 4 wurden mit einem Potentiostat VSP der Firma BioLogic durchgeführt. In Kapitel 5 wurde ein Cell Test System der Firma BaSyTec verwendet. Die gewünschte Umgebungstemperatur wurde in Kapitel 4 bei Experimenten an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz-Maier-Leibnitz (FRM II) mit einem Kryostat des Typs CCR (*engl.* Closed Cycle Cryostat) bzw. in Kapitel 5 mit einer Klimakammer VT4021 von Vötsch hergestellt. Die Umgebungstemperatur betrug -20 °C bei den Experimenten in Kapitel 4.1. In Kapitel 4.2 wurden Messungen bei einer Umgebungstemperatur von -20 °C und 25 °C durchgeführt. In Kapitel 4.3 bzw. 5.1 wurde Lithium-Plating bei einer Umgebungstemperatur von -2 °C untersucht bzw. bei 0 °C simuliert. Die Validierung des Modells in Kapitel 5.1 wurde bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C sowie 0 °C durchgeführt. Osswald et al. [107] zeigten, dass höhere Zelltemperaturen in der Regel zu stärkeren Inhomogenitäten in der Stromdichteverteilung führen, weswegen in dieser Arbeit Lithium-Plating bei eher niedrigen Umgebungstemperatur von -20 °C und -2 °C experimentell untersucht wird.

Das angewendete Ladeverfahren ist das Standardladeverfahren mit dem CCCV-Protokoll, bei dem die Zellen zunächst mit einem Konstantstrom (*engl.* constant current, CC) bis zur Ladeschlussspannung von $4,2\text{ V}$ und im Anschluss weiter mit einer Konstantspannung (*engl.* constant current, CV), bis der Ladestrom einen Grenzwert unterschreitet, geladen werden. Zur Entladung wurden die Zellen bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung von $3,0\text{ V}$ mit einem Konstantstrom belastet. Entsprechend der Versuchsbeschreibungen in

Kapitel 4 findet eine Ruhephase nach der Ladung statt, in der das Relaxationsverhalten der Zellspannung – ohne Strombelastung – untersucht wird.

3.2 Neutronendiffraktometrie

Die Neutronendiffraktometrie ist eine experimentelle Methode zur strukturellen Untersuchung von Festkörpern, die auf der Streuung von freien Neutronen an der Gitterstruktur der Proben beruht, wodurch kristalline Phasen in einer Probe identifiziert werden können.

3.2.1 Grundlagen der Neutronendiffraktion

Freie Neutronen müssen für Experimente in Forschungsreaktoren, wie der Forschungs-Neutronenquelle Heinz-Maier-Leibnitz durch Kernspaltung erzeugt werden, wobei schnelle Neutronen entstehen. Zur experimentellen Nutzung wird die Energie der schnellen, energiereichen Neutronen durch schweres Wasser als Moderator reduziert. Das Materialforschungsdiffraktometer „STRESS-SPEC“ [108], an dem die Neutronenexperimente in dieser Arbeit durchgeführt wurden, verwendet thermische Neutronen mit einer Energie von ca. 25 meV. Treffen die Neutronen auf Materie, tritt entweder eine Streuung, Absorption oder Transmission auf [109]. Die Streuung findet durch die Wechselwirkung der Neutronen mit den Atomkernen oder mit magnetischen Momenten in der Probe statt, wobei drei verschiedene Arten der Streuung unterschieden werden: elastische, inelastische und quasielastische Streuung. Bei der elastischen Streuung findet keine Energieübertragung zwischen Neutron und Atomkern statt. Bei der inelastischen Streuung findet eine Energieübertragung an den Festkörper statt, die sowohl positiv als auch negativ sein kann. Die quasielastische Streuung beschreibt einen Spezialfall der inelastischen Streuung, bei der die Energieübertragung im Vergleich zur eingestrahlten Energie klein ist. [110]

Zusätzlich muss die Welleneigenschaft der Neutronen berücksichtigt werden. Aus der bekannten Energie E der Neutronen lässt sich der Impuls p mit der Neutronenmasse m_n zu

$$p = \sqrt{2m_n E} \quad (3.1)$$

berechnen. Die De-Broglie-Wellenlänge λ der freien Neutronen wird nun nach

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.2)$$

bestimmt [111], wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum ist. Die Wellenlänge thermischer Neutronen bewegt sich in der Größenordnung der Gitterstruktur der Proben (1 Å bis 2,4 Å am STRESS-SPEC [108]), wodurch es bei der elastischen Streuung nur unter bestimmten Winkeln zu konstruktiver Interferenz und damit zur Diffraktion kommt.

Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn der Gangunterschied zwischen zwei kohärenten Wellen einem ganzzahligen Vielfachen n , auch Beugungsordnung genannt, der Wellenlänge entspricht [112]:

$$n\lambda = 2\delta \quad (3.3)$$

wobei in Abbildung 3.3 der Gangunterschied 2δ beträgt. Durch die einfache geometrische Beziehung kann die Hälfte des Gangunterschiedes in Abhängigkeit des Gitterebenenabstandes d_{hkl} und des Winkels θ zwischen einfallendem Neutron und Gitterebene, dem sogenannten Bragg- oder Glanzwinkel, ausgedrückt werden:

$$\delta = d_{hkl} \sin \theta \quad (3.4)$$

Die Kombination von Gleichung 3.3 und 3.4 ergibt die sogenannte Bragg-Bedingung:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.5)$$

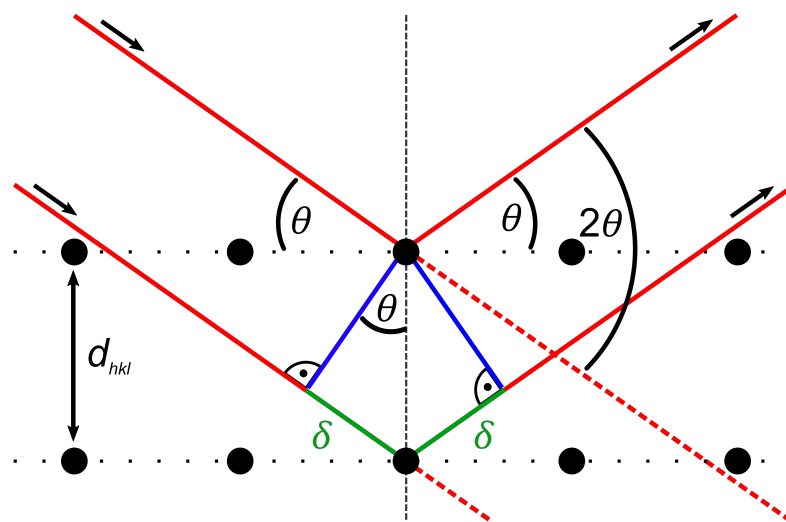


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Bragg-Diffraktion an zwei Gitterebenen in Festkörpern.

Verändert sich in einer Probe der Gitterebenenabstand d_{hkl} , verändert sich ebenfalls der Braggwinkel θ unter der Bedingung, dass dieselbe Wellenlänge verwendet wird. Dazu wird ein Monochromator benötigt, der die gewünschte Wellenlänge isoliert. Der Monochromator kann aus einem Einkristall oder Mosaikkristallen bestehen. Am Diffraktometer STRESS-SPEC können Ge (511), Si (400) oder Graphit (002) als Monochromator eingesetzt werden [113].

Mit der Primärblende für den einfallenden Strahl und der Sekundärblende für den gestreuten Strahl wird das zu vermessende Streuvolumen eingestellt. Vor dem Detektor, der eine aktive Fläche von $25 \cdot 25 \text{ cm}^2$ [113] hat, befindet sich ein Radialkollimator mit einer Halbwertsbreite

(*engl.* full width at half maximum, FWHM) von 5 mm, der den gestreuten Strahl wieder parallelisiert.

Bei einer polykristallinen Struktur erfüllen immer einige einzelne Kristallite durch ihre nicht vorhandene räumliche Orientierung die Bragg-Bedingung, sodass der Neutronenstrahl unter dem Beugungswinkel 2θ , bezogen auf den einfallenden Strahl, kegelförmig gebeugt wird, wodurch sich auf einem Flächendetektor ein Ring abbildet. Die Intensität der gestreuten Neutronen der sogenannten Debye-Scherrer-Ringe wird über den Winkel 2θ integriert, woraus sich das Diffraktogramm ergibt.

3.2.2 Anwendung der Neutronendiffraktion auf Lithium-Ionen-Zellen

Die Anwendung der Neutronendiffraktion hat im Vergleich zur Röntgendiffraktion (*engl.* X-ray diffraction, XRD) den Vorteil, dass die Eindringtiefe von Neutronen deutlich höher ist, sodass nicht nur spezielle Laborzellen, sondern auch kommerzielle Zellen für die Neutronendiffraktometrie verwendet werden können. In Abbildung 3.4 wird der schematische Aufbau eines Neutronendiffraktionsexperiments mit dem Strahlengang gezeigt. Das Streuvolumen wird in allen Experimenten durch eine Primärblende mit $5 \cdot 20 \text{ mm}^2$ und einem 5 mm breiten Radialkollimator vor dem Detektor bestimmt.

Im Vergleich zu der Dynamik einer Lithium-Ionen-Zelle ist die Aufnahme eines kompletten Diffraktogramms in der Regel sehr langsam. Mit einem ausreichend hohen Neutronenfluss können Beugungsdaten der prominenten Reflexionen von Graphit und der Graphit-Interkalations-Verbindungen mit einem guten Signal-Rausch-Verhältnis in vergleichsweise kurzen Zeitabständen von ca. 2–5 min aufgenommen werden.

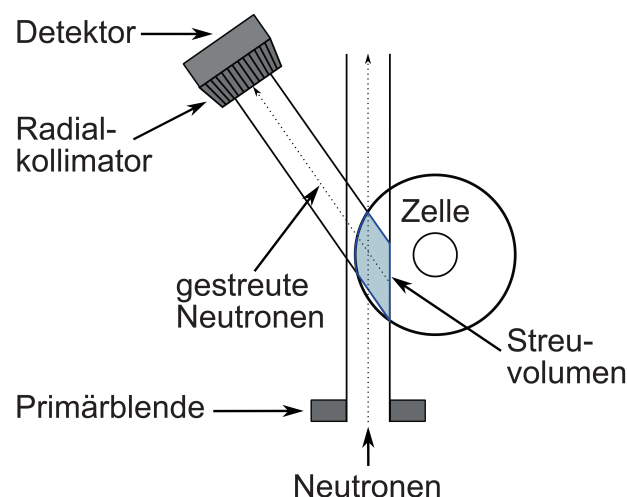


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines Neutronendiffraktionsexperiments mit Strahlengang und der Position des Streuvolumens in einer Rundzelle nach [63].

Vor dem eigentlichen Experiment wird immer die exakte Wellenlänge mit einem Referenzmaterial, dem Siliciumpulver „NIST SRM 640d“, bestimmt. Während des

Zyklisieren einer Zelle werden die Neutronendaten in aufeinanderfolgenden Intervallen von 5 min für einen begrenzten Winkelbereich von $2\theta = 30 - 40^\circ$ aufgezeichnet, weil dort die markanten Peaks von Graphit (002), LiC_{12} (002) und LiC_6 (001) liegen. Aufgrund der Änderung des durchschnittlichen Gitterebenenabstand d_{hkl} durch die Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithium kann während des Zyklisierens einer Zelle die Verschiebung des Beugungswinkel 2θ in 5-Minuten-Intervallen in Kapitel 4.1 und 4.2 bzw. in 2-Minuten-Intervallen in Kapitel 4.3 verfolgt werden. Dies ermöglicht es, die Lithiierung und Delithiierung von Graphit in einer kommerziellen Zelle in situ und in operando zu verfolgen. Ein 5-Minuten-Intervall entspricht einer SOC-Änderung von 0,278 % bzw. 1,667 % bei einem Ladestrom von C/30 bzw. C/5. Ein 2-Minuten-Intervall gleicht einer SOC-Änderung von 0,167 % bzw. 3,333 % bei einem Ladestrom von C/20 bzw. 1C. Abbildung 3.5 zeigt beispielhaft ein Diffraktogramm der in dieser Arbeit verwendeten Zelle bei einer Entladung mit 0,5C bei Raumtemperatur. Der Beugungswinkel 2θ ist bereits in den Gitterebenenabstand d_{hkl} umgerechnet. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich die Intensitäten der charakteristischen Peaks von LiC_6 (001) zu LiC_{12} (002) und zu lithiumärmeren Phasen mit der Zeit, d. h. mit zunehmender Entladung, verschieben. Der Peak von Graphit (002) bei $d_{hkl} \approx 3,356 \text{ \AA}$ ist auch am Ende der Entladung nicht zu erkennen, da die Graphitelektrode nicht komplett entladen wird.

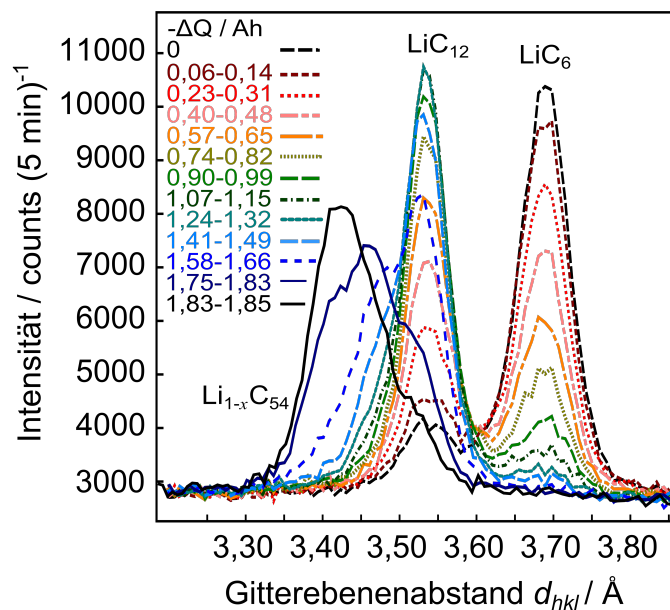


Abbildung 3.5: Diffraktogramm während einer Entladung mit 0,5C bei Raumtemperatur nach [114].

Da metallisch abgeschiedenes Lithium nicht für die Interkalation in Graphit zur Verfügung steht, wirkt sich Lithium-Plating unmittelbar auf den Lithierungsgrad des Graphits aus, was anhand der charakteristischen Peaks von LiC_6 und LiC_{12} zu erkennen ist. Zum indirekten Nachweis von Lithium-Plating werden daher zwei unterschiedlich schnell ablaufende Ladevorgängen, einer ohne Auftreten von Plating und einer mit dem Auftreten von Plating, verglichen. Bei der schnellen (bspw. C/5) Ladung wird weniger Lithium in Graphit interkaliert

als bei der langsameren (bspw. C/30) Ladung, was auf Lithium-Plating schließen lässt. Während einer anschließenden Ruhezeit diffundiert das abgeschiedene Lithium in die Graphitanode, sodass der Lithiierungsgrad des Graphits steigt und die Unterschiede im Lithiierungsgrad nahezu vollständig zurückgehen (siehe Abbildung 4.1). Diese Methode wurde erstmals zum Nachweis von Lithium-Plating angewandt und die Ergebnisse werden in Kapitel 4.1 vorgestellt.

3.3 Physikochemische Modellierung

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit der physikochemischen Modellierung von Lithium-Ionen-Zellen, aufgeteilt nach elektrochemischen und thermischen Prozessen. Als erstes werden die elektrochemischen Prozesse beschrieben. Danach wird das thermische Verhalten modelliert und mit dem elektrochemischen Modell gekoppelt.

3.3.1 Pseudo-zweidimensionale elektrochemische Modellierung

Der Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit angewendete elektrochemische Modellierung bildet das Newman-Modell, entwickelt von John S. Newman, Marc Doyle und Thomas F. Fuller [115–117], dem im Wesentlichen die Theorie poröser Elektroden und die Theorie konzentrierter Lösungen zugrunde liegen. Falls nicht anders gekennzeichnet, sind die Informationen in diesem Kapitel dem Werk „Electrochemical Systems“ [118] von John S. Newman und Karen E. Thomas-Alyea entnommen.

3.3.1.1 Modell der porösen Elektroden

Die Grundidee ist die Vereinfachung von einer dreidimensionalen Zellgeometrie auf ein eindimensionales Modell, das wiederum um eine Pseudo-Dimension erweitert wird. Durch die Annahme, dass die Ausdehnung einer Elektrode in y- und z-Richtung im Vergleich zur x-Richtung um mehrere Größenordnungen größer ist und dass der Spannungsabfall an den Ableitern vernachlässigbar klein ist, sodass die Ableiter nahezu eine Äquipotentialfläche darstellen, kann ein eindimensionaler Modellansatz gewählt werden. Die x-Dimension erstreckt sich beginnend am Stromableiter durch die Zelle hindurch, wie in Abbildung 3.6 dargestellt, und wird in die drei Domänen negative Elektrode, Separator und positive Elektrode aufgeteilt. Entlang der x-Dimension wird davon ausgegangen, dass sich an jedem Punkt in den Elektrodomänen ein sphärischer Partikel befindet, wodurch eine Superposition von flüssiger und fester Phase in jedem Punkt beschrieben wird. In der x-Dimension werden das Potential und die Konzentration des Elektrolyten in beiden Elektrodomänen und in der Separatordomäne berechnet. In der Pseudo-Dimension werden in jedem Punkt radialsymmetrisch entlang der x-Achse das Potential und die Konzentration im Aktivmaterial bestimmt.

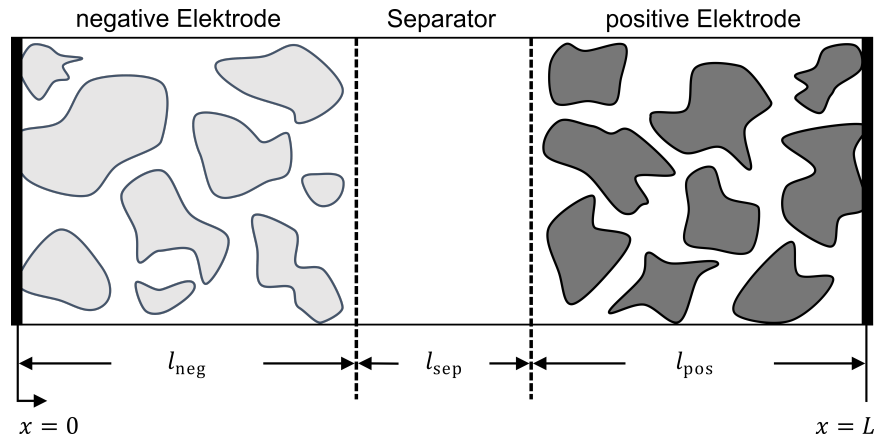


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der porösen Elektrodenstruktur im Querschnitt durch eine Lithium-Ionen-Zelle nach [116].

Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, sind Kompositelektroden aus Aktivmaterial, Binder und Leitruß zusammensetzt und sind porös. Die Porosität ε_l beschreibt das Verhältnis des Elektrolytvolumens V_l zum Gesamtvolumen der Elektrode V_{ges} :

$$\varepsilon_l = \frac{V_l}{V_{ges}} \quad (3.6)$$

Für poröse Elektroden werden die Volumenanteile in die drei Phasen flüssig (l für *engl.* liquid), fest (s für *engl.* solid) und nicht aktiv (na für *engl.* non-active) aufgeteilt:

$$\varepsilon_l + \varepsilon_s + \varepsilon_{na} = 1 \quad (3.7)$$

Da in der porösen Elektrode und im Separator die Transportwege gewunden sind, kann aus dem Quotienten aus der effektiven Weglänge ζ_{eff} zu der direkten Weglänge ζ der Ionen die Tortuosität τ mit

$$\tau = \frac{\zeta_{eff}}{\zeta} \quad (3.8)$$

bestimmt werden [119].

3.3.1.2 Massentransport in der flüssigen Phase

In der flüssigen Phase gibt es drei Transportmechanismen, die Diffusion, die Migration und die Konvektion, die addiert den Ionenfluss N_l abbilden:

$$N_l = N_{l,diff} + N_{l,mig} + N_{l,konv} \quad (3.9)$$

Die Diffusion beschreibt den Ausgleich von Konzentrationsgradienten nach dem 1. Fick'schen Gesetz:

$$N_{l,diff} = -D_l \nabla c_l \quad (3.10)$$

wobei der Fluss $N_{l,diff}$ entgegen der Richtung des Konzentrationsgradienten ∇c_l gerichtet ist. Der Diffusionskoeffizient D_l stellt einen Proportionalitätsfaktor dar.

Die Migration beschreibt den Fluss von Ionen durch die Einwirkung eines elektrischen Feldes. Nach der Theorie verdünnter Lösungen kann der Kationenfluss

$$N_{l,mig} = \frac{i_l t_+}{F} \quad (3.11)$$

unter Berücksichtigung der Transferzahl der Lithiumionen t_+ , die den Anteil der Kationen an der ionischen Stromdichte in der flüssigen Phase i_l angibt, mit der Faraday-Konstante F ausgedrückt werden.

Die Konvektion gibt den Ionenfluss

$$N_{l,konv} = c_l v \quad (3.12)$$

aufgrund der Bewegung einer Flüssigkeit mit der Konzentration c_l und der Geschwindigkeit der Flüssigkeit v an. Die Konvektion wird im weiteren Verlauf vernachlässigt, da in den porösen Elektroden $v = 0$ angenommen wird, sodass der gesamte ionische Fluss in der flüssigen Phase aus Gleichung 3.9 mit

$$N_l = -D_l \nabla c_l + \frac{i_l t_+}{F} \quad (3.13)$$

ausgedrückt werden kann.

Wegen der Tortuosität τ der porösen Elektroden müssen diverse Transportparameter durch einen Korrekturfaktor auf ihren effektiven Wert angepasst werden. Die MacMullin-Zahl N_M als einer von vielen möglichen Korrekturfaktoren beschreibt das Verhältnis der Tortuosität τ zur Porosität ε_l , die mit empirischen Konstanten n bzw. m zusätzlich skaliert werden [120]:

$$N_M = \frac{\tau^n}{\varepsilon_l^m} \quad (3.14)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient $D_{l,eff}$

$$D_{l,eff} = \frac{D_l}{N_M} \quad (3.15)$$

wird aus dem Quotienten von dem Diffusionskoeffizient D_l und der MacMullin-Zahl N_M berechnet.

Die Massenbilanz

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = -\nabla N_l + R_i \quad (3.16)$$

setzt die zeitliche Änderung der Konzentration c_l gleich der negativen Divergenz des Ionenflusses N_l und einem lokalen Reaktionsterm R_i . Der Reaktionsterm R_i berücksichtigt die Konzentrationsänderung, die durch den Ladungsdurchtritt der Lithiumionen von der festen in die flüssige Phase und umgekehrt hervorgerufen wird.

Wird die Gleichung 3.10 in 3.16 eingesetzt und die zeitliche Änderung der Konzentration mit der Porosität ε_l zusätzlich skaliert, erhält man

$$\varepsilon_l \frac{\partial c_l}{\partial t} = \nabla \left(-D_{l,eff} \nabla c_l - \frac{i_l t_+}{F} \right) + R_i \quad (3.17)$$

für die Massenbilanz in der Elektrodendomäne.

Da in der Separatordomäne Quellenfreiheit herrscht, gilt dort $R_i = 0$. Die Konzentrationsänderung in der Separatordomäne wird nur über den Fluss definiert:

$$\varepsilon_l \frac{\partial c_l}{\partial t} = \nabla \left(-D_{l,eff} \nabla c_l - \frac{i_l t_+}{F} \right) \quad (3.18)$$

3.3.1.3 Massentransport in der festen Phase

Im Unterschied zur flüssigen Phase findet der Massentransport in der festen Phase ausschließlich durch Fick'sche Diffusion statt:

$$N_s = -D_s \nabla c_s \quad (3.19)$$

Entsprechend der Gleichung 3.16 wird die Massenbilanz in der festen Phase berechnet. Allerdings entfällt der Reaktionsterm R_i , da keine Lithiumionen im Inneren der festen Phase erzeugt oder verbraucht werden:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -\nabla N_s \quad (3.20)$$

Wie im Kapitel 3.3.1.1 erwähnt, wird im Newman-Modell in der Pseudo-Dimension entlang der x-Achse in jedem Punkt ein sphärischer Partikel radialsymmetrisch beschrieben, wodurch sich für Gleichung 3.20 nach Koordinatentransformation

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \quad (3.21)$$

ergibt.

Zusätzlich gelten in der Pseudo-Dimension zwei Bedingungen. Aufgrund der Symmetrie der sphärischen Partikel gilt im Partikelmittelpunkt:

$$\frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.22)$$

Des Weiteren muss gelten, dass der Ionenfluss an der Partikeloberfläche erhalten bleibt:

$$-D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=r_p} = j_n \quad (3.23)$$

wobei j_n die molare Ionenflussdichte und r_p der Partikelradius ist.

3.3.1.4 Ladungserhaltung

Die Stromdichte der flüssigen Phase i_l wird in einem binären Elektrolyt durch ein modifiziertes Ohm'sches Gesetz in Abhängigkeit des Potentials ϕ_l und der Konzentration des Elektrolyten c_l beschrieben:

$$i_l = -\kappa_{eff} \nabla \phi_l + \frac{2\kappa_{eff} RT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l} \right) (1 - t_+) \nabla \ln c_l \quad (3.24)$$

Dabei ist der erste Summand das differentielle Ohm'sche Gesetz mit der effektiven Leitfähigkeit κ_{eff} des Elektrolyten. Der zweite Summand berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen nach der Theorie konzentrierter Lösungen, wobei f_{\pm} der mittlere molare Aktivitätskoeffizient ist. R ist dabei die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur in Kelvin.

Die effektive Leitfähigkeit des Elektrolyten κ_{eff} wird analog zur Gleichung 3.15 berechnet:

$$\kappa_{eff} = \frac{\kappa}{N_M} \quad (3.25)$$

Die Stromdichte der festen Phase i_s wird durch das differentielle Ohm'sche Gesetz ausgedrückt:

$$i_s = -\sigma_{eff} \nabla \phi_s \quad (3.26)$$

wobei σ_{eff} die gemessene effektive Leitfähigkeit der porösen Elektroden ist.

Schließlich lässt sich die Gesamtstromdichte mit

$$i = i_s + i_l \quad (3.27)$$

berechnen.

In der Separatordomäne für die Ladungsbilanz gilt aufgrund der Quellenfreiheit im Separator:

$$\nabla i_l = 0 \quad (3.28)$$

Für die Ladungsbilanz in der Elektrodenomäne gilt, dass die Divergenz der Gesamtstromdichte gleich Null ist:

$$\nabla i = \nabla i_l + \nabla i_s = 0 \quad (3.29)$$

Zusätzlich wird die Divergenz der Stromdichte der flüssigen Phase mit der Änderung der Lithiumionen-Konzentration an der Grenzfläche von flüssiger zu fester Phase über das Faraday'sche Gesetz verknüpft:

$$-\frac{s_{Li^+}}{nF} \nabla i_l = a^V j_n = R_i \quad (3.30)$$

wobei der stöchiometrische Koeffizient $s_{Li^+} = -1$ und die Anzahl an ausgetauschten Elektronen $n = 1$ beträgt. a^V ist die spezifische Oberfläche, die das Verhältnis von Partikeloberfläche zu Partikelvolumen des Aktivmaterials beschreibt:

$$a^V = \frac{A_{Partikel}}{V_{Partikel}} = 3 \frac{\varepsilon_s}{r_p} \quad (3.31)$$

3.3.1.5 Kopplung von flüssiger und fester Phase

Die Kopplung von flüssiger und fester Phase erfolgt an ihrer Grenzfläche, wobei die Reaktionskinetik des Ladungsdurchtritts durch eine Butler-Volmer-Gleichung mathematisch beschrieben wird:

$$i_n = i_0 \left(e^{\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta} \right) \quad (3.32)$$

Die Butler-Volmer-Gleichung liefert den Zusammenhang zwischen der Ladungsdurchtrittsströmdichte i_n und der Überspannung η , wobei die Stromdichte i_n die Addition der anodischen und der kathodischen Teilstromdichten mit den jeweiligen Ladungsdurchtrittskoeffizienten α_a bzw. α_c ist.

Die Austauschstromdichte i_0 berechnet sich aus

$$i_0 = F k_c^{\alpha_a} k_a^{\alpha_c} (c_{s,max} - c_{s,surf})^{\alpha_a} (c_{s,surf})^{\alpha_c} \left(\frac{c_l}{1 \text{ mol m}^{-3}} \right)^{\alpha_a} \quad (3.33)$$

in Abhängigkeit von der Lithiumionen-Konzentration der flüssigen Phase c_l sowie der festen Phase an der Oberfläche $c_{s,surf}$. Die Differenz $c_{s,max} - c_{s,surf}$ beschreibt die freien Interkalationsräume bei einer maximal möglichen Lithiumionen-Konzentration in der festen

Phase $c_{s,max}$. k_a und k_c sind Reaktionsratenkonstanten für die anodische bzw. kathodische Reaktion.

Die Überspannung η beschreibt die Auslenkung aus dem Gleichgewichtszustand und wird als Differenz aus den Potentialen der festen und flüssigen Phase abzüglich des Gleichgewichtspotentials ϕ^0 berechnet:

$$\eta = \phi_s - \phi_l - \phi^0 \quad (3.34)$$

Mit dem Faraday'schen Gesetz

$$j_n = -\frac{S_{Li^+} i_n}{nF} = \frac{i_n}{F} \quad (3.35)$$

kann schließlich die Ladungsdurchtrittsströmdichte i_n in die Ionenflussdichte j_n umgerechnet werden.

3.3.1.6 Randbedingungen

Die zwei Randbedingungen der Pseudo-Dimension wurden in Gleichung 3.22 und 3.23 bereits angesprochen. Im Modell müssen aber weitere Randbedingungen erfüllt werden. Zum einen muss gelten, dass keine Lithiumionen an den Rändern des Modells abfließen:

$$\nabla c_l |_{x=0 \text{ \& } x=l_{neg}+l_{neg}+l_{sep}} = 0 \quad (3.36)$$

Außerdem wird an den Stromableitern keine ionische Stromdichte aufgenommen, sodass für den Gradienten des Potentials in der flüssigen Phase an den Rändern gilt:

$$\nabla \phi_l |_{x=0 \text{ \& } x=l_{neg}+l_{neg}+l_{sep}} = 0 \quad (3.37)$$

Da in den Stromableitern die ionische Stromdichte gleich Null ist und die Gesamtstromdichte die Addition aus der ionischen und elektronischen Stromdichte ist (siehe Gleichung 3.27), ergibt sich:

$$\nabla \phi_s |_{x=0 \text{ \& } x=l_{neg}+l_{neg}+l_{sep}} = -\frac{i_s}{\sigma_{eff}} \quad (3.38)$$

Da in der Separator-domäne nur eine ionische Stromdichte und damit keine elektronische vorliegt, gilt:

$$\nabla \phi_s |_{x=l_{neg} \text{ \& } x=l_{neg}+l_{sep}} = 0 \quad (3.39)$$

3.3.2 Thermische Modellierung

Eine Kopplung des elektrochemischen Modells mit einem thermischen Modell ist wegen des temperatursensitiven Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen und im Besonderen bei Lithium-Plating von großer Bedeutung. Dazu wird die vereinfachende Annahme getroffen, dass die Temperatur in einem nulldimensionalen Körper konstant verteilt ist und keine Gradienten aufweist. Zusätzlich wird die Wärmeleitung über die Elektrodenkontakte vernachlässigt. Für die thermische Modellierung der sogenannten Blockkapazität werden zunächst die Wärmequellen und -senken einer Lithium-Ionen-Zelle beschrieben, damit dann die Wärmebilanz aufgestellt werden kann.

3.3.2.1 Wärmequellen

Die Wärmegeneration in einer Elektrode entsteht durch die Addition verschiedener Wärmequellen, nämlich der Ohm'schen Wärme \dot{q}_{ohm} , der irreversiblen \dot{q}_{irrev} und reversiblen \dot{q}_{rev} Reaktionswärme:

$$\dot{q} = \dot{q}_{ohm} + \dot{q}_{irrev} + \dot{q}_{rev} \quad (3.40)$$

Die Ohm'sche Wärme ist bedingt durch die Ohm'schen Verluste beim Stromfluss in der festen und flüssigen Phase:

$$\dot{q}_{ohm} = i_s \nabla \phi_s + i_l \nabla \phi_l \quad (3.41)$$

Die irreversible Reaktionswärme

$$\dot{q}_{irrev} = a^V i_n \eta \quad (3.42)$$

entsteht bei der Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithiumionen während des Ladungsdurchtritts. Die reversible Reaktionswärme ist abhängig von der Entropie:

$$\dot{q}_{rev} = a^V i_n T \frac{\partial \phi^0}{\partial T} \quad (3.43)$$

Sie wird in dieser Arbeit vernachlässigt, da die reversible Wärme nur bei niedrigeren Strömen einen signifikanten Einfluss hat [121].

3.3.2.2 Wärmesenken

Die Abwärme für eine Zelle $\dot{Q}_{Verlust}$ setzt sich aus der Konvektion und Wärmestrahlung zusammen, wobei in dieser Arbeit die Wärmeleitung über die Ableiter nicht berücksichtigt wird:

$$\dot{Q}_{Verlust} = \dot{Q}_{konv} + \dot{Q}_{rad} \quad (3.44)$$

Die Konvektion beinhaltet den Wärmetransport durch ein strömendes Medium:

$$\dot{Q}_{konv} = h_{th} A_{Zelle} (T - T_{\infty}) \quad (3.45)$$

wobei h_{th} der Wärmeübergangskoeffizient, A_{Zelle} die Zelloberfläche und T_{∞} die Umgebungstemperatur ist. Der Wärmestrom durch Strahlung berechnet sich zu

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon_{th} \sigma_B A_{Zelle} (T^4 - T_{\infty}^4) \quad (3.46)$$

nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz. Dabei ist ε_{th} der Emissionsgrad und σ_B die Stefan-Boltzmann-Konstante. Die von der Zelle aufgenommene Wärme lässt sich nach

$$\dot{Q}_{th} = \rho c_p V_{Zelle} \frac{dT}{dt} \quad (3.47)$$

berechnen, wobei ρ die Dichte, c_p die spezifische Wärmekapazität und V_{Zelle} das Zellvolumen ist.

3.3.2.3 Wärmebilanz

Die Wärmebilanz nach Bernadi et al. [122] lautet integriert über die Zelllänge:

$$\rho c_p V_{Zelle} \frac{\partial T}{\partial t} + \dot{Q}_{Verlust} = V_{Zelle} \frac{1}{L} \int_0^L \dot{q} dx \quad (3.48)$$

Dabei wird die lokal generierte Wärme \dot{q} über die gesamte Länge der Zelle L integriert.

3.3.2.4 Temperaturabhängigkeit der Modellparameter

Um die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante D_s und der Reaktionsraten k_a bzw. k_c zu gewährleisten, werden sie durch die Arrhenius-Gleichung mit einem präexponentiellen Faktor A und der Aktivierungsenergie E_A der Reaktion beschrieben:

$$k = A e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (3.49)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Parameter des Elektrolyten, die Diffusionskonstante D_l , die ionische Leitfähigkeit κ und der thermodynamische Faktor $\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l}$, sind der Arbeit von Lundgren et al. [123] entnommen.

4 Neutronendiffraktionsuntersuchungen von Li-Plating, Li-Stripping und Graphitrelaxation

In diesem Kapitel wird der elektrochemische Nachweis für Lithium-Plating und Lithium-Stripping in Kombination zu der zuvor vorgestellten Methode der Neutronendiffraktion an kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen im Rahmen zweier veröffentlichter Studien erbracht. Die dritte Studie beschäftigt sich mit der Untersuchung der Relaxationsprozesse im Graphit.

4.1 Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction

In dieser Veröffentlichung wird erstmals die Neutronendiffraktion genutzt, um Lithium-Plating in einer kommerziellen Lithium-Ionen-Zelle nachzuweisen. Die Untersuchung wurde am Materialforschungsdiffraktometer STRESS-SPEC bei einer Temperatur von -20 °C durchgeführt, um sicher zu stellen, dass ausreichend metallisches Lithium abgeschieden wird. Da Lithium-Plating einen Teil des aktiven Lithiums in der Zelle konsumiert, ist der Lithiierungsgrad der Graphitanode beim Auftreten von Lithium-Plating unmittelbar nach Abschluss des Ladevorgangs geringer als bei einem Ladevorgang ohne Lithium-Plating. Dazu werden die Lithiierungsgrade nach zwei unterschiedlich schnell ablaufenden Ladevorgängen verglichen, wobei die Neutronendiffraktion bei dem schnellen Ladevorgang mit C/5 weniger LiC_6 und mehr LiC_{12} zeigt (siehe Abbildung 4.1).

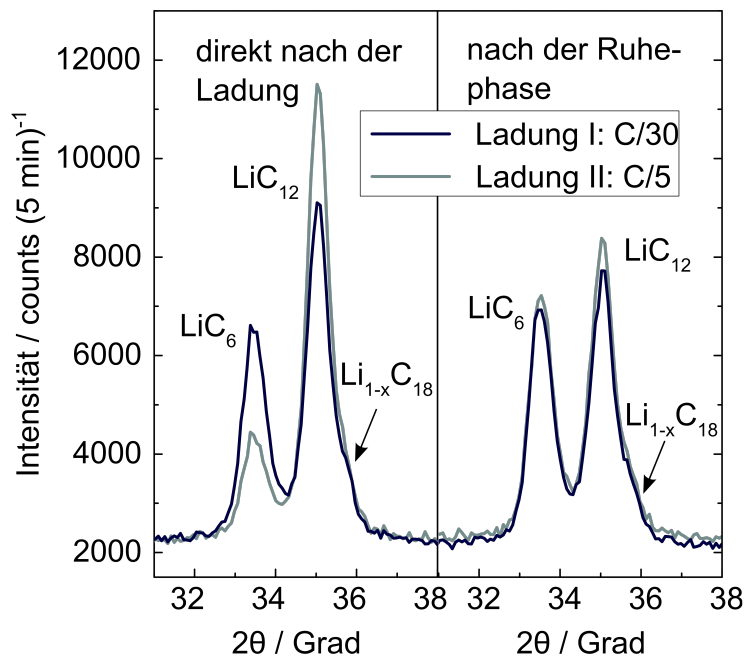


Abbildung 4.1: Links: Diffraktogramm direkt nach einem Ladevorgang mit C/5 (hellblau) und C/30 (dunkelblau). Rechts: Diffraktogramm nach einer an den Ladevorgang anschließenden 20-stündigen Ruhephase.

In einer sich an den schnellen Ladevorgang anschließenden Ruhephase findet eine erhebliche Transformation von LiC_{12} zu LiC_6 statt, was auf eine chemische Interkalation des abgeschiedenen Lithiums in die Anode schließen lässt. Ebenso kann mit einer direkten Entladung nach dem Ladevorgang – ohne eine Ruhephase – Lithium-Plating durch die Auflösung des abgeschiedenen Lithiums nachgewiesen und die Menge über den charakteristischen Spannungsverlauf bestimmt werden. Während des Entladevorgangs findet solange keine Umwandlung von LiC_6 zu LiC_{12} statt, was in Abbildung 4.2 unten (III) deutlich zu erkennen ist, bis das metallisches Lithium oxidiert wird. Dieser Vorgang korreliert mit einem Plateau in der Zellspannung während der Entladung, das in der Literatur Lithium-Plating zugeordnet wird. Anhand der bis zu diesem Zeitpunkt gemessenen Ladungsmenge kann die Menge an reversibel abgeschiedenem Lithium, die in diesem Experiment 19 % der Zellkapazität entspricht, bestimmt werden.

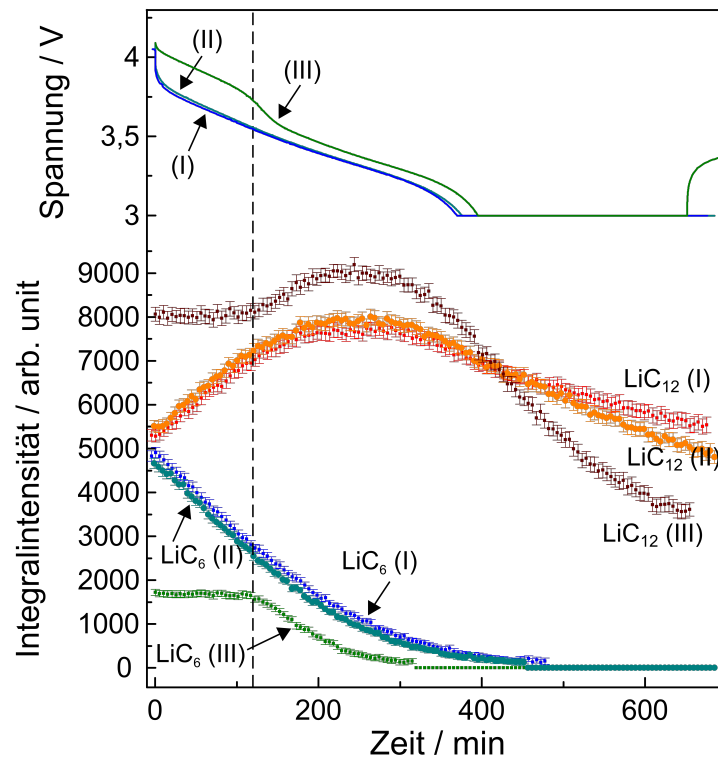


Abbildung 4.2: Oben: Zellspannung während C/10-Entladungen. Unten: Integralintensitäten von LiC_{12} bzw. LiC_6 bei C/10-Entladungen nach (I) C/30-Ladung (rot bzw. blau), (II) C/5-Ladung mit Ruhephase (orange bzw. cyan) sowie (III) C/5-Ladung ohne Ruhephase (braun bzw. grün).

Autorenbeiträge

Die Kollaboration von Veronika Zinth und mir entstand im Rahmen des Projekts ExZellTUM, bei der Veronika Zinth ihr Wissen über die Möglichkeiten der Neutronendiffraktion und ich mein Wissen über die Vorgänge beim Lithium-Plating eingebracht haben. Die Planung und Durchführung der elektrischen Messungen habe ich verantwortet. Michael Hofmann und Joana Rebelo-Kornmeier haben den Auf- und Abbau des Experiments als Instrumentverantwortliche am Materialforschungsdiffraktometer STRESS-SPEC begleitet sowie die nötigen Einstellungen des Diffraktometers vor Experimentbeginn vorgenommen. Johannes Hattendorff, Irmgard Buchberger und Simon Erhard haben uns durch zahlreiche Diskussionen in der Experimentvorbereitung unterstützt.

Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures
investigated by in situ neutron diffraction

Veronika Zinth, Christian von Lüders, Michael Hofmann, Johannes Hattendorff,
Irmgard Buchberger, Simon Erhard, Joana Rebelo-Kornmeier, Andreas Jossen,
Ralph Gilles

Journal of Power Sources, Band 271, S. 152–159, 2014

Permalink:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.168>

Vervielfältigung mit Genehmigung von Elsevier



Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction



Veronika Zinth ^{a,*}, Christian von Lüders ^b, Michael Hofmann ^a, Johannes Hattendorff ^c, Irmgard Buchberger ^c, Simon Erhard ^b, Joana Rebelo-Kornmeier ^a, Andreas Jossen ^b, Ralph Gilles ^a

^a Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), Technische Universität München, Lichtenbergstr. 1, 85748 Garching, Germany

^b Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik, Technische Universität München, Arcisstr. 21, 80333 München, Germany

^c Lehrstuhl für Technische Elektrochemie, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4, 85748 Garching, Germany

HIGHLIGHTS

- Li plating in commercial Li-ion cell at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ studied by in situ neutron diffraction.
- A lower degree of graphite lithiation is found as a result of lithium plating.
- Lithium diffusion into graphite takes place during a 20 h rest period.
- Immediate discharge: no changes in lithiated graphite since Li is oxidized.
- Li plating amounts to 19% of nominal cell capacity.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 April 2014

Received in revised form

9 July 2014

Accepted 25 July 2014

Available online 4 August 2014

Keywords:

Lithium-ion batteries

Lithium plating

Graphite lithiation

Neutron diffraction

ABSTRACT

Lithium plating in commercial $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{graphite}$ cells at sub-ambient temperatures is studied by neutron diffraction at Stress-Spec, MLZ. Li plating uses part of the active lithium in the cell and competes with the intercalation of lithium into graphite. As a result, the degree of graphite lithiation during and after charge is lower. Comparison of graphite lithiation after a $C/5$ charging cycle fast enough to expect a considerable amount of Li plating with a much slower $C/30$ reference cycle reveals a lower degree of graphite lithiation in the first case; neutron diffraction shows less LiC_6 and more LiC_{12} is present. If the cell is subjected to a 20 h rest period after charge, a gradual transformation of remaining LiC_{12} to LiC_6 can be observed, indicating Li diffusion into the graphite. During the rest period after the $C/5$ charging cycle, the degree of graphite lithiation can be estimated to increase by 17%, indicating at least 17% of the active lithium is plated. Data collected during discharge immediately after $C/5$ charging give further evidence of the presence and amount of metallic lithium: in this case 19% of discharge capacity originates from the oxidation of metallic lithium. Also, lithium oxidation can be directly related to the high voltage plateau observed during discharge in case of lithium plating.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Today, graphite is used as anode material in most Li-ion batteries [1]. However, because the potential of lithium intercalation into graphite is within 100 mV [2] of the potential of Li/Li^+ , the deposition of metallic Li on the graphite anode, so-called Li plating, can occur during fast charging. Whether or not Li plating occurs, depends not only on charging speed, but also on factors like electrode

balancing, the electrolyte used in the cell and the temperature during charge [3–8]. For example, several studies by Smart et al. show Li plating can be drastically enhanced at sub-ambient temperatures [2,3,5].

The consequences of Li plating can be severe safety problems, because metallic Li tends to be deposited in the form of dendrites [8–10]. In the worst case scenario, such a dendrite may pierce the separator and short-circuit the cell. On the other hand, Li plating can also lead to loss of active lithium and capacity fading. Plated lithium may react with the electrolyte (adding to SEI growth) or become disconnected from the graphite forming a reservoir of inactive metallic lithium [7,8].

* Corresponding author. Tel.: +49 89 289 11766; fax: +49 89 289 13972.

E-mail address: veronika.zinth@frm2.tum.de (V. Zinth).

For all these reasons, it is necessary to avoid Li plating, and to be able to avoid Li plating it is necessary to study it more closely and find out exactly when and why it occurs. Unfortunately, studying Li plating ex situ is difficult, since the deposition of metallic lithium is partly reversible. Also, it is difficult and potentially dangerous to open a cell in the charged state because of possible short-circuiting. In the discharged state, on the other hand, only irreversible Li plating can be expected to be present. Studying Li plating in situ is also difficult, because the method has to be sensitive to lithium without being hampered by the cell casing. Apart from a number of electrochemical studies, where a high voltage plateau observed during discharge was used as indication for the presence of lithium plating [2,3,5,11], to our knowledge there is only one other study by Harris et al. where Li plating was observed in situ in an optical half-cell [12].

Neutron diffraction offers a promising alternative to derive information about the processes within a lithium-ion battery. In contrast to x-ray diffraction, it has the advantage of being sensitive to lighter elements (like lithium, oxygen and nitrogen) and the high penetration depth of thermal neutrons makes it possible to investigate Li-ion cells in a non-destructive way. There are two approaches to neutron diffraction on lithium-ion batteries: One is to build special in situ cells, optimized for the diffraction experiment (special geometry, deuterated electrolyte, etc.) [13,14]. The other approach is to use commercial cells, with the benefit that electrochemical performance and balancing of the electrodes are optimized by the manufacturer. A number of studies address the structural changes that take place in anode and cathode materials during charging and discharging of commercial LiCoO₂/graphite [15–18] or LiFePO₄/graphite [19] cells. Also the influence of cell fatigue on structure and phase composition [17], aging at different temperatures [20] as well as inhomogeneous degradation of large format pouch cells [21] has been studied. While it is usually necessary to charge a lithium-ion battery very slowly (or repeatedly [22]) to collect reasonable neutron diffraction patterns, diffraction data on the strong (002) reflection of graphite and similarly prominent reflections of the intercalation compounds may be collected with a good signal to noise ratio in rather short time intervals of ~5 min, if high neutron flux can be provided. This makes it possible to follow the lithiation and delithiation of graphite in a cell under real-life conditions, as shown in two recent publications on the overcharge of a lithium-ion battery [23] and the current dependency of Li_{1-x}C₆ phases within the anode during discharge [24].

In this study Li plating in commercial NMC/graphite cells was studied by neutron diffraction. To enhance Li plating, the measurements were performed at a temperature of -20 °C. The degree of Li intercalation into graphite was monitored during slow (no/little plating expected) and fast (plating expected) charging cycles, subsequent rest periods and discharge. Our observations allow us not only to show the presence of Li plating, but also to estimate its amount and study associated kinetic phenomena.

2. Experimental

For the experiment a commercial 18650-type NMC (LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂)/graphite round cell (Molicel IHR18650A by E-ONE MOLI ENERGY CORP.) was used. To our knowledge, the cell electrolyte contains dimethyl carbonate, ethylene carbonate, LiPF₆ and propylene carbonate. In a number of cycling experiments prior to the neutron measurements, both room and low temperature behavior were studied. The battery is rated to deliver 1950 mAh nominal capacity. All C-rates in this paper are given relative to this rated capacity.

The cell was cycled using a BioLogic VSP potentiostat. The experimental procedure is shown in Fig. 1: prior to the neutron

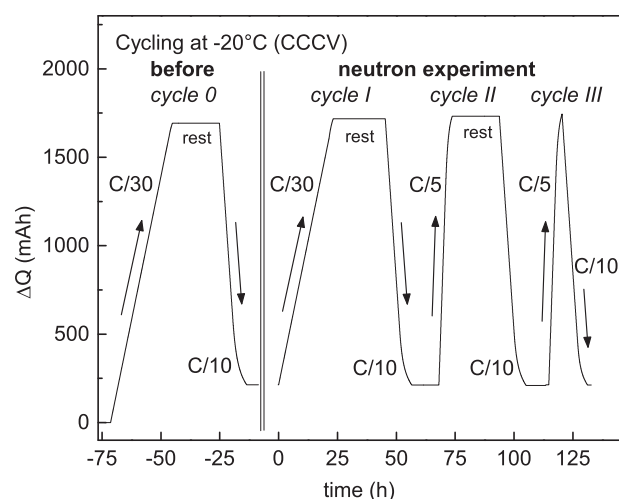


Fig. 1. ΔQ vs. time for cell cycling prior to (cycle 0) and during neutron experiment (cycle I–III) at -20 °C.

experiment, the cell was cycled once (C/30) at -20 °C in a freezer and then transferred to a pre-cooled cryostat (cycle 0). When the cell had reached again a temperature of -20 °C, the battery was first charged with a very slow charging rate (C/30) to 4.2 V, followed by a constant voltage phase with a cutoff current of C/50 (cycle I). Unfortunately, a voltage peak, possibly due to contact problems occurred, the CV phase was triggered too soon and the current rose to a maximum of C/15.35 and was above C/30 for 39 min. The C/30 charge was followed by a rest period of 20 h. After discharge (CCCV, C/10, 3.0 V, cutoff: C/100), the battery was charged quickly to induce Li plating (cycle II: CCCV, C/5, 4.2 V, cutoff: C/50), followed by another 20 h rest period and discharge (again CCCV, C/10, 3.0 V, cutoff: C/100). Additionally, a third charging cycle (CCCV, C/5, 4.2 V, cutoff: C/50), immediately followed by another C/10 discharge without a rest period, was carried out (cycle III).

In situ neutron diffraction data were collected at the instrument Stress-Spec (Heinz Maier-Leibnitz Zentrum [25]). The wavelength was set to $\lambda = 2.1226(1)$ Å; determined using the NIST SRM 640d Si standard powder. The scattering gauge volume was set by a 5×20 mm² entrance slit and a 5 mm radial collimator in front of the detector (Fig. 2). Since our preliminary experiments showed that metallic lithium is difficult to detect directly in a battery due to reflection overlap and its comparatively small amount, we focused instead on the strong reflections of the lithium graphite phases, where even small changes in Li content lead to considerably changes. Diffraction data of the strong (002) reflection of graphite and the similarly prominent reflections of the intercalation compounds LiC₁₂ and LiC₆ in the scattering angle range of 30–40° 2 θ were collected in 5 min intervals throughout the experiment to monitor the changes within the graphite anode of the battery. The integral intensity of reflections was extracted by fitting pseudo Voigt profiles to the data. In case of overlapping reflections, the FWHM (full width at half maximum) was constrained; e.g. one value was refined for all reflections.

3. Results and discussion

3.1. Charging at low temperature

During charge, Li-ions intercalate into the anode of the battery and a stepwise lithiation of the graphite anode via a number of Li_{1-x}C₆ phases with lower lithium content, LiC₁₂ and finally LiC₆ takes place. Fig. 3 shows diffraction data collected in situ during the

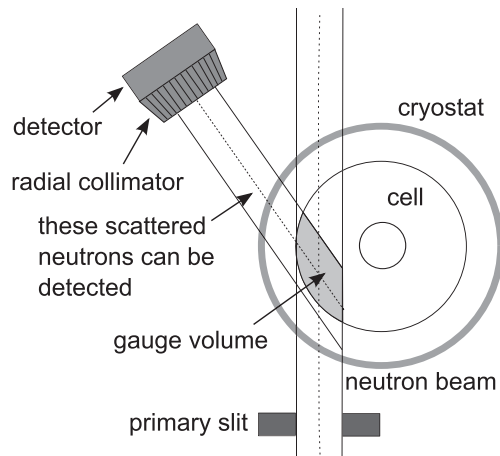


Fig. 2. Schematic setup of the neutron diffraction experiment showing the position of the gauge volume in the cell.

second half of the C/30 charging cycle at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (SOC relative to nominal capacity).

Since Stress-Spec is only a medium resolution powder diffractometer, we do not aim to draw conclusions about details of the intercalation mechanism or the structural details of the $\text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ phases, but to assign the reflections to a phase or Li concentration range and use them to follow the charging progress. Table 1 gives an overview of the observed reflections and their assignment to phases. LiC_6 and LiC_{12} are well characterized and their reflections can be easily identified: at 33.53° 2θ ($d = 3.681\text{ \AA}$), the LiC_6 (001) reflection and at 35.04° 2θ ($d = 3.526\text{ \AA}$) the LiC_{12} (002) reflection is found (d values in agreement with Refs. [18,19]). Also a shoulder on the LiC_{12} reflection indicates the presence of a third phase with lower Li content and a d -value of 3.462 \AA . A recent detailed high resolution neutron powder diffraction study also shows a (002) reflection with $d \sim 3.425\text{--}3.46\text{ \AA}$ and lists a number of phases (IV, V, VIII) present in the same range (compositions from $\text{LiC}_{72}\text{--Li}_{1-x}\text{C}_{18}$) [18]. The first appearance of the reflection at $\sim 3.46\text{ \AA}$ upon discharge equals a composition of LiC_{24} . Also Rodriguez et al.

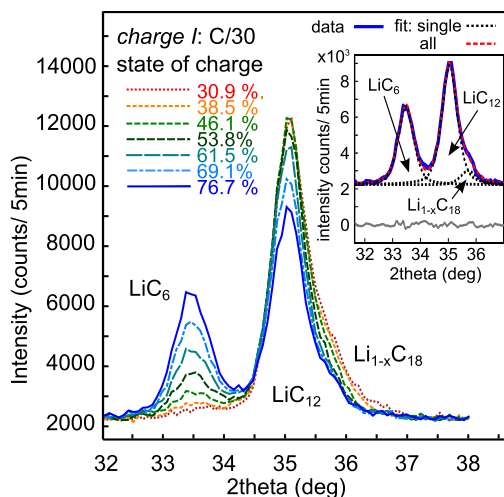


Fig. 3. Diffraction data collected during CCCV C/30 charge at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CV phase begins after 71.6% SOC); data collected every 135 min are shown, SOC relative to nominal capacity. Inset: Pseudo Voigt profile fitting of data collected at end of charge (blue, solid line), individual contributions of the phases (black, dotted line) and the combined fit (red, dashed line) are shown. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1
Overview over observed reflections and assignment to phases.

| Phase | 2θ at 2.1226 (\AA) | Reflection | d -Values (\AA) | Degree of graphite lithiation (%) |
|---|--------------------------------------|------------|------------------------------|-----------------------------------|
| LiC_6 | 33.53 | (001) | 3.681 | 100 |
| LiC_{12} | 35.04 | (002) | 3.526 | 50 |
| " $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ " | 35.70 | | 3.462 | 8.3–34.2 ^b |
| " $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$ " ^a | 36.66–36.91 | | 3.37–3.4 | $\leq 11.2\%$ ^b |

^a Only discharge.

^b Tentative assignment of Li content in agreement with Senyshyn et al. [18].

tentatively relate a reflection with $d = 3.47\text{ \AA}$ to LiC_{24} [19]. The same reflection has been assigned to the LiC_{18} phase by Sharma et al. [23]. In the following text we will refer to it as " $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ ".

As seen in Fig. 3, at 30.9% SOC, LiC_{12} , $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ and a small amount of LiC_6 are present. The intensity of $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ is observed to diminish until approximately 61% SOC, although it never disappears completely in contrast to observations at room temperature. Part of the $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ seems not to be available for further lithiation at low temperatures, probably because the kinetics are much slower at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [26]. After 46% SOC has been reached, the LiC_{12} reflection starts to loose in intensity while the LiC_6 reflection intensity rises. However, quite a lot of LiC_{12} remains after the end of charge, and in total only a capacity of 77% ($\sim 1503.5\text{ mAh}$ (charge)) relative to the nominal capacity of 1950 mAh is reached. A C/100 charge of a battery of the same batch gave a capacity of 1950 mAh at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (compared to 2050 mAh at room temperature for C/100 charge). This shows RT capacity can almost be reached when the charging rate is very small, thus it seems the lower low temperature capacity of $\sim 1500\text{ mAh}$ observed during C/20 charge is mainly due to slower kinetics at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ compared to room temperature. Charge transfer resistance [27] or lithium diffusion in graphite [11,28] have been discussed as the rate limiting factor for the charge capability at low temperatures.

3.2. C/5 versus C/30 charge

In situ diffraction data were collected during a second charging cycle at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a C/5 charging rate to monitor the effects of a "fast" charge at sub-ambient temperatures. Data from this experiment are shown in Fig. 4 (data collected for 5 min every 30 min is shown). Apparently, there are considerable differences from the data of the C/30 charge shown in Fig. 3. While for 30–50% SOC the

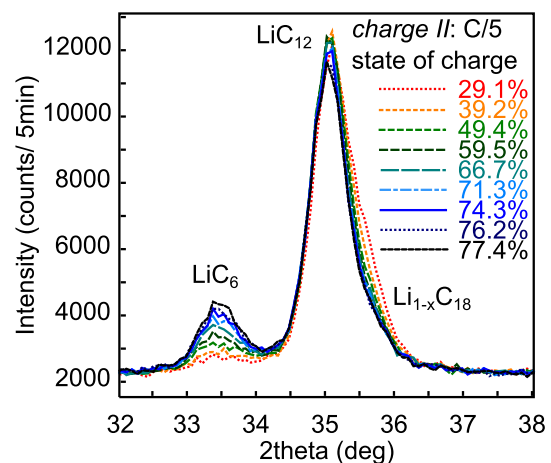


Fig. 4. Diffraction data collected during C/5 charge at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CV phase begins after 57.3% SOC); data collected every 30 min are shown, SOC relative to nominal RT capacity.

observed reflection intensities and their changes are still similar – intensity of $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ decreases to a certain level while some LiC_6 is formed – they clearly differ later on. For SOC > 40% only a minor decrease in LiC_{12} reflection intensity is found during the C/5 cycle compared to the C/30 charge, accompanied by a moderate increase in the LiC_6 reflection intensity. Obviously, much less LiC_{12} is lithiated to form LiC_6 during “fast” C/5 charge than during “slow” C/30 charge, although the charge capacities for C/30 charge and C/5 charge are rather similar: 1503.5 mAh (C/30) versus 1520.5 mAh (C/5). The bigger capacity for the C/5 charge can be explained as follows: the (higher) current during C/5 charge causes a temperature change in the cell (for example tests in a freezer showed a temperature rise of 1 °C at the cell surface during C/5 charge) and supposedly the higher temperature in turn causes a slight increase in cell capacity.

For a better comparison of the diffraction data collected during C/30 (cycle I) and C/5 charging (cycle II) the LiC_{12} , LiC_6 and $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ reflections were fitted with a pseudo-Voigt peak profile and the reflection intensities extracted. An exemplary pseudo Voigt profile fitting is shown in the inset in Fig. 4; note the contribution of the $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ phase to the pattern. The resulting integral intensities are plotted in Fig. 5 relative to the charge ΔQ put into the cell during C/30 (cycle I) and C/5 charge (cycle II). Due to the faster charging rate, the spacing of data points is bigger for the C/5 data. After the onset of the CV phase at 1117 mAh for the C/5 charge and at 1396 mAh for the C/30 charge the spacing of data points decreases, since the current drops and it takes more time to charge the cell by a certain amount.

A look at Fig. 5 confirms the trends drawn from Figs. 3 and 4: while the behavior of the $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ reflection intensity is similar for both charging regimes, intensities for LiC_6 and LiC_{12} differ strongly. Both the increase in LiC_6 reflection intensity and the decrease in LiC_{12} reflection intensity lag considerably behind for the C/5 charge in cycle II compared to the C/30 charge in cycle I.

LiC_6 reflection intensities for the C/30 and C/5 charge begin to deviate at about $\Delta Q = 950$ mAh (~49% SOC) and differences between reflection intensities of LiC_{12} significantly differ after about $\Delta Q = 1100$ mAh (56.4% SOC). At the end of charge I, the integral

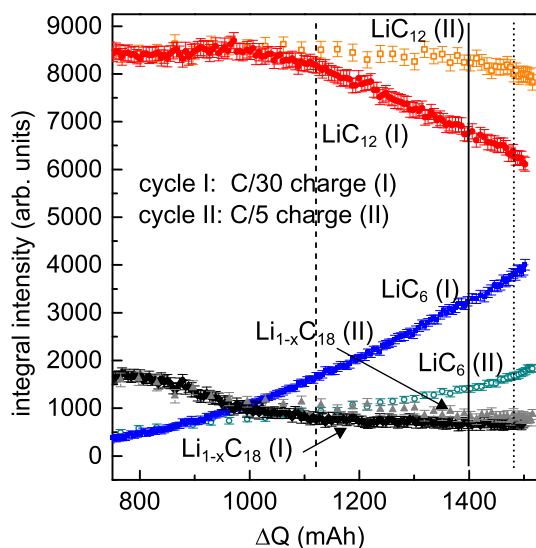


Fig. 5. Integral reflection intensity for LiC_{12} (orange/red), LiC_6 (cyan/blue) and $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ (grey/black) as a function of capacity for C/30 charge (cycle I, onset of CV phase depicted by solid line) and C/5 charge (cycle II, onset of CV phase depicted by dashed line, current below C/30 by dotted line) relative to the charge ΔQ in mAh put into the cell at -20 °C. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

intensity for LiC_6 has reached a value of 4000 ± 100 but only 1900 ± 70 (47% of the value after C/30 cycle) after charge II at C/5. The decrease in LiC_{12} intensity is 29% for C/30 charge compared to only 9% for C/5 charge. All in all, considerably less LiC_{12} is transformed to LiC_6 during C/5 than during C/30 charge. Our data clearly show that while the same amount of charge is introduced into the battery for both charging cycles, during C/5 charge less lithium moves into the graphite and less LiC_6 (the phase with the highest Li level) is present at the end of charge.

The observed trend in the reflection intensities (and consequently the evolution and formation of $\text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ phases) lends itself to several possible explanations. The charge (and energy) put into the cell in the case of the C/5 charge but not stored immediately in the form of lithiated graphite could for example be lost to irreversible side reactions with the electrolyte. However such reactions are expected to be more pronounced at high temperatures than at low temperatures [7]. Another explanation could be that SOC differences are formed because of potential and current density variations in the electrode roll at different distances from the current collector during charge, resulting in local differences in the LiC_6 to LiC_{12} ratio. However, these effects should not increase with decreasing temperatures and are not expected (in the observed magnitude) for the comparatively low C/5 charging rate. A third possible explanation is Li plating, which is more pronounced after the charge with the higher current in agreement with literature [4]. In this case part of the charge would be stored in the form of metallic lithium instead of lithiated graphite.

3.3. Relaxation

After the end of both slow (C/30) and the fast (C/5) charge (cycles I and II), a 20 h rest period was kept to allow for cell relaxation. Diffraction data recorded at the beginning and end of this period are shown in Fig. 6. As expected from the data presented in the last section, at the beginning of the rest period (left), there are big differences in reflection intensity, with less LiC_6 and more LiC_{12} being present after the C/5 charge than after the C/30 charge. As shown on the right of Fig. 6, after 20 h these differences have almost disappeared, and the LiC_6 as well as the LiC_{12} reflection intensities are very similar in both cases. The time dependent changes of the integral reflection intensities are depicted in Fig. 7. Astonishingly,

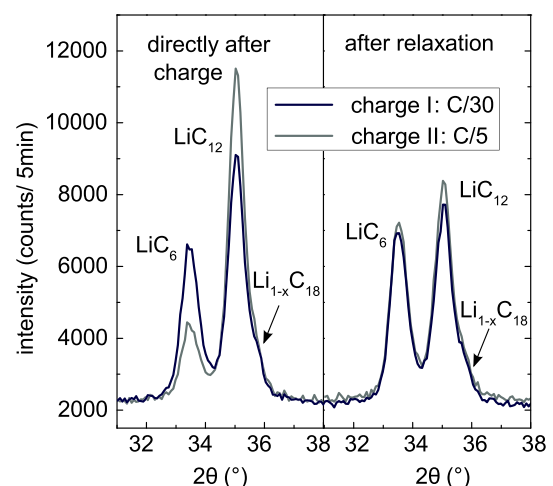


Fig. 6. Comparison of diffraction data directly after C/5 (light blue) and C/30 (dark blue) charge (left) and after a 20 h relaxation period at -20 °C (right). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

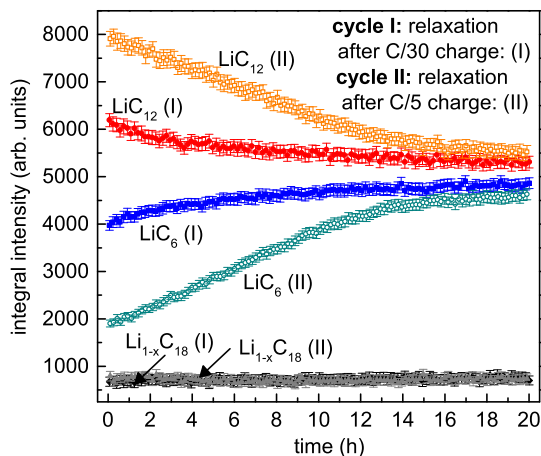


Fig. 7. Changes of integral reflection intensity of LiC_{12} (red, orange) and LiC_6 (blue, cyan) and $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ (black, gray) during 20 h relaxation at -20°C after $C/30$ and $C/5$ charge. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

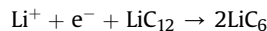
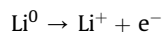
there is an increase in the amount of LiC_6 and a decrease in LiC_{12} during relaxation without any additional charge entering the cell. These changes take place both after $C/5$ and $C/30$ charge. However, the effect is much more pronounced after the $C/5$ charge, where the changes are about 3 times larger than the changes after the $C/30$ charge. After $C/5$ charge, the changes in reflection intensity show a linear behavior for the first 600 min (10 h) before slowly leveling out, although small changes in intensity are still found at the end of the 20 h relaxation period. On the other hand, the data points collected after $C/30$ charge show a curving behavior almost from the beginning; changes are smaller here but do not disappear until after approx. 1000 min (16.7 h). For the $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ reflection intensity, no changes are observed at all during the 20 h of relaxation.

The fact that LiC_{12} is still transformed to LiC_6 even after the end of charge clearly indicates Li intercalation into the anode is still taking place. Due to the sub ambient temperatures, the Li diffusion is slow and the process takes several hours.

These observations rule out irreversible Li loss to side reactions as explanation for the different lithiation degrees after $C/5$ and $C/30$ charge, as in this case no lithium would be available to move into the anode during relaxation. The relaxation behavior could also be explained by spatial inhomogeneities (e.g. more intercalated lithium on one side or a certain area of the electrode) that level out by lithium diffusion. However, in this case lithium diffusion would have to take place over quite a long distance to be responsible for the changes observed, as the scattering gauge volume for the experiment was rather big and covered several electrode layers ($\sim 5 \times 5 \times 20$ mm, see also Fig. 2). The long diffusion pathways necessary to enable enough Li-ions to travel into the gauge volume make such an explanation quite unlikely. Using $\tau = x^2/D$ and assuming a solid state lithium diffusion coefficient of $D = 1.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ as reported by Kulova et al. for the lithium diffusion in graphite at a temperature of -15°C [26], diffusion by $x = 5$ mm would take approx. 3.7×10^6 h, which is a lot longer than the duration of the experiment.

A more probable explanation for the relaxation behavior shown in Fig. 7 is Li plating. Metallic Li plated on the anode during the charging cycle has a potential equal to zero, while a higher OCV potential is expected for the anode consisting of lithiated graphite (the potential for the LiC_{12} to LiC_6 transition is at 65 mV vs. Li/Li^+ [27]). Thus oxidation of the plated Li and (further) reduction of the lithiated graphite takes place, and Li moves from

the surface into the anode, transforming LiC_{12} to LiC_6 , following the reactions:



Fan et al. [11] report lithium that had been plated in a commercial $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ cell during charge at -20°C diffuses into the graphite anode when the cell is warmed to room temperature and kept there for 10 h. The observation that plated Li can intercalate into graphite via a redox reaction agrees with our data. Fan et al. also report that after a 4 h rest at -20°C the high voltage discharge plateau indicative of Li plating is still observed and conclude no intercalation of the lithium into the graphite has taken place. However, this conclusion seems not to be valid. Our results clearly show there is Li diffusion into the graphite anode even at -20°C , although with a very slow rate. Assuming a graphite particle size of $5 \mu\text{m}$ and a diffusion time of 14 h (Fig. 7), a diffusion coefficient of $0.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ can be estimated. This value is lower than the values typically reported for lithium diffusion in graphite at room temperature [29] and in same order of magnitude as the diffusion coefficient of $1.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ given by Kulova et al. for a temperature of -15°C .

From the data shown in Fig. 7 the percentage of lithium diffusing into the graphite can be estimated. The structure factor of the (001) LiC_6 reflection is given by $|F(hkl)| = |-6b_{\text{C}} + b_{\text{Li}}|$ and that of the (002) LiC_{12} reflection by $|F(hkl)| = |6b_{\text{C}} + b_{\text{Li}}|$, where b_{C} and b_{Li} are the neutron scattering lengths for carbon and lithium, respectively. Reflection intensities can now be corrected by dividing through $|F(hkl)|^2$ to get the relative phase fractions. For these calculations, $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ was neglected since neither structure nor lithium content is known exactly. This should lead to an overestimation of the degree of graphite lithiation. However, since the $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ reflection intensity does not change during relaxation, this causes no problem for a relative comparison of the lithiation degree before and after relaxation. This estimation gives 35% LiC_6 and 65% LiC_{12} after the $C/30$ charge in cycle I, which means the average degree of graphite lithiation is 68% (since LiC_6 is 100% and LiC_{12} 50% lithiated). After relaxation, lithiation has increased to 71%. Similarly, after $C/5$ charging in cycle II to a lithiation degree of 58% is found that increases to 70% during the 20 h rest period. Thus lithiation of the graphite increases by 4% during rest after $C/30$ charge and by 17% during rest after $C/5$ charge. This means the percentage of lithium plating must have been $\geq 4\%$ after $C/30$ charge and $\geq 17\%$ after $C/5$ charge.

3.4. Discharge

As described in the Experimental section, the $C/5$ charge was repeated (cycle III) and then the cell discharged directly (without a rest period) with $C/10$. The data collected during this second $C/5$ charging cycle (cycle III) agree with the first (cycle II). In the following section data measured during the three $C/10$ discharge cycles will be discussed: The first (I) after $C/30$ charge and 20 h rest, the second (II) after $C/5$ charge and 20 h rest and the third (III) directly after $C/5$ charge.

Fig. 8 shows diffraction data collected during discharge (I). As expected, during discharge first LiC_6 is transformed back to LiC_{12} as Li-ions begin to deintercalate. But even before all LiC_6 has been consumed, the shoulder on LiC_{12} indicating the presences of $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ also begins to grow and broaden. At 31.2% SOC, it is evident that (at least) four phases with different Li content coexist: LiC_6 , LiC_{12} , $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ and a fourth phase with even lower Li content and a reflection at a scattering angle $2\theta = 36.66\text{--}36.41^\circ$ ($d = 3.37\text{--}3.4 \text{ \AA}$). This reflection could belong to a phase denoted (XIV) by Senychyn

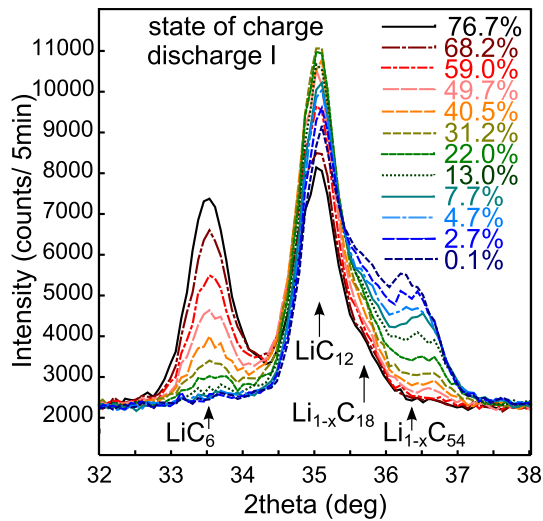


Fig. 8. Diffraction data collected every 55 min during C/10 discharge (I) after C/30 charge and rest at -20°C (CV phase begins after 80% depth of discharge (DOD)); SOC relative to rated RT capacity.

et al. [18], with a composition in the range LiC_{54} – LiC_{85} , or a mixture of this phase with the phases XXVIIIp and XXVIIIpp proposed in the same paper. For this study it is sufficient to note a fourth phase “ $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$ ” with a Li content lower than approx. 11.2% is found during discharge. Coexistence of several phases with different Li contents during fast discharge has been found also in other studies [24]. While in situ measurements during slow discharge mostly show the formation of one $\text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ phase after the other with some transitions through two-phase regions [16,18,24], observations during fast discharge are different: Sharma et al. report LiC_{12} , $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ plus a third lithiated phase (graphite with some remaining lithium) coexist at 63–71% during fast discharge (2 A, 0.8 C) in contrast to slower discharge (0.5 A, 1/5 C) [24]. Slower kinetics at sub-ambient temperatures (especially concerning the Li diffusion within the graphite particles) could lead to the inhomogeneities observed in our experiment during the comparatively slow C/10 (195 mA) discharge.

Fig. 9 shows diffraction data collected during discharge I, II and III. Color-coded reflection intensity is displayed against pattern number, with each pattern measured for 5 min during discharge. Since the discharge current (C/10) was the same in all cases, patterns collected after the same discharge time should be comparable and only after the onset of the CV phases minor differences can be expected. A comparison of discharge I and II reveals few differences, the reflection intensities during both discharge cycles follow basically the same trends. However, the data collected during discharge III (immediate discharge after C/5 charge) obviously differ: there seem to be no changes in reflection intensities of LiC_{12} and LiC_6 during the first ~30 diffraction patterns collected, although the same charge as in discharge I and II must have been extracted from the cell in that time interval.

For a more detailed analysis the integral reflection intensities of LiC_6 and LiC_{12} for the three discharge cycles are compared in Fig. 10. The above observations are confirmed: If the cell is discharged directly after C/5 charge, the delithiation of the graphite during discharge does not proceed in the same way it does after a rest period. For discharge cycle III, no change in reflection intensities is observed for the first 110 min. This is in contrast to both discharge I and II, where a considerable decrease in LiC_6 reflection intensity and a corresponding increase in LiC_{12} reflection intensity are found in the same time interval. This means LiC_6 is transformed to LiC_{12}

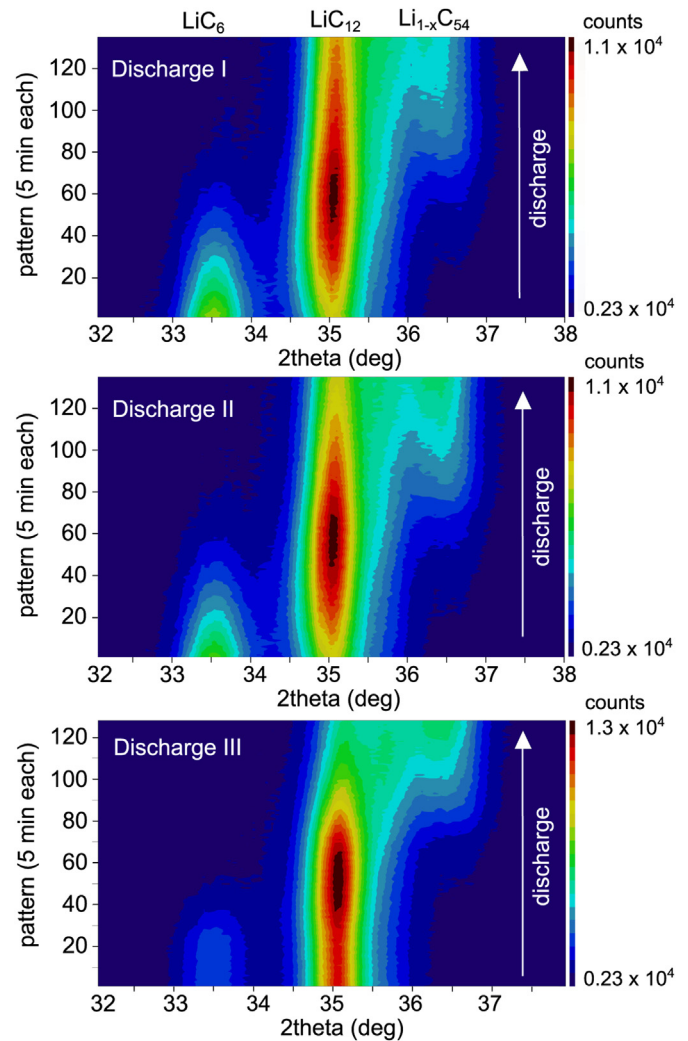


Fig. 9. Diffraction data measured during C/10 discharge (I) (top) after C/30 charge and 20 h rest, discharge (II) (middle) after C/5 charge and 20 h rest and discharge (III) (bottom) directly after C/5 charge at -20°C (red: high intensity, dark blue: low intensity). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

during the early stages of discharge after C/5 or C/30 charge plus rest (cycles I and II), but if discharge immediately follows C/5 charging (cycle III) this is not the case, instead the amount of LiC_6 and LiC_{12} stays constant. The charge taken from the cell during those first 115 min, as well as the Li intercalated into the cathode must therefore originate from a different source than LiC_6 .

The presence of metallic lithium seems to be the most probable explanation for the trends seen in Fig. 10: if there is no rest period between charge and discharge, there is no time for the lithium plated on the anode during C/5 charge to intercalate into the graphite particles (as observed during the 20 h relaxation period in cycle II). This means metallic Li is still present at the beginning of the discharging process and can be oxidized directly. Since the potential of Li/Li^+ is below that of $\text{LiC}_6/\text{LiC}_{12}$, lithium is oxidized first. Lithium oxidation takes place during the first 115 min of the C/10 discharge after C/5 charge without rest period. The oxidation of the plated Li can be directly linked to a plateau observed in the voltage curve (green curve, upper plot in Fig. 10). The time at which the voltage begins to drop coincides with the end of the flat range for LiC_6 and LiC_{12} reflection intensities after 115 min during C/10 discharge. Smart et al. [5] suggested the width of the plateau to

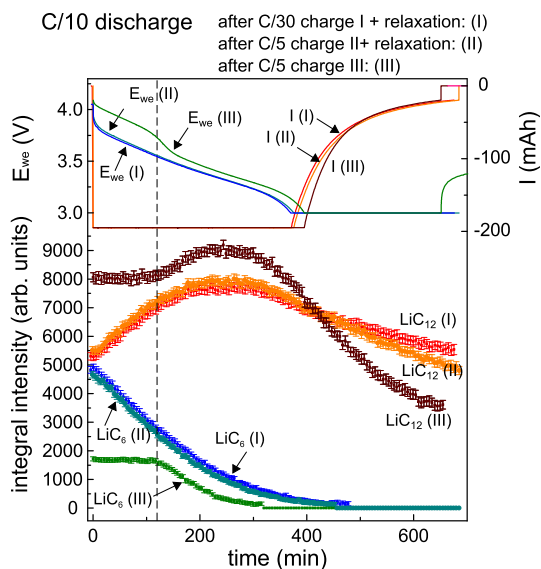


Fig. 10. Integral reflection intensities of LiC_{12} and LiC_6 during C/10 discharge after C/30 charge (red/blue), C/5 charge + rest period (orange/cyan) and C/5 charge without rest period (green/pink). Voltage (working potential E_{we}) and current during discharge also shown (top). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

be proportional to the amount of metallic Li; the results presented here support this assumption. This implies that a total of 374 mAh (19% of nominal RT capacity) is stored in metallic Li during the C/5 charge, e.g. about one fifth of cycle-able Li in the battery is plated. These 19% of metallic lithium found during immediate discharge in cycle III agree well with the 17% of metallic lithium estimated to diffuse into graphite during the 20 h rest period in cycle II, if we account for the uncertainties in the estimation.

Fig. 10 also hints at a possible irreversible part of lithium plating: even after Li oxidation is finished, discharge in cycle III does not proceed in the same way compared to cycle I and II. At the end of discharge a lower intensity is observed for LiC_{12} and higher reflection intensities for the two phases with lower lithium content. This indicates possible irreversible effects (like loss of active lithium) as a result of Li plating followed by immediate discharge. A similar trend, although less pronounced, is found on comparing cycle I and II. Tests on a cell from the same batch pointed to a small capacity loss ($\approx 0.2\%$) after five successive C/5 cycles at -20°C , each followed by a rest period. The question remains whether Li plating causes more longterm capacity loss if the cell is discharged again directly (as our data seems to indicate) or kept in the charged state long enough to allow for lithium diffusion into the graphite – an interesting issue for future studies on cell aging.

4. Summary and conclusions

To summarize, we studied Li plating in commercial NMC/graphite cells at -20°C by neutron diffraction. Since Li plating uses a part of the active lithium present in the cell, it competes with the intercalation of lithium into graphite. Neutron diffraction reveals a lower degree of graphite lithiation after a charging cycle fast enough to expect a considerable amount of Li plating (C/5 charging rate) in comparison to a slower C/30 reference cycle. After charge, ongoing transformation of LiC_{12} to LiC_6 is observed for 17–20 h, indicating Li diffusion into the graphite, with plated metallic lithium as lithium source. In total, the degree of graphite lithiation can be estimated to increase by 4% after C/30 charge and by 17% after C/5 charge, which gives a lower limit for the amount of lithium

plating. During discharge immediately after another C/5 charging cycle we find a delay of graphite delithiation (transformation of LiC_6 to LiC_{12}), since plated lithium is discharged first. Thus we can confirm the high voltage plateau observed during discharge is directly linked to the oxidation of metallic lithium and its length is indeed a measure for the amount of Li plating, which in our case amounts to 19% of rated cell capacity.

Although a small amount of irreversibly plated Li is indicated by the small remaining differences between reflection intensities of C/5 and C/30 charge after relaxation, the observations during relaxation as well as discharge suggest a big part of Li plating is reversible. Metallic lithium in contact with the graphite anode is unstable, reaction with the graphite and lithium diffusion into it takes place. Even at -20°C , most of the metallic lithium is intercalated after only 13 h. This makes conventional studies on lithium plating difficult: Since the Li diffusion coefficient at 23°C is reported to be approximately six times the diffusion coefficient at -15°C [26], at room temperature at most 2 h – possibly less – remain to disassemble a cell or study lithium plating by other methods. This fact further emphasizes the importance of using in situ techniques when Li plating is studied. Our current study shows valuable insights into Li plating in commercial cells can be obtained by neutron diffraction.

Acknowledgments

This work was financially supported by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) under grant number 03X4633A. We thank Prof. Dr. H. Gasteiger for fruitful discussions, Dr. Weimin Gan for help with the experiment and Dr. Jürgen Peters and Peter Biber for help with the sample environment.

References

- [1] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* 195 (9) (2010) 2419–2430.
- [2] R.V. Bugga, M.C. Smart, *ECS Trans.* 25 (36) (2010) 241–252.
- [3] M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, L. Whitcanacka, K. Chin, M. Rodriguez, S. Surampudia, in: *Battery Conference on Applications and Advances*, 2002, The Seventeenth Annual, 2002, pp. 41–46.
- [4] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, *J. Power Sources* 160 (2) (2006) 1349–1354.
- [5] M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, *J. Electrochem. Soc.* 158 (4) (2011) A379–A389.
- [6] P. Arora, R.E. White, M. Doyle, *J. Electrochem. Soc.* 145 (10) (1998) 3647–3667.
- [7] M. Dubarry, C. Truchot, B.Y. Liaw, K. Gering, S. Sazhin, D. Jamison, C. Michelbacher, *J. Electrochem. Soc.* 160 (1) (2013) A191–A199.
- [8] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler, J. Zhang, *J. Power Sources* 254 (2014) 168–182.
- [9] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, B. Yrieix, J.M. Tarascon, *Electrochem. Commun.* 8 (10) (2006) 1639–1649.
- [10] J. Steiger, D. Kramer, R. Mönig, *J. Power Sources* 261 (0) (2014) 112–119.
- [11] J. Fan, S. Tan, *J. Electrochem. Soc.* 153 (6) (2006) A1081–A1092.
- [12] S.J. Harris, A. Timmons, D.R. Baker, C. Monroe, *Chem. Phys. Lett.* 485 (4–6) (2010) 265–274.
- [13] F. Rosciano, M. Holzapfel, W. Scheifele, P. Novak, *J. Appl. Cryst.* 41 (2008) 690–694.
- [14] M. Roberts, J.J. Biendicho, S. Hull, P. Beran, T. Gustafsson, G. Svensson, K. Edström, *J. Power Sources* 226 (2013) 249–255.
- [15] M.A. Rodriguez, D. Ingersoll, S.C. Vogel, D.J. Williams, *Electrochem. Solid State Lett.* 7 (1) (2004) A8–A10.
- [16] N. Sharma, V.K. Peterson, M.M. Elcombe, M. Avdeev, A.J. Studer, N. Blagojevic, R. Yusoff, N. Kamarulzaman, *J. Power Sources* 195 (24) (2010) 8258–8266.
- [17] A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, K. Nikolowski, T. Pirling, H. Ehrenberg, *J. Power Sources* 203 (2012) 126–129.
- [18] A. Senyshyn, O. Dolotko, M.J. Mühlbauer, K. Nikolowski, H. Fuess, H. Ehrenberg, *J. Electrochem. Soc.* 160 (5) (2013) A3198–A3205.
- [19] M.A. Rodriguez, M.H. Van Benthem, D. Ingersoll, S.C. Vogel, H.M. Reiche, *Powder Diffr.* 25 (2) (2010) 143–148.
- [20] O. Dolotko, A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, K. Nikolowski, F. Scheiba, H. Ehrenberg, *J. Electrochem. Soc.* 159 (12) (2012) A2082–A2088.
- [21] L. Cai, K. An, Z. Feng, C. Liang, S.J. Harris, *J. Power Sources* 236 (0) (2013) 163–168.
- [22] X.-L. Wang, K. An, L. Cai, Z. Feng, S.E. Nagler, C. Daniel, K.J. Rhodes, A.D. Stoica, H.D. Skorpenske, C. Liang, W. Zhang, J. Kim, Y. Qi, S.J. Harris, *Sci. Rep.* 2 (2012) article number (747).
- [23] N. Sharma, V.K. Peterson, *J. Power Sources* 244 (2013) 695–701.

- [24] N. Sharma, V.K. Peterson, *Electrochim. Acta* 101 (2013) 79–85.
- [25] M. Hofmann, R. Schneider, G.A. Seidl, J. Rebelo-Kornmeier, R.C. Wimpory, U. Garbe, H.G. Brokmeier, *Phys. B Condens. Matter* 385–386 (2006) 1035–1037.
- [26] T.L. Kulova, A.M. Skundin, E.A. Nizhnikovskii, A.V. Fesenko, *Russ. J. Electrochem.* 42 (3) (2006) 259–262.
- [27] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapique, S. Raël, *J. Power Sources* 245 (0) (2014) 208–216.
- [28] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, *Electrochim. Acta* 48 (3) (2002) 241–246.
- [29] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. Less, A. Sastry, *J. Power Sources* 195 (2010) 7904–7929.

4.2 Inhomogeneity and relaxation phenomena in the graphite anode of a lithium-ion battery probed by in situ neutron diffraction

In dieser Studie werden die in der Graphitanode einer kommerziellen Lithium-Ionen-Batterie vom Typ 18650 während der Entladung entstehenden Lithium-Gradienten und die damit verbundenen Relaxationsprozesse nach der Entladung durch Neutronendiffraktion beobachtet. Die Experimente zeigen die Koexistenz mehrerer $\text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ -Phasen mit unterschiedlichen Lithiumanteilen während der Entladung, was durch die Bildung von Inhomogenitäten oder eines Lithiumgradienten in der Graphitanode erklärt werden kann. Die beobachtete Inhomogenität ist bei höheren Entladeraten ausgeprägter, erscheint aber bei niedrigen Temperaturen bei einer Rate von bis zu C/10. Nach der Entladung nimmt die Inhomogenität nach und nach ab und die koexistierenden Phasen verringern sich zugunsten einer oder mehrerer $\text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ -Phasen mit einem nahezu mittleren Lithiumanteil. Bei Raumtemperatur dauern diese Relaxationsprozesse 20 bis 40 Minuten, wobei sich die wesentlichen Veränderungen in den ersten 10 Minuten auswirken. Im Gegensatz dazu werden bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ nach elf Stunden noch Veränderungen beobachtet. Die beobachteten Phänomene lassen sich eher erklären durch eine schnellere Delithiierung der Graphitpartikel als durch den Ausgleich der resultierenden Lithiumgradienten durch die Lithiumdiffusion in der festen Phase während der Entladung.

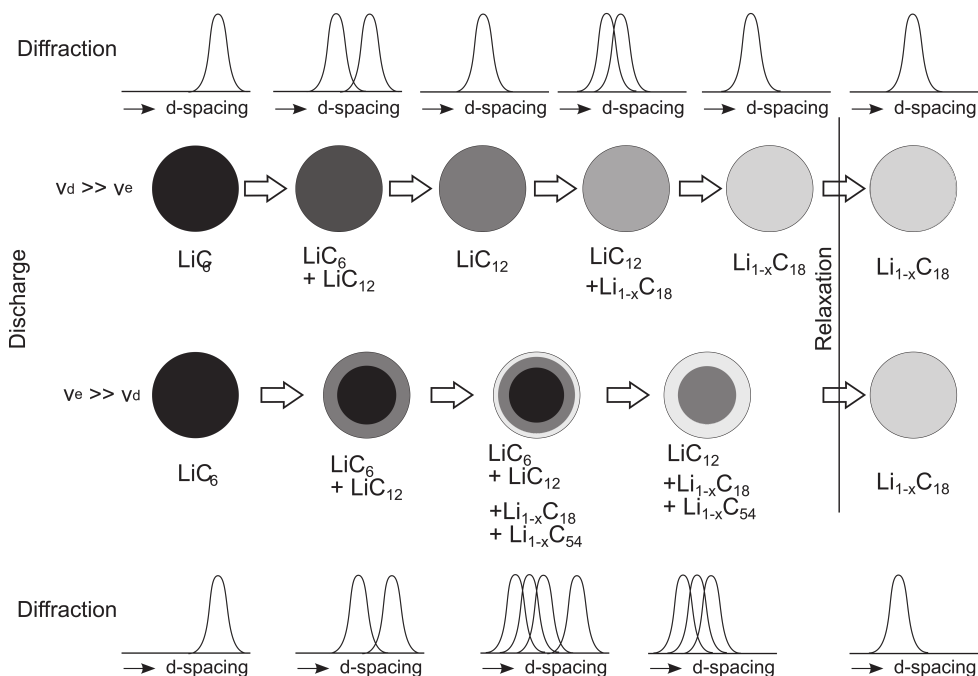


Abbildung 4.3: Modell der Lithiumverteilung in einem einfachen sphärischen Partikel und die zu erwartenden Beugungsmuster, wenn (oben) die Rate der Lithiumextraktion v_e während der Entladung viel langsamer ist als die Lithiumdiffusion innerhalb des Partikels v_d ($v_d \gg v_e$) und wenn (unten) die Lithiumextraktion schneller ist als die Lithiumdiffusion innerhalb des Partikels ($v_d \ll v_e$).

Autorenbeiträge

Diese Veröffentlichung von Veronika Zinth und mir entstand aus den Entladedaten bei unseren Experimenten zur Untersuchung des Lithium-Plating, wobei ich die elektrischen Messungen durchgeführt habe. Jörn Wilhelm, Simon V. Erhard und Stefan Seidlmayer haben uns bei der Interpretation der Messdaten durch ihre Diskussionsbeiträge unterstützt, wobei Jörn Wilhelm zusätzlich am Manuskript mitgearbeitet hat. Michael Hofmann, Joana Rebelo-Kornmeier und Weimin Gan haben während der Experimente am Materialforschungsdiffraktometer STRESS-SPEC als Instrumentverantwortliche mitgewirkt.

Anmerkung

In der ersten Ausgabe dieser Veröffentlichung wurde Abbildung 4 falsch dargestellt. Der Verlag hat seinen Fehler mit der Herausgabe eines Erratums (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.11.095) korrigiert sowie in der aktuellen Onlineausgabe die Abbildung 4 fehlerfrei dargestellt.

Inhomogeneity and relaxation phenomena in the graphite anode of a lithium-ion battery probed by in situ neutron diffraction

Veronika Zinth, Christian von Lüders, Jörn Wilhelm, Simon V. Erhard, Michael Hofmann, Stefan Seidlmayer, Joana Rebelo-Kornmeier, Weimin Gan, Andreas Jossen, Ralph Gilles

Journal of Power Sources, Band 361, S. 54–60, 2017

Permalink:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.060>

Vervielfältigung mit Genehmigung von Elsevier



Inhomogeneity and relaxation phenomena in the graphite anode of a lithium-ion battery probed by in situ neutron diffraction



Veronika Zinth^a, Christian von Lüders^{b,*}, Jörn Wilhelm^b, Simon V. Erhard^b, Michael Hofmann^a, Stefan Seidlmayer^a, Joana Rebelo-Kornmeier^a, Weimin Gan^c, Andreas Jossen^b, Ralph Gilles^a

^a Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), Technical University of Munich (TUM), Lichtenbergstr. 1, 85748 Garching, Germany

^b Institute for Electrical Energy Storage Technology (EES), Technical University of Munich (TUM), Arcisstr. 21, 80333 München, Germany

^c German Engineering Materials Science Centre, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, 21502 Geesthacht, Germany

HIGHLIGHTS

- Study of low temperature performance of lithium-ion batteries by neutron diffraction.
- Multiple $\text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ phases coexist in the anode during C/10 discharge at -20°C .
- Relaxation proceeds fast and the coexisting phases diminish within 20–40 min at 25°C .
- The relaxation process is prolonged at -20°C and can exceed 11 h.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 April 2017

Received in revised form

19 June 2017

Accepted 20 June 2017

Available online 26 June 2017

Keywords:

Lithium-ion batteries

Neutron diffraction

In situ

Graphite inhomogeneity

Relaxation

Phase coexistence

ABSTRACT

In this study, lithium gradients forming in the graphite anode of a commercial 18650-type lithium-ion battery during discharge and the associated relaxation processes after discharge were monitored by neutron diffraction. The experiments reveal the coexistence of several $\text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ phases with different lithium contents during discharge, which can be explained by the formation of an inhomogeneity or lithium gradient in the graphite anode. The observed inhomogeneity is more pronounced at higher discharging rates, but at low temperatures it appears at a rate as low as C/10. After discharge, the inhomogeneity gradually disappears and the coexisting phases diminish in favor of one or several $\text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ phases with close to mean lithium content. At room temperature these relaxation processes take 20–40 min with the main changes in the first 10 min. In contrast, at -20°C changes are still observed after 11 h. The observed phenomena can be explained by a faster delithiation of the graphite particles than the equilibration of the resulting lithium gradient by lithium diffusion in the solid phase during discharge.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Today lithium-ion batteries become more and more important as energy storage technology in electric vehicles due to emission control legislation. Various electric vehicles are available on the market ranging from hybrid electric vehicles (HEVs) to battery electric vehicles (BEVs). In 2014, sales of plug-in electric vehicles (PEVs) and HEVs accounted for 3.45% of the total light-duty vehicle market in the US with predicted annual growth rates of 29% [1]. These developments were only possible due to the improvements

of batteries with various lithium-ion chemistries and their high energy density compared to other battery types. One issue for electric vehicles, however, is their performance at low temperatures. The negative effect of cold weather on an electric vehicle's driving range at temperatures well below freezing can result in declines as great as 50% compared to fall or spring [1,2].

It is well known [1] that colder temperatures have a negative influence on the capacity if the batteries are not kept at adequate temperatures by the battery management system. If lithium-ion batteries are operated outside a certain temperature range, there is a higher risk of negative effects like lithium plating, capacity fade, power loss or thermal runaway [3]. At lower temperatures energy and power density are significantly reduced [4], and the full cell

* Corresponding author.

E-mail address: c.von-lueders@tum.de (C. von Lüders).

capacity is no longer available. For example, in 18650 graphite/NMC cells a ~20% decrease in discharge capacity with a discharge rate of 1C was observed at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a ~30% decrease at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ compared to room temperature [5].

The performance and especially the fast charging of lithium-ion batteries are limited by the rate of lithium diffusion inside the active material. If a battery is charged too fast, lithium insertion into the graphite anode is too slow [6,7] and so-called lithium plating can occur, which is the deposition of metallic lithium on the battery's graphite anode [8]. The charging rate applicable to a battery without the danger of lithium plating significantly decreases with temperature [9], as lithium diffusion becomes much slower. Fast discharge is generally considered to be less problematic for graphite-based lithium-ion cells, and usually cells can be discharged faster than charged [10]. However, discharge capacity at low temperatures declines even if the cell is charged at room temperature [5].

There are several methods for in-situ measurements for the intercalation grade of the anode such as dilatometry, X-ray diffraction and neutron diffraction. According to Bauer's et al. results measured by dilatometry, the limited solid state diffusion can cause a coexistence of multiple phases within graphite [11]. The direct and non-destructive observation of lithium intercalation and deintercalation into the graphite anode of commercial lithium-ion batteries is possible by using neutron diffraction methods [12,13]. Being more sensitive to lithium than X-ray diffraction, neutron diffraction can give valuable information on the intercalation of lithium into the active material, even though the hydrogen containing electrolytes cause a high background in the diffraction pattern [12,14,15]. In recent years, neutron diffraction data were used to investigate a number of different topics in commercial lithium-ion batteries, like lithium plating, current-dependent anode phase evolution during discharge, the effect of overcharge on the anode or the structure dynamics at different charging rates [9,16–19]. Especially diffraction data on the strong (002) reflection of graphite and the similarly prominent reflections of the intercalation compounds can be collected in short time intervals of 2–5 min and used to follow the lithiation and delithiation of graphite.

In our first two studies [9,16] emphasis was placed on the investigation of the charging and subsequent relaxation process of lithium-ion batteries to understand the process of lithium plating and lithium stripping. In this study neutron diffraction is used to investigate the processes in the graphite anode of a lithium-ion battery during and after discharge at different rates and at different temperatures, at which the coexistence of several $\text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ phases was expected.

2. Experimental

Neutron diffraction data were collected at instrument STRESS-SPEC [20] with the scattering gauge volume determined by the use of a $5 \times 20\text{ mm}^2$ entrance slit and a full width at half maximum (FWHM) = 5 mm radial collimator in front of the detector. For room temperature experiments, the neutron wavelength was $2.0806(1)\text{ \AA}$ and for low temperature experiments $2.1226(1)\text{ \AA}$, in both cases determined to use the NIST SRM 640d Si standard powder. During cell cycling diffraction data were collected in successive 5 min intervals for a limited angular range of $2\theta = 30\text{--}40^{\circ}$ ($d = 3.1\text{--}4.1\text{ \AA}$). Diffraction patterns were extracted by using the program StresstexCalculator [21].

For the experiments a commercial 18650-type graphite/NMC cylindrical cell was used. The cell has a nominal capacity of 1950 mAh at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. According to the cell specifications, the cell can be discharged in the temperature range from $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a

maximum discharge current of 4 A (~2C) is possible.

For the room temperature ($T = \sim 28\text{ }^{\circ}\text{C}$) experiments the cell was charged with constant current constant voltage (CCCV) to 4.2 V with 0.5 A (~0.25C) and a cutoff current of 50 mA (~0.025C) by using a Biologic VSP potentiostat. After a rest period of 30 min, the cell was discharged once with 1 A (~C/2) and with 2 A (~1C) in the second cycle followed by a 1 h rest period, respectively.

For low temperature experiments the cell was put in a cryostat at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and charged slowly to 4.2 V (C/30, cutoff: C/100). After a 20 h rest the cell was discharged with C/10 followed by another 11 h rest period. The whole low temperature cycling procedure has been described elsewhere [9].

3. Results and discussion

3.1. Discharge at room temperature

Neutron diffraction data collected during C/2 and 1C discharge at room temperature are shown in Fig. 1a) and b). Since at STRESS-SPEC medium resolution diffraction data of a limited angular range with high intensities are collected, no conclusions about details of the intercalation mechanism or the structural details of the lithium deintercalation can be drawn. Instead, we assign the reflections to a phase or approximate lithium concentration and use them to derive a qualitative picture of the kinetic processes and the phase (and lithium) distribution in the cell. In the fully charged cell we observe mainly LiC_6 ($d = 3.688(2)\text{ \AA}$, in agreement with Ref. [22]) and some remaining LiC_{12} ($d = 3.536(2)\text{ \AA}$). With the relative phase fractions of LiC_6 and LiC_{12} estimated from the intensities of the LiC_6 (001) reflection and the LiC_{12} (002) reflection as described in Ref. [9], a

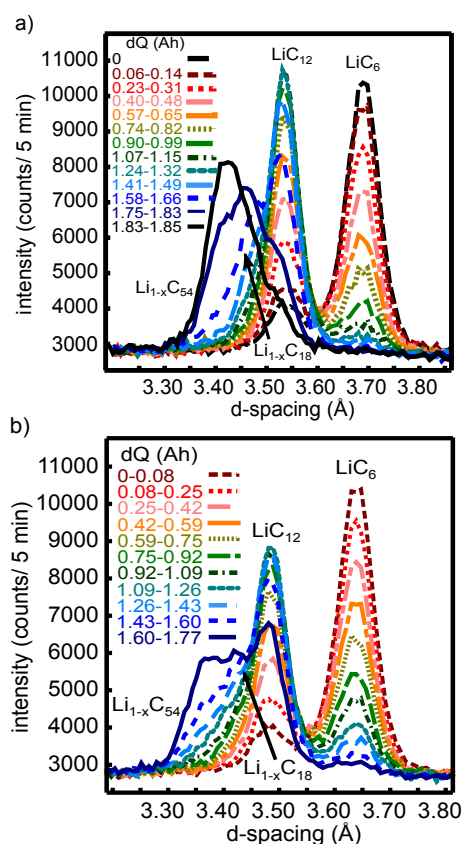


Fig. 1. Diffraction data collected during a) C/2 and b) 1C discharge at room temperature.

graphite lithiation of ~91% can be estimated for the fully charged cell. With cell discharge, first a decrease in LiC_6 reflection intensity and an increase in LiC_{12} reflection intensity are observed as expected since LiC_6 transforms to LiC_{12} upon lithium extraction. After the first approx. 40% of discharge, the LiC_{12} reflection intensity begins to broaden towards lower d-values and seems to encompass first only two, then at least three different reflections: LiC_{12} , and at least two phases with lower lithium content. We will refer to those phases as $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ ($d = 3.461(2)$ Å) and $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$ ($d = 3.413(8)$ Å) in agreement with our previous work [9]. Since the broadening of the diffracted intensity persists and increases in the course of successive measurements, it is not due to averaging over quickly changing diffraction peaks during the measurement time interval [9].

The coexistence of several phases of lithiated graphite in the anode during high current discharge is in agreement with data by Sharma et al. [17], who observed LiC_{12} , $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ plus a third lithiated phase, graphite with some remaining lithium, at 63–71% depth of discharge (DOD) during 0.8C discharge in contrast to slower C/5 discharge. Also Bobrikov et al. observe differences between the 1C and C/10 discharging of a battery, stating that intermediate states between the LiC_{12} and LiC_{18} phases and graphite are not as clearly traced during discharge as during charge [23].

A comparison of Fig. 1 a) and b) reveals differences for the two discharge regimes, especially concerning the maximum LiC_{12} reflection intensity. The maximum reflection height reaches ~11000 counts/5 min during C/2 discharge, but only ~9000 counts/5 min during 1C discharge. In addition, the broadening of the diffracted intensity associated with the presence of at least three phases in the second half of discharge is always more pronounced during 1C than C/2 discharge. Because there was no CV phase, with 1850.0 mAh the C/2 discharge capacity is higher than the 1C discharge capacity of 1733.3 mAh, and the cell is discharged further. This results in a shift of the diffracted intensity in Fig. 1 a) towards lower d-values towards the end of the C/2 discharge compared to the 1C discharge since phases with a lower lithium content have lower d-values of the (002) reflection due to the contraction of the c-axis upon lithium extraction. For details on the cell potential and the capacity extracted from the cell during C/2 and 1C discharge and the following relaxation (open circuit) see Fig. S1. The last data recorded before relaxation shows a mixture of lower lithiated phases $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$ and $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ for C/2 and 1C. There is a greater overlap between the phase mixture observed at C/2 compared to 1C as shown by the higher maximum intensity recorded at $dQ = 1.83$ – 1.85 (Fig. 1 a)) compared to $dQ = 1.60$ – 1.77 (Fig. 1 b)). Yet, the data shows that even the rate C/2 is not sufficiently low to achieve fully homogeneous graphite states at all times during discharge for the given battery at room temperature.

The reflections were fitted with a pseudo-Voigt profile and the integral reflection intensities were extracted (Fig. 2). As can be seen in Fig. 1 a) and b), the LiC_{12} , $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ and $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$ reflections overlap, but near the end of discharge three peaks can be distinguished. Under the assumption that the FWHM for all the Li_{1-x}C phases should be very similar and can be constrained to be the same value for all phases, the data can be fitted well with three peaks. The shift of the reflection positions during discharge is small and within expected limits (for details see Fig. S2). This leads to the assumption that the lithium content of the phases should stay the same. However, the presence of other intermediate phases during discharge as indicated by Senyshyn et al. [22] cannot be excluded due to the limited resolution of the diffraction data. With our data we expect to get a somewhat simplified picture of the phases present during discharge.

Fig. 2 shows how the integral reflection intensities change with increasing discharge capacity ΔQ . First LiC_6 is transformed to LiC_{12} , then gradually the amount of phases with lower lithium content

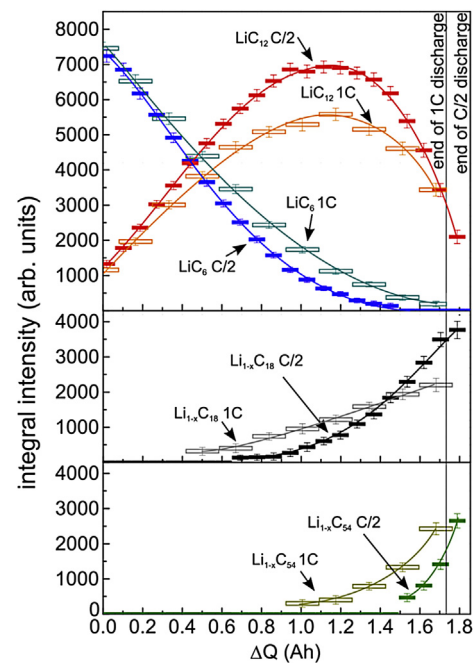


Fig. 2. Changes of integral reflection intensity for LiC_6 , LiC_{12} , $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ and $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$ during C/2 and 1C discharge at room temperature. Horizontal bars illustrate the length of the time interval for data collection.

increases. The data confirm the above observations of the differences between C/2 and 1C discharge: During 1C discharge the maximum amount of LiC_{12} present at any given time is lower than during C/2 discharge. Instead, the more delithiated phases $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ and $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$ appear earlier during faster discharge while more LiC_6 is still present, and LiC_6 is present for a longer time. All the above observations can be explained by a bigger inhomogeneity or gradient in lithium content within the graphite anode during faster discharge, which leads to the coexistence of different phases, for example on the particle surface and in the particle center while the amount and reflection intensity of each of those multiple phases are lower than in the case of consecutive phase formation during discharge.

3.2. Relaxation after discharge at room temperature

Does the observed inhomogeneity in lithium content within the graphite anode remain or disappear after discharge is finished, and in case it disappears, on what timescale does this happen? Fig. 3a) and b) show the changes of the reflections after the end of the 1C and C/2 discharge. There are still significant changes within the anode after the end of discharge. These changes are more pronounced after 1C discharge than after C/2 discharge. The main changes occur within the first 10 min, whereas the process is finished within 20 min (C/2) and within 40 min (1C). The 2θ range, in which diffracted intensity is observed, decreases in width, shoulders on the reflections disappear and finally a reflection profile, which can be fitted with a single pseudo-Voigt profile, remains. This reflection is located at $d = 3.4731(6)$ (1C discharge) and $d = 3.4340(8)$ (C/2 discharge). With $\text{FWHM} = 0.97(2)$ and $1.0(2)$ in $^\circ 2\theta$, the width of the reflections after relaxation is still wider than the width of the LiC_6 reflection during early discharge ($0.719(14)$ in $^\circ 2\theta$). The larger reflection width could be intrinsic to $\text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ at a certain x, but also originate from the presence of two phases with similar lithium content or an unfinished relaxation process. If the lithium deintercalation of graphite takes place in stages as

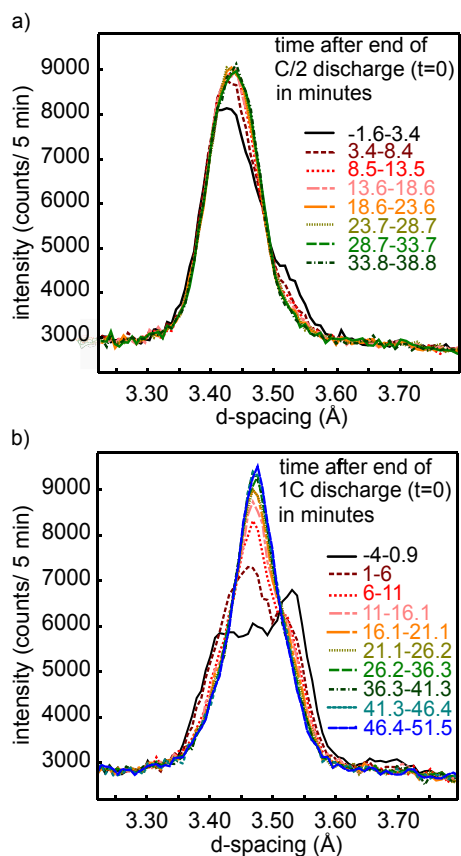


Fig. 3. Diffraction data measured during relaxation after a) C/2 and b) 1C discharge at room temperature.

described in the literature [24], finding a mixture of two phases at the end of relaxation is very likely. In their detailed publication on lithium intercalation into and deintercalation from graphite, Senyshyn et al. [22] have identified two stages (LiC_6 and LiC_{12}) and up to seven additional phases by high resolution neutron diffraction during the slow discharge of a lithium-ion battery. Following their phase assignment, the reflection located at $d = 3.4731(6)$ and observed after 1C discharge and relaxation could be attributed to phases IV (LiC_{18} – LiC_{36}) or V (LiC_{26} – LiC_{36}) or a mixture of both. The reflection with $d = 3.4340(8)$ after C/2 discharge and relaxation could be attributed to a mixture of phases VIII (LiC_{36} – LiC_{72}) and XIV (LiC_{54} – LiC_{85}).

In any case, the observed changes to the reflections during relaxation can be explained by lithium diffusion and phase interconversion within the graphite anode after the end of discharge. These processes should proceed until a homogenous distribution of lithium throughout the anode and the graphite particles is reached, and the thermodynamically stable LiC_6 phase or $\text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ phases are present.

It is unclear why the observed inhomogeneity in the graphite particles or electrode form in the first place. Sivakkumar et al. state that graphite is capable of deintercalating lithium-ions at high rates while it has a poor intercalating rate capability [10]. The authors discuss the favorable solvation of lithium-ions upon deintercalation and the increase of entropy as reasons for this behavior. In any case, the deintercalation of lithium can be much faster than intercalation [10,25]. This can result in a stronger inhomogeneity in the negative electrode during discharge. Fig. 4 illustrates the inhomogeneity in a graphite particle (simplified spherical particle with a size of several μm , gradients, secondary particles, etc. neglected) during discharge

and how it would show in the observed diffraction pattern. The two schematically depicted discharge processes start from the initial state of fully lithiated LiC_6 . If the rate of lithium extraction from a particle, v_e , is slower than the flux of lithium diffusion within the particle, v_d , for example during slow discharge, the particle should always be in equilibrium. Then either one single reflection or two reflections for regions of two coexisting phases and stage-like deintercalation would be observed in the diffraction experiment (Fig. 4, top). If, on the other hand, lithium extraction v_e is faster than lithium diffusion within the particle, a lithium gradient would be expected to form with lithium-rich phases in the core of the particle and lithium-poor phases on the surface. All these phases would be observed in the patterns simultaneously, and disappear only during relaxation (Fig. 4, bottom). If the particles are identical in capacity and the same amount of charge is extracted from both, it is expected, that the final state of lithiation after relaxation is the same for both particles. For the simplified model in Fig. 4, the $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ state is exemplarily depicted as final state with some remaining lithiation. Here the second case ($v_d \ll v_e$) applies since several phases are observed simultaneously. We conclude that in our cell lithium deintercalation is faster than the processes leading to an equilibration in lithium content within a particle or electrode layer.

Inhomogeneity in the partly delithiated graphite anode can only be observed by neutron diffraction if enough different Li_{1-x}C phases are present in the observed state of charge (SOC) regime. In the case of LiC_{12} and LiC_6 at SOC >50%, diffraction cannot show inhomogeneity since it shows only the total amount of each phase irrespective of its location in the particles. Furthermore, neutron diffraction is not a local or surface sensitive method since it averages over all crystalline phases within the scattering volume. It cannot differentiate between an inhomogeneity within the graphite particles, between different graphite particles or even between different areas of the electrode in the gauge volume of the diffraction experiment. The gauge volume in the diffraction experiment is rather large. From comparison with CT data of a cell from the same batch, we expect to average over up to twelve anode layers of the wound-up cell coil. However, relaxation processes within one particle, between different particles or different areas in the electrode are expected to occur on different time scales.

This is suggested by recently published data that shows influence of relaxation time on the cell impedance after discharge [26,27]. Impedance values corresponding to double-layer and charge-transfer characteristics experience a rise over time, whereby the most prominent changes occur within the first 100–150 min depending on the type of cell investigated [26]. Kindermann et al. discussed a model with three different pathways contributing to relaxation after discharge: relaxation of intra-particle differences in lithium content driven by chemical potentials (I), inter-particle relaxation due to SOC and potential differences perpendicular to the electrode (II), and inter-particle transport perpendicular to the electrodes (III). The latter effect is thought to be responsible for the slowest impedance relaxation effects of up to 40 h [27].

Our results show that indeed relaxation processes and solid state diffusion occur within the graphite anode after discharge. As neutron diffraction is a bulk method and averages over the material contained in the gauge volume – in our case several electrode layers – we cannot differentiate between the three previously discussed effects. For our cell at room temperature the main relaxation effects are observed within ~10 min, which agrees with the time scale Kindermann et al. propose for the intra-particle relaxation. The relaxation observed in the neutron diffraction seems to be finished much faster (20–40 min) than the impedance changes [26,27] that are observed for up to 40 h.

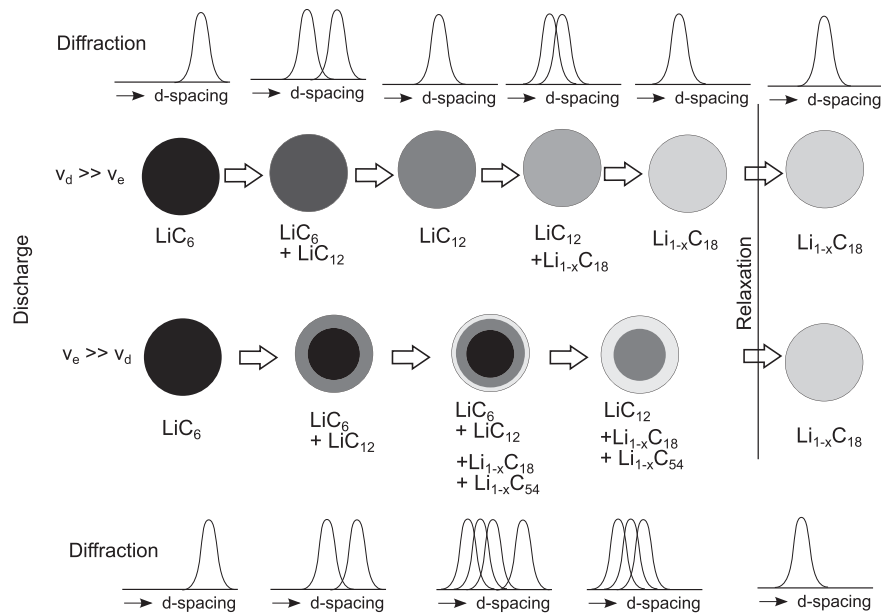


Fig. 4. Model of lithium distribution in a simple spherical particle and expected diffraction patterns if (top) the rate of lithium extraction v_e during discharge is much slower than the lithium diffusion within the particle (v_d): $v_d \gg v_e$; and if (bottom) lithium extraction is faster than lithium diffusion within the particle $v_d < v_e$.

3.3. Discharge at low temperatures

Diffraction data collected during C/10 discharge at sub-ambient temperatures are presented in Fig. 5. For a comparison with the room temperature data, the data briefly discussed in our previous paper [9] are presented here plotted versus d-values. Due to the lower temperatures, the reflections are slightly shifted towards lower values of d-spacing (LiC_6 : $d = 3.681 \text{ \AA}$, LiC_{12} : $d = 3.526 \text{ \AA}$, $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$: $d = 3.456\text{--}3.464 \text{ \AA}$, $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$: $d = 3.37\text{--}3.4 \text{ \AA}$).

Fig. 5 also shows that even at C/10 a rather strong inhomogeneity forms in the graphite anode during discharge at low temperatures. After a discharge of approx. 0.71 Ah (DOD = 47–71%) all four distinguishable phases (LiC_6 , LiC_{12} , $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ and $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$) appear at the same time. This shows that the inhomogeneity in the graphite anode during discharge is distinct and occurs at much lower discharging rates than at room temperature if a cell is cycled at sub-ambient temperature.

Although the C/10 discharge at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ was followed by a CV

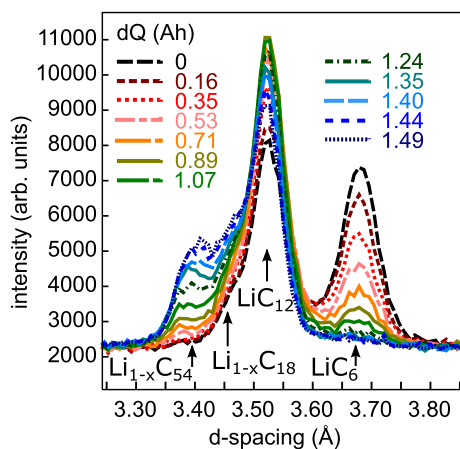


Fig. 5. Diffraction data collected every 55 min during C/10 discharge, after C/30 charge and rest at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ (CV phase begins after 80% DOD).

phase at 3.0 V (Fig. S3), with 1505.8 mAh the discharge capacity is lower than the discharge capacity at room temperature, at which 2002.6 mAh were found after C/30 charge and C/10 CCCV discharge and 1733.3 mAh for 1C discharge without a CV phase. In part, the lower discharge capacity at low temperatures can be explained by a lower charge capacity at this temperature. Due to the slow kinetics at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$, at which the lithium diffusion coefficient is expected to be lower by at least a factor of 6 [28], charging stops earlier and the cell cannot be charged to the same degree of lithiation as at room temperature, despite the slow C/30 charging regime. As a result, the amount of LiC_6 observed in the neutron diffraction prior to discharge is lower (Fig. 5) than at room temperature (Fig. 1 a) and b)). From the LiC_6 and LiC_{12} reflection intensities the degree of graphite lithiation can be estimated (calculated as shown in Ref. [9]) to 71% at low temperatures compared to 91% at room temperature. Thus, the lower charge capacity at low temperature contributes to the lower discharge capacity at that temperature. However, without the CV phase, the discharge would have stopped at only 1209.6 mAh, 80% of the total capacity of 1505.8 mAh achieved during the CCCV discharge. Also the discharge potential limit is reached much earlier at low temperatures. One reason for this behavior, along with the decreasing reaction rate and decreasing liquid diffusion [29], should lie in the observed inhomogeneity in lithium content within the anode: Due to the slow diffusion within the graphite particles, the particles are depleted of available lithium close to the surface, and the diffusion processes in the particle are too slow to bring more lithium to the surface in time. The potential drops below the potential limit because the particle is nearly empty at its surface although after a sufficient rest time or during the CV phase more lithium can be extracted. Our results suggest that capacity at low temperatures can be lower due to an early stop both at the upper and lower potential limit because of the slow solid diffusion processes.

Some authors argue that because of increasing lithium diffusivity with decreasing lithium content in the graphite no concentration polarization would occur and the cutoff potential is not reached before the particles reach their usable capacity, in contrast to the situation during charge [25]. According to simulations by

Yang et al. [30], the quantity of lithium that cannot be deintercalated is positively dependent on the gradient of lithium concentration and increases with decreasing temperature. This agrees with our observations.

Senyshyn et al. [31] also observed a drop of CC discharge capacity (cell charged at RT) below $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ accompanied by an increase in CV charging time. In accordance with our interpretation of the early end of the CC phase, this behavior is attributed to limitations in lithium diffusion.

3.4. Relaxation at low temperatures

Similar to the situation after fast discharge at room temperature, the inhomogeneity in lithium content within the graphite anode is still present at the end of discharge at low temperature. A broad area of diffracted intensity in 2θ containing at least the three phases LiC_{12} , $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ and $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$ is found. After discharge the cell was allowed to rest for 11 h and data were collected continuously. As Fig. 6 shows, gradual changes to the diffraction pattern are observed after the end of discharge at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. During the relaxation period, the observed reflection intensity narrows slightly. While LiC_{12} loses in intensity, the peak attributed to $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ gradually gains in intensity. These relaxation processes within the anode are much slower than at room temperature. Although data were collected for 11 h, no homogeneity was reached and the changes were not observed to stop or level out.

Results of pseudo-Voigt fits of the reflections are shown in Fig. 7 (reflection intensity) and Fig. S4 (reflection positions). Because of the strong overlap of reflections during fitting, the FWHM was constrained to one refined value for all reflections. The fitting gave reasonable values for the FWHM 0.664 to 0.615° in 2θ . During relaxation the reflection intensity attributed to $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ increases while the reflection intensities of the other two phases, LiC_{12} and $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$, decrease. This indicates that similar to the processes at room temperature an equilibration of the lithium content takes place, from which the phase with “mean” lithium content benefits. Since relaxation was not observed up to the end, we cannot tell whether the final state would comprise just one phase or two coexisting phases with the same ratio throughout the anode. The final maximum intensity reached for this state ~ 9000 counts/5 min (intensity was rescaled from 50 min to 5 min) is similar to the maximum intensity attained after relaxation at room temperature (Fig. 3). In contrast to room temperature measurements, at which the largest changes to the diffractograms are observed in the first

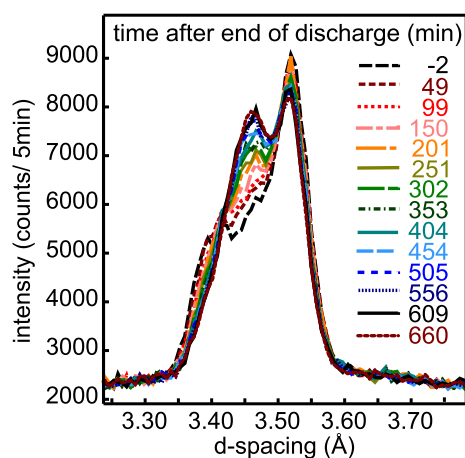


Fig. 6. Diffraction data measured during 11 h (660 min) relaxation after C/10 discharge at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

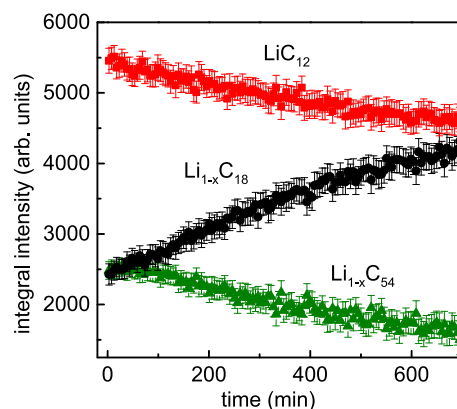


Fig. 7. Integral reflection intensity for LiC_{12} , $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ and $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$ during relaxation after C/10 discharge at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

few minutes, reflection intensities change gradually and almost linearly over 11 h during relaxation. The reflection positions of LiC_{12} and $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ remain the same while for $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$ a small shift to higher d -values is observed indicating a small increase of the lithium content in this phase during relaxation (for details see Fig. S4).

These slow relaxation processes at low temperatures are expected to influence the cell performance at low temperatures. During repeated or prolonged cycling at low temperatures without very long rest times, the lithium gradient and the coexisting Li_{1-x}C phases will not disappear completely, and the anode will always be polarized to a certain degree. Part of the active lithium will not be available for discharge, especially at higher C-rates and too high currents at the end of discharge. In contrast to fast charging that can cause lithium plating, which damages the cell, lithium plating does not occur during fast discharging at sub-ambient temperatures, but the slow lithium diffusion in the graphite at those temperatures still limits cell capacity and rate capability. In order to gain access to the full cell capacity, it is advisable to heat graphite-based lithium-ion cells prior to or during discharge. The slow relaxation process should also influence the relaxation of the cell impedance, a process that is expected to be highly temperature-dependent if diffusion in the graphite particles is one of the contributions [27].

4. Summary and conclusions

In this study relaxation phenomena in the graphite anode of a commercial lithium-ion cell after discharge were investigated by neutron diffraction. At room temperature the inhomogeneity during and after discharge is more pronounced for higher rates (1C vs. C/2) although the observed and observable maximum inhomogeneity might be influenced by the different DOD at the end of discharge. During relaxation after charge inhomogeneity disappears within 20–40 min and phase equilibration towards a phase with mean lithium content is observed. At low temperatures inhomogeneity is observed even during slow C/10 discharge and the following equilibration processes are extremely delayed and not completed within 11 h. All the observed phenomena are presumed to depend on slow lithium diffusion in the solid phase that prevents full delithiation of the graphite particles, even though lithium deintercalation is faster than intercalation and a higher discharge than charge rate can be applied at low temperatures. Consequently, to get use of the full discharge cell capacity under sub-ambient temperature conditions, the cell has either to be heated to avoid low temperatures entirely, or low currents at the end of discharge or very long rest times followed by further discharge have to be

applied.

We presented that neutron diffraction is a tool to study anode inhomogeneity during operation and relaxation in commercial scale batteries. This approach may be a proof to be useful in further studies of anode optimization for high power and low temperature applications. This includes the effect of electrode loading or changes in the morphology through methods. Further investigation of these effects may prove especially fruitful when neutron diffraction of large format batteries is combined with measurements of transport properties at the electrode level.

Acknowledgments

The German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) financially support this work under grant number O3XP0081. The authors thank the Heinz Maier-Leibnitz Zentrum for granting beam time at FRM II.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this chapter can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.060>.

References

- [1] D.J. Santini, Y. Zhou, M.R. Werpy, Status and Issues for Plug-in Electric Vehicles and Hybrid Electric Vehicles in the United States: Alternative Fuel and Advanced Vehicle Technology Market Trends, 2015.
- [2] M. Allen, Electric Range for the Nissan Leaf & Chevrolet Volt in Cold Weather, 2013. <http://www.fleetcarma.com/nissan-leaf-chevrolet-volt-cold-weather-range-loss-electric-vehicle/>.
- [3] T.M. Bandhauer, S. Garimella, T.F. Fuller, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) R1.
- [4] G. Nagasubramanian, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 99–104.
- [5] Y. Ji, Y. Zhang, C.-Y. Wang, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) A636–A649.
- [6] J.B. Goodenough, K.-S. Park, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 1167–1176.
- [7] K. Zaghbi, J.B. Goodenough, A. Mauger, C. Julien, J. Power Sources 194 (2009) 1021–1023.
- [8] R.V. Bugga, M.C. Smart, ECS Trans. 25 (2010) 241–252.
- [9] V. Zinth, C. von Lüders, M. Hofmann, J. Hattendorff, I. Buchberger, S. Erhard, J. Rebelo-Kornmeier, A. Jossen, R. Gilles, J. Power Sources 271 (2014) 152–159.
- [10] S.R. Sivakkumar, J.Y. Nerkar, A.G. Pandolfo, Electrochim Acta 55 (2010) 3330–3335.
- [11] M. Bauer, B. Rieger, S. Schindler, P. Keil, M. Wachtler, M.A. Danzer, A. Jossen, J. Energ. Storage 10 (2017) 1–10.
- [12] W.K. Pang, V.K. Peterson, N. Sharma, J.-J. Shiu, S.-h. Wu, Chem. Mater 26 (2014) 2318–2326.
- [13] A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, K. Nikolowski, T. Pirling, H. Ehrenberg, J. Power Sources 203 (2012) 126–129.
- [14] M. Roberts, J.J. Biendicho, S. Hull, P. Beran, T. Gustafsson, G. Svensson, K. Edström, J. Power Sources 226 (2013) 249–255.
- [15] M. Bianchini, J.B. Leriche, J.-L. Laborier, L. Gendrin, E. Suard, L. Croguennec, C. Masquelier, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) A2176–A2183.
- [16] C. von Lüders, V. Zinth, S.V. Erhard, P.J. Osswald, M. Hofmann, R. Gilles, A. Jossen, J. Power Sources 342 (2017) 17–23.
- [17] N. Sharma, V.K. Peterson, Electrochim Acta 101 (2013) 79–85.
- [18] N. Sharma, V.K. Peterson, J. Power Sources 244 (2013) 695–701.
- [19] X.-L. Wang, K. An, L. Cai, Z. Feng, S.E. Nagler, C. Daniel, K.J. Rhodes, A.D. Stoica, H.D. Skorpenske, C. Liang, W. Zhang, J. Kim, Y. Qi, S.J. Harris, Sci. Rep. 2 (2012) 747.
- [20] M. Hofmann, R. Schneider, G.A. Seidl, J. Rebelo-Kornmeier, R.C. Wimpory, U. Garbe, H.-G. Brokmeier, Phys. B Condens. Matter 385–386 (2006) 1035–1037.
- [21] C. Randau, U. Garbe, H.-G. Brokmeier, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 641–646.
- [22] A. Senyshyn, O. Dolotko, M.J. Mühlbauer, K. Nikolowski, H. Fuess, H. Ehrenberg, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) A3198–A3205.
- [23] I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, C.-W. Hu, C.-H. Lee, T.-Y. Chen, S. Deleg, D.A. Balagurov, J. Power Sources 258 (2014) 356–364.
- [24] M. Winter, J.O. Besenhard, in: Handbook of Battery Materials, Wiley, Weinheim, 2012.
- [25] C.-K. Huang, J.S. Sakamoto, J. Wolfenstine, S. Surampudi, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2893.
- [26] A. Barai, G.H. Chouchelamane, Y. Guo, A. McGordon, P. Jennings, J. Power Sources 280 (2015) 74–80.
- [27] F.M. Kindermann, A. Noel, S.V. Erhard, A. Jossen, Electrochim Acta 185 (2015) 107–116.
- [28] T.L. Kulova, A.M. Skundin, E.A. Nizhnikovskii, A.V. Fesenko, Russ. J. Electrochem 42 (2006) 259–262.
- [29] L.O. Valøen, J.N. Reimers, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A882.
- [30] N. Yang, X. Zhang, G. Li, J. Power Sources 272 (2014) 68–78.
- [31] A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, O. Dolotko, H. Ehrenberg, J. Power Sources 282 (2015) 235–240.

4.3 Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction

In dieser Studie wird Lithium-Plating durch die Relaxation der Zellspannung sowie durch die Neutronendiffraktion in einer kommerziellen Lithium-Ionen-Zelle untersucht. Die eingestellte Umgebungstemperatur beträgt $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die aufgrund von Lithium-Plating veränderte Relaxation der Zellspannung während einer Ruhephase kann direkt mit der Phasenumwandlung von LiC_{12} zu LiC_6 korreliert werden. Ab einem Grenzstrom, in diesem Experiment C/2, setzt die Abscheidung von Lithium ein und nimmt mit steigender Stromrate zu. Die Ergebnisse dieser Studie deuten darauf hin, dass die Rate der chemischen Interkalation von abgeschiedenem Lithium konstant zu sein scheint, unabhängig von der abgeschiedenen Lithiummenge, wie für die Laderaten von C/2, 0.64C und 1C in Abbildung 4.4 zu erkennen ist. Die maximal getestete Laderate von 1C führt zu einer reversibel abgeschiedenen Ladungsmenge von 9 % der eingespeicherten Zellkapazität.

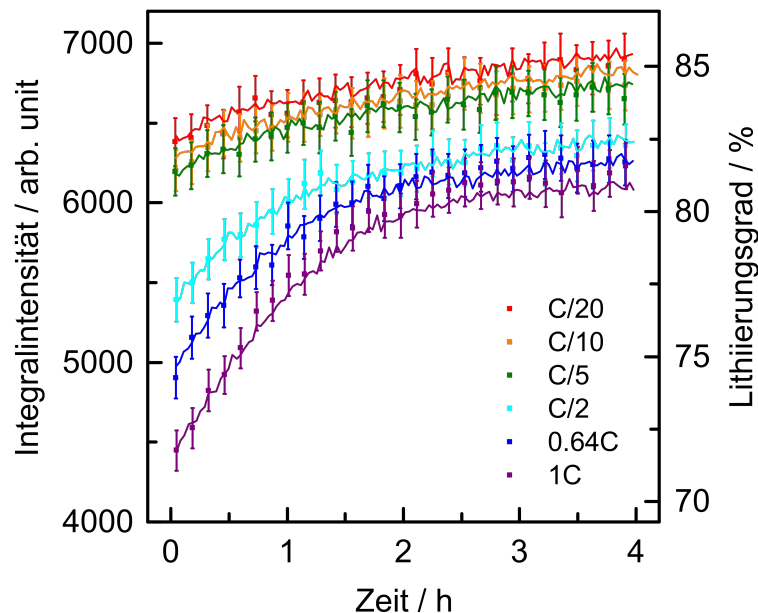


Abbildung 4.4: Integralintensität für LiC_6 (links) umgerechnet in den Lithierungsgrad der Anode (rechts) während der Ruhephase für Laderaten von C/20 bis 1C.

Autorenbeiträge

Basierend auf der Studie in Kapitel 4.1 „Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction“ habe ich dieses Experiment hauptverantwortlich geplant und durchgeführt. Veronika Zinth hat mich bei der Durchführung und Auswertung, insbesondere bei der Verarbeitung der Neutronendaten unterstützt. Simon V. Erhard und Patrick J. Osswald haben mir als Diskussionspartner bei der späteren Interpretation der Daten zur Seite gestanden. Michael Hofmann hat als

4 Neutronendiffraktionsuntersuchungen von Li-Plating, Li-Stripping und Graphitrelaxation

Instrumentverantwortlicher am Materialforschungsdiffraktometer STRESS-SPEC den Auf- und Abbau des Experiments sowie den Experimentbeginn wieder begleitet.

Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage
relaxation and in situ neutron diffraction

Christian von Lüders, Veronika Zinth, Simon V. Erhard, Patrick J. Osswald,
Michael Hofmann, Ralph Gilles, Andreas Jossen

Journal of Power Sources, Band 342, S. 17–23, 2017

Permalink:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.032>

Vervielfältigung mit Genehmigung von Elsevier



Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction



Christian von Lüders^{a,*}, Veronika Zinth^b, Simon V. Erhard^a, Patrick J. Osswald^a, Michael Hofmann^b, Ralph Gilles^b, Andreas Jossen^a

^a Institute for Electrical Energy Storage Technology (EES), Technical University of Munich (TUM), Arcisstr. 21, 80333 München, Germany

^b Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), Technical University of Munich (TUM), Lichtenbergstr. 1, 85748 Garching, Germany

HIGHLIGHTS

- Study of lithium plating in commercial lithium-ion batteries at $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ by in situ neutron diffraction.
- Significant increase of lithium plating for charging rates above $C/2$.
- Intercalation rate of lithium into graphite independent of the amount of plated lithium.
- Direct correlation between voltage relaxation and amount of deposited lithium.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 October 2016

Received in revised form

21 November 2016

Accepted 9 December 2016

Keywords:

Lithium-ion batteries
Lithium plating
Neutron diffraction
Graphite lithiation
Voltage relaxation
Lithium intercalation

ABSTRACT

In this work, lithium plating is investigated by means of voltage relaxation and in situ neutron diffraction in commercial lithium-ion batteries. We can directly correlate the voltage curve after the lithium plating with the ongoing phase transformation from LiC_{12} to LiC_6 according to the neutron diffraction data during the relaxation. Above a threshold current of $C/2$ at a temperature of $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$, lithium plating increases dramatically. The results indicate that the intercalation rate of deposited lithium seems to be constant, independent of the deposited amount. It can be observed that the amount of plating correlates with the charging rate, whereas a charging current of $C/2$ leads to a deposited amount of lithium of 5.5% of the charge capacity and a current of $1C$ to 9.0%.

© 2016 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Lithium-ion batteries are nowadays the most important energy storage technology in commercial products such as consumer electronics and electric vehicles. Additionally, there is a growing demand for the stationary storage of renewable and sustainable energy [1]. Despite their advantages in regard to specific energy and power density, lithium-ion batteries suffer from various aging mechanisms, requiring a precise life-time prediction to guarantee a safe and reliable operation [2,3]. One aging mechanism is lithium plating which is the deposition of metallic lithium on the graphite anode that competes with the intercalation process under certain

operational conditions [3]. Specific conditions such as low temperatures [2–5], high charging currents [2,6,7] as well as high state-of-charge (SoC) [8,9] favor lithium plating which can become one dominant mechanism for capacity fade and cell degradation. Metallic lithium, deposited on the anode, tends to form dendrites [2,10]. While these dendrites become a severe safety risk with their further growth, their high surface area promotes an irreversible loss of electrochemically active lithium due to the reaction with electrolyte, increasing the thickness of the anode's solid electrolyte interphase (SEI) [11].

To minimize plating, limitations regarding the applicable charging current, the operating temperature range and the upper voltage are necessary. Especially for applications in electromobility, the fast charging of lithium-ion cells is essential. Thus it is very important to know the conditions for the onset of plating with

* Corresponding author.

E-mail address: c.von-lueders@tum.de (C. von Lüders).

respect to the charging rate, temperature and SoC. Therefore, exact detection methods for lithium plating are needed. Methods for tests in commercial cells should be nondestructive for tests under real life condition and should be, in the best case, applicable in a battery management system [12].

First extensive studies of lithium plating at low temperatures were performed by Smart et al., who mainly identified lithium plating by means of a voltage plateau during the discharge [13]. Bugga et al. suggested the width of the plateau to be proportional to the amount of reversible metallic lithium [14], a fact we recently confirmed by neutron diffraction [15]. There is still little knowledge how plated lithium is stripped and chemically intercalated into the host structure.

Other detection methods are also based on the voltage behavior. Petzl et al. performed a differential analysis of the voltage plateau during the discharge which was used for a quantitative estimation of lithium plating, due to the correlation between the voltage plateau and the stripping of plated lithium [16].

Uhlmann et al. used experimental half cells and measured the voltage transients during the subsequent relaxation of the cell voltage after charging pulses with different current amplitudes. A prominent potential plateau was observed following higher charging rates resulting from the stripping reaction of plated lithium [17]. Schindler et al. showed that this voltage relaxation behavior can be used as an in operando method to detect lithium plating in commercial lithium-ion cells and presented a correlation between the length of the resulting voltage plateau and a quantitative estimation of the amount of deposited lithium [18].

In our previous study, neutron diffraction measurements were discussed as a powerful tool, which can improve the understanding of lithium plating and the following stripping process [15]. The transformation of LiC_{12} to LiC_6 during the charging process was investigated in detail and the intensities of the signal reflection of each of the two phases were analyzed. It was shown that the loss of cyclable lithium was significantly increasing for higher charge currents, when cells were operated at sub-ambient temperatures of -20°C , indicating that a considerable amount of lithium has been deposited on the anode's surface. During a following rest period, the signal intensities of both phases changed, indicating a continuous intercalation of lithium into the host structure, even after the applied current has been switched off [15]. This work will extend the experimental approach with a stronger variation of the current rates to investigate the current dependency of lithium plating. In respect to application-related charging scenarios of batteries at low temperatures, measurements are performed at -2°C . The correlation between cell voltage and amount of intercalated lithium is shown in detail by neutron diffraction during the relaxation process. By our recent results we identify that the intercalation rate of plated lithium is not depending on its amount, but is constant. This might have strong implications for charging protocols in application.

2. Experimental

The experiment was performed with a commercial 18650-type cylindrical cell. The cell has a nominal capacity of 1950 mAh during a 0.2C discharge at 25°C with a layered metal oxide as cathode ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) and graphite as anode. The aging characteristics of this cell type are described by Schuster et al. [19]. Scanning electron microscope images of the electrodes in pristine and aged conditions are presented by Bach et al. [20]. All C-rates in this paper are given relative to this nominal capacity. Electrochemical measurements were performed on a BioLogic VSP potentiostat. Experiments were done in a cryostat at -2°C . The temperature was measured near the sample holder and directly on the cell surface.

The cell was brought into the cryostat with a SoC of 50%, cooled down to -2°C and discharged prior to the experiment.

In situ neutron diffraction data were collected at the instrument Stress-Spec [21] (Heinz Maier-Leibnitz Zentrum) with a wavelength of 2.123 Å, determined to use the NIST Si standard SRM 640d. The scattering gauge volume was set by a 5×20 mm slit and a 5 mm radial collimator as shown in Fig. 1.

When the graphite anode is lithiated more than 50%, the two existing phases LiC_6 and LiC_{12} , commonly denoted as stage 1 and stage 2 in literature, show characteristic reflections at scattering angles 2θ for the LiC_6 (001) at 33.53° and for the LiC_{12} (002) at 35.04° . The intensity of the Bragg reflections increases with increasing share of the respective phase. Therefore, diffraction data in the range of 30° – 40° 2θ were collected in 2 min throughout the experiment to follow simultaneously the strong (002) reflection of graphite and the similarly prominent reflections of the intercalation compounds LiC_{12} and LiC_6 during the charging and relaxation. The integral intensity of the reflections was extracted by pseudo Voigt fitting of the data. In case of overlapping reflections, the full width at half maximum (FWHM) was refined once for all reflections.

The experimental procedure is shown in Fig. 2a. The cell was cycled between the discharge cut-off voltage of $U_{\text{dis,co}} = 3.0$ V and the charging cut-off voltage $U_{\text{cha,co}} = 4.2$ V. The charging was performed with a constant current - constant voltage (CC-CV) protocol until the charging current dropped below 40 mA. The charging current varied from C/20, C/10, C/5, C/2, 0.64C–1C. Each charge was followed by a 4-h rest period and a constant current C/5 discharge to 3.0 V without a subsequent relaxation phase. The temperature measurement at the cell surface during the charge and discharge cycles is shown in Fig. 2b.

3. Results and discussion

To validate the cell's low temperature performance, the capacity of the cell after the first charging step with a C/20 current is determined. During the charge at C/20, the cell stores a capacity of

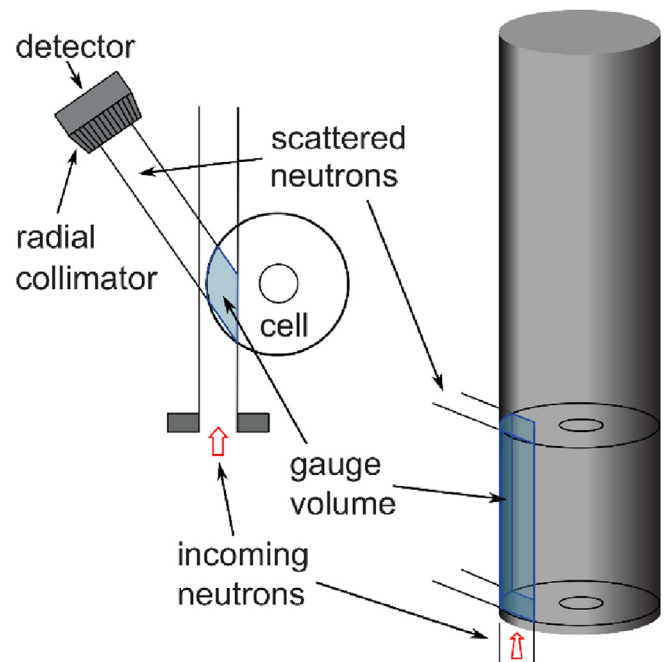


Fig. 1. Schematic setup of the neutron diffraction experiment showing the position of the gauge volume in the cell.

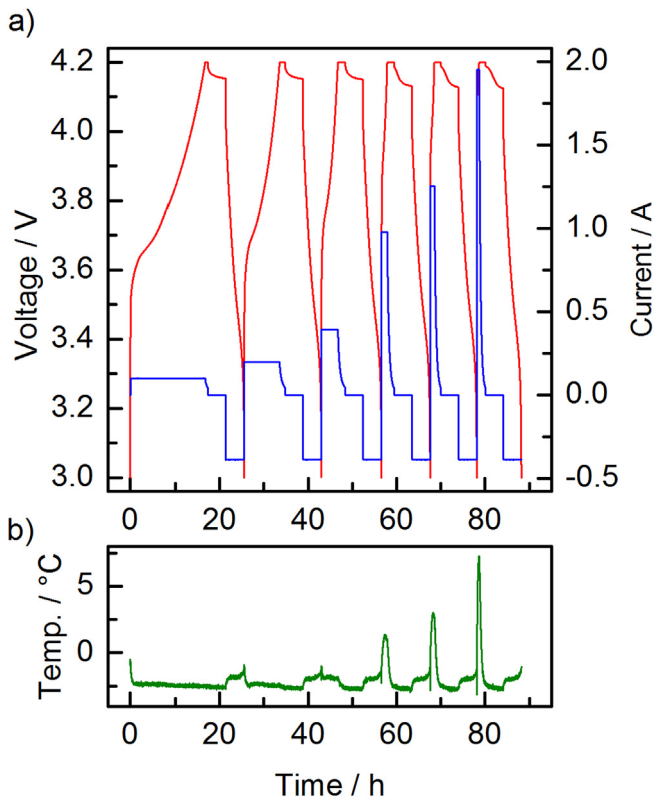


Fig. 2. a) Voltage (red) and current (blue) vs. time for C/20, C/10, C/5, C/2, 0.64C, 1C charging cycles followed by C/5 discharging cycles. b) Temperature on cell surface (green) vs. time. Ambient temperature is kept constant at $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

1687.21 mAh. Under the assumption that the cell is fully charged due to the low charge current and the constant voltage phase at the end of the charge, the cell only stores approx. 87% of the nominal capacity at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ due to the limited transport mechanisms in the electrolyte and the reduced kinetic properties of the active material at $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Table 1 summarizes the charge capacities in dependence of the charging current. For increasing charge currents, a decreasing capacity is observed.

The CV phase in the charging protocol minimizes the capacity difference to 4% between the C/20 charge and the 1C charge. The high current of up to 1C results in an increase in the cell temperature as shown in Fig. 2b. For charge currents above C/5, the cell temperature increases measurably. The maximum temperature is observed during the end of the 1C charge at $7.3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Based on the set-up restriction of the cryostat, cylindrical cells were used for the experimental work. Due to the geometric limitations of cylindrical cells with a comparably small surface to the volume ratio, a temperature increase is unavoidable. Its effect on the electrochemical

Table 1

Charge capacity and maximum temperature on the cell surface during the respective CC-CV charge process at an ambient temperature of $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

| Charging rate | Charge capacity/mAh | Temperature maximum during charge/ $^{\circ}\text{C}$ |
|---------------|---------------------|---|
| C/20 | 1687.21 | -2.5 |
| C/10 | 1672.05 | -2.5 |
| C/5 | 1664.31 | -1.9 |
| C/2 | 1631.68 | 1.3 |
| 0.64C | 1630.43 | 3.0 |
| 1C | 1622.31 | 7.3 |

properties at higher C-rates needs to be considered in the interpretations of the results.

3.1. Charging

The intensity of the neutron diffraction measurement over the 2θ scattering angle in the range from 32° to 38° for a charging rate of C/20 and 1C is illustrated in Fig. 3a and b at an ambient temperature of $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Both subfigures present the spectra at three different degrees of lithiation and the amount of the charge in mAh is given in the label of the subfigure.

At the beginning of the C/20 charge, no reflection at the 2θ position for LiC_6 is observed. A reflection for LiC_{12} can clearly be seen with a prominent shoulder for lithium phases with a lower lithium content, which are not accurately distinguishable. For a charging amount of 1009 mAh, the intensity of the LiC_{12} reflection increases and the shoulder disappears. In addition, a small reflection at the scattering angle of LiC_6 (001) occurs, indicating the start of the stage 1 formation. At the end, 1687 mAh are charged into the cell. The intensity of the LiC_6 reflection is the most dominant feature in the diffractogram and the intensity is higher than that of the LiC_{12} reflection. Contrary to our first experiment at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ where some reflection of $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$ phases was always present at a 2θ position of about 35.7° , at $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ no phase with lower lithium content remains at the end of the charge.

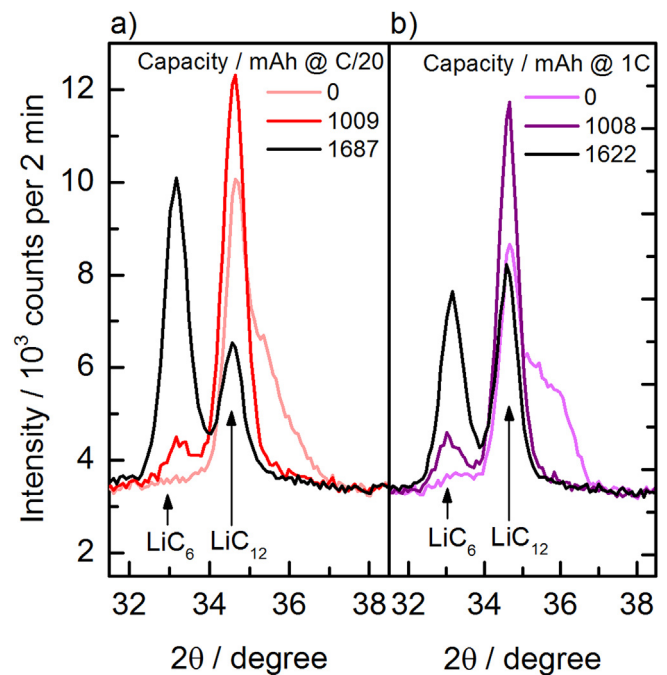


Fig. 3. Raw data of the diffraction reflections of LiC_{12} and LiC_6 , as an example of the lowest charging rate C/20 a) and the highest charging rate 1C b), represented at three different charging conditions.

The 1C charging ends after a charge of 1622 mAh. In contrast to the C/20 data, the LiC_6 reflection is smaller and the LiC_{12} reflection is larger at 1C. Furthermore, although a very similar amount of lithium is transferred to the anode, the intensity of the LiC_6 reflection is smaller than that of the LiC_{12} reflection. The peaks in the 1C diffractogram suggest that the phase transformation in the graphite occurs only partially and the amount of lithium corresponding to the charge capacity is not fully intercalated into the host structure. Even if the capacity at 1C is smaller due to the current-dependent increase of the overpotential, we suppose that differences mainly result from the deposition of metallic lithium.

Fig. 4 highlights these findings by illustrating the integral intensity of the LiC_6 peak for the applied currents as it changes dependent on the increasing capacity during the charge. For charging rates below C/5, the integral intensity starts to increase after a charge of approx. 770 mAh. For higher charging rates, the curve of the integral intensity changes from a linear to an exponential course and the LiC_6 peak becomes already visible in the diffraction pattern around 200 mAh. The increasing C-rate and the accompanying potential drop along the current collector lead to increasing SoC inhomogeneities in the cell [22,23]. We assume this effect is caused by the lithium concentration gradients along the electrode as well as inside the particles which lead to areas of already fully lithiated graphite, resulting in an increasing LiC_6 intensity peak at low SoCs. Although the integral intensity of the LiC_6 peak starts to increase after 770 mAh for currents of C/5 and below, it becomes larger than the intensity for currents above C/2 at approximately 1200 mAh.

The results indicate that at this charging range a limitation in diffusivity [24], electrode kinetics [24] or electrolyte potential [25] leads to secondary side reactions in the form of lithium plating. Metallic lithium is deposited on the surface but the very low scattering intensity of this layer is not visible in the diffractogram. At the end of the charging, the CV phase leads to a decreasing current and the integral intensity of the LiC_6 peak increases significantly. The start of the CV phase for the respective charge current is

indicated in Fig. 4 by the dashed lines.

Due to the current reduction, the competing side reaction of lithium plating is reduced relative to the intercalation of the lithium. Furthermore, we assume that the previously deposited metallic lithium layer begins to intercalate into the graphite as well. Thus, a steeper increase in LiC_6 intensity per charge unit is observed. This effect is investigated in more detail during the relaxation process and is discussed in the next section.

3.2. Relaxation

After the charging current has been switched off, the cell is given a 4-h rest period. During that time, the in situ neutron diffraction data are continuously collected. Fig. 5 illustrates the intensities of the neutron diffraction directly after the charging (cf. Fig. 5a) and after the 4-h rest period (cf. Fig. 5b) for the two charging rates of C/20 and 1C. The focus is again set on the range from $2\theta = 31^\circ - 37^\circ$, where the characteristic peaks for LiC_{12} and LiC_6 occur.

Directly after the charging with C/20 (cf. Fig. 5a) the intensity of the LiC_{12} reflection is distinctly smaller than that of the LiC_6 reflection, indicating a larger ratio of the stage 1 phase than of the stage 2 phase. For the 1C charge, the opposite is observed and the LiC_{12} peak is slightly higher. The difference in the ratio of the phases in the graphite is clearly current-dependent.

After the 4-h rest period (cf. Fig. 5b) changes in the intensities of both peaks have occurred for both current rates. For the C/20 measurement, the changes are rather small, whereas the LiC_{12} reflection decreases and the LiC_6 peak increases. This can be attributed to the equalization of SoC inhomogeneities along the electrode [26], within the graphite layer or within the particles [27].

A large change is observed for the 1C charging protocol. While the LiC_6 peak was lower than the LiC_{12} peak directly after the discharge, stage 1 is now clearly the dominating phase, as the lithium layer on the anode, which is deposited during the 1C

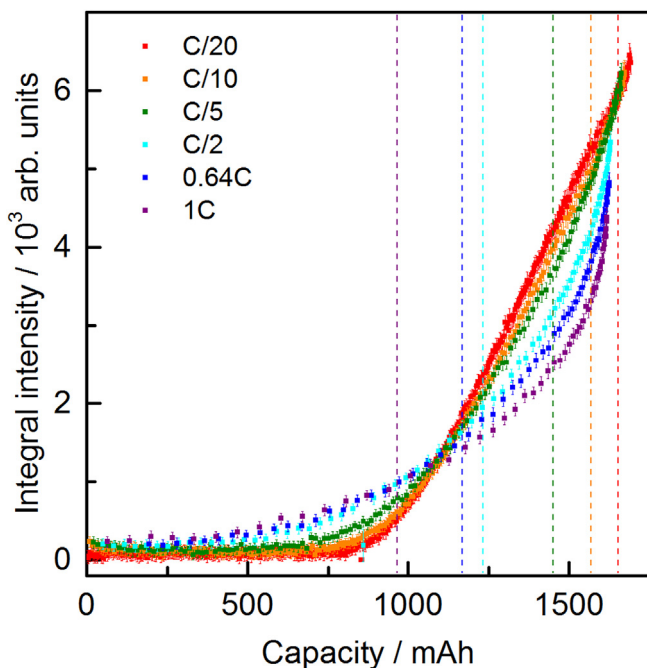


Fig. 4. Integral intensity of the LiC_6 reflection displayed over the capacity for different charging rates. Vertical dashed lines indicate the start of the CV phases.

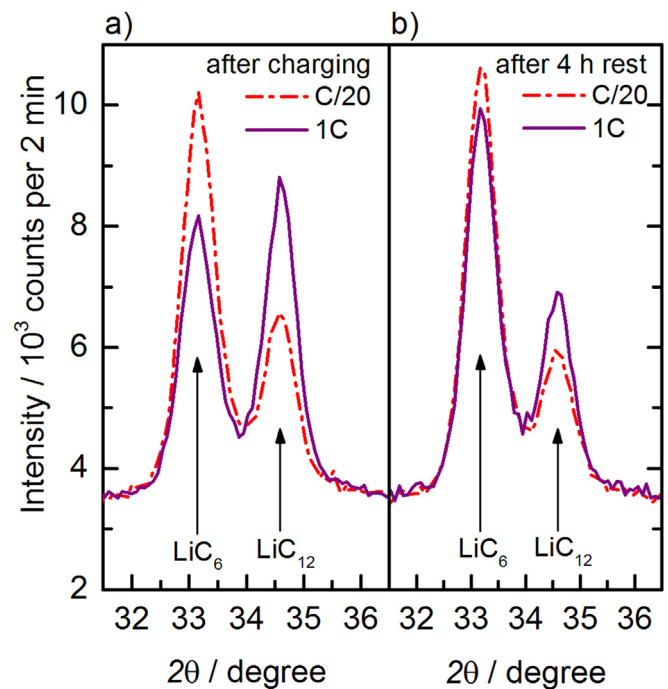


Fig. 5. Raw data of the diffraction reflections of LiC_{12} and LiC_6 for the lowest charging rate C/20 and the highest charging rate 1C directly after the charging a) and after a 4-h rest b).

charge, has chemically intercalated into the graphite.

Compared to the C/20 charge, after 4 h the LiC_6 peak remains smaller and the LiC_{12} peak higher. This matches with the observed smaller capacity during the 1C charge of 1622 mAh compared to the 1687 mAh during the C/20 charge. Even though the low temperature causes a higher overpotential during the 1C charge, the prolonged CV phase compensates most of the difference. The remaining difference in the capacity is interpreted as an indicator that the stripping of deposited metallic lithium is not fully reversible and a certain amount is consumed in the solid electrolyte interphase of the anode by reacting with the electrolyte of the cell.

The analysis of the LiC_6 peak intensity during the relaxation period of 4 h is illustrated in Fig. 6. On the left axis, the integral intensity of the LiC_6 reflection is displayed for the different charging rates, while the calculated degree of lithiation is displayed in percent on the second axis on the right. For the reflection intensities the relative amount of LiC_6 and LiC_{12} can be estimated from the structure factor, allowing the calculation of the amount of intercalated lithium. For LiC_6 the structure factor of the (001) reflection is given by $|F(hkl)| = |-6b_C + b_{\text{Li}}|$ and for LiC_{12} the structure factor of the (002) reflection by $|F(hkl)| = |6b_C + b_{\text{Li}}|$, whereas b_C and b_{Li} are the neutron scattering lengths for carbon and lithium. Reflection intensities can now be corrected by dividing by $|F(hkl)|^2$ to get the relative phase fractions and so the percentages of each phase can be calculated. By definition, LiC_6 is referred to be fully lithiated while LiC_{12} is half lithiated and can also be expressed as $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ [15]. Based on these definitions, an estimation of the lithiation degree of the anode material can be obtained.

Comparing the integral intensities for the different current rates, a clear distinction can be made for currents below C/5 and above C/2. While the integral intensity of the LiC_6 undergoes only a minor increase for charging rates up to C/5 during the 4-h rest period, current rates of C/2 and higher reveal a significantly higher, nonlinear increase. After approximately 2 h of relaxation, the slope becomes relatively flat and the final value is almost reached. The high current results lead to the assumption that a direct correlation between the change in the slope and the total amount of chemically intercalated metallic lithium is given, caused by the continuous phase transformation from stage 2 to stage 1 within the graphite.

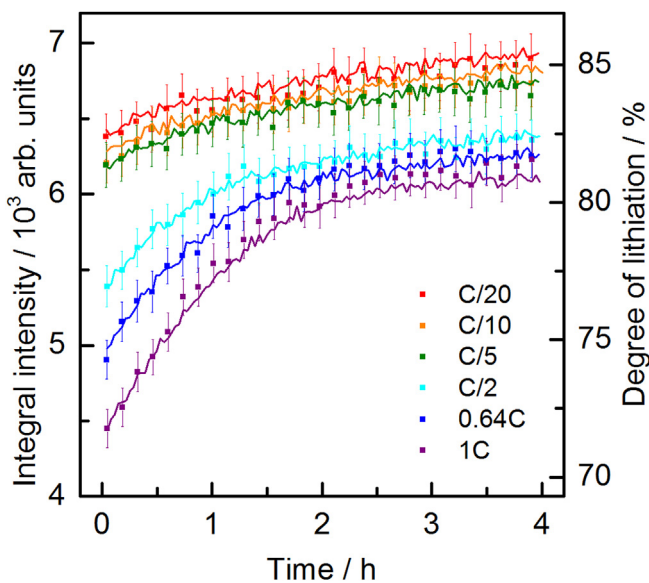


Fig. 6. Integral intensity of the LiC_6 reflection displayed over the time during relaxation for different charging rates, marked by dots and error bars. The lithiation degree is calculated from the structure factor, marked by a continuous line.

In addition to the neutron diffraction measurements, the cell voltage is measured during the rest period and is displayed in Fig. 7a for the different charging currents.

For charging rates up to C/5, the cell voltage decreases exponentially as expected. For C/2 and higher, a small voltage plateau occurs, vanishing after approximately 2 h for the C/2 charge and after 3 h for the 1C charge, respectively. Calculating the differential voltage in respect to the time as shown in Fig. 7b highlights this feature as the minimum indicates the position of the voltage relaxation with the steepest gradient.

The positions of the minima are identified as the points in time, at which the lithium stripping decreases and the cell voltage relaxation normalizes. For a current of C/2, the point is identified to be after 50 min, whereas a current of 0.64C and 1C leads to 70.5 min and 103 min, respectively.

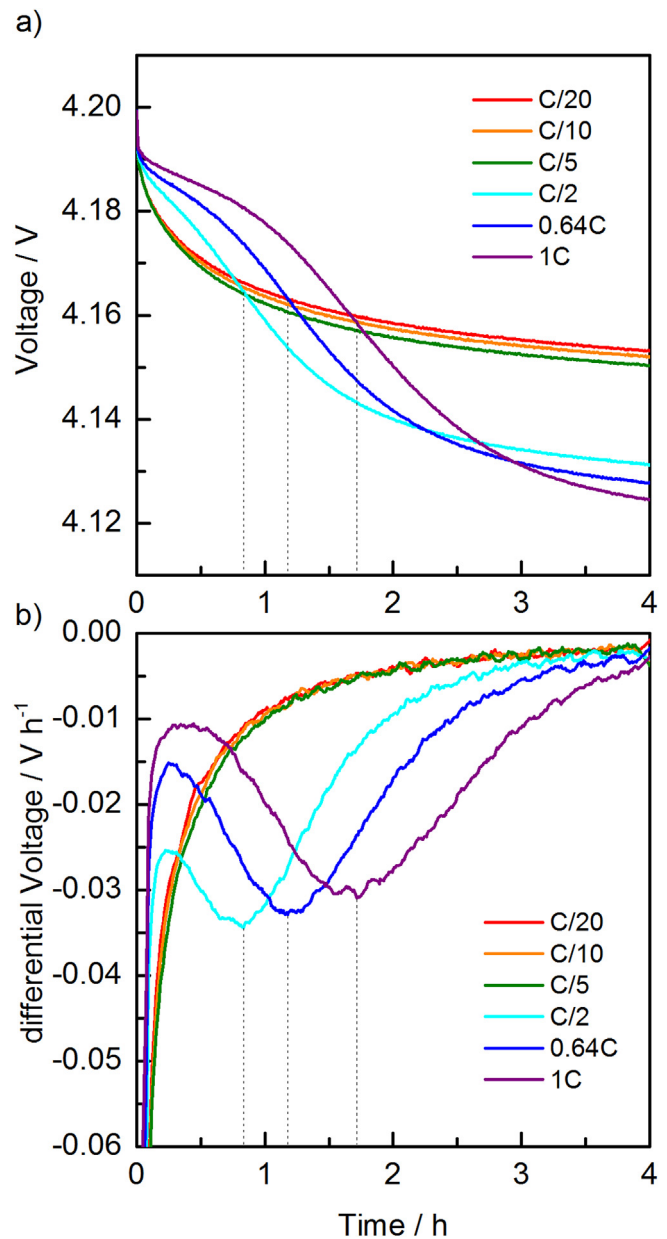


Fig. 7. a) Voltage during the 4-h rest period displayed over the time for different charging rates. b) Differential voltage during the 4-h rest period displayed over the time for different charging rates.

Schindler et al. have observed a similar behavior [18], although they have used a different cell and a different set-up. In addition, our measurements allow for a direct correlation between the voltage relaxation curve and the ongoing phase transformation from stage 2 to stage 1 according to the neutron diffraction data. The ongoing phase transformation during the rest period of the cell clearly indicates that deposited lithium is chemically intercalated into the host structure.

A statement regarding the amount of deposited lithium can be made by calculating the difference in the degree of lithiation of the anode material, as shown in Fig. 6, between the initial value, directly after the current has been switched off, and the final value after 4 h of relaxation. In Fig. 8a the amount of the deposited

lithium, in relation to the overall capacity of the cell, is shown for the different C-rates. A severe increase for current rates above C/2 is observed, whereas a nearly constant value of 3% is calculated for lower currents. It is unexpected that currents as low as C/20 lead to lithium plating.

When doubling the current rate from C/20 to C/10, an increase of the calculated amount of deposited lithium by only 0.1% is observed and another doubling to C/5 leads to an increase by 0.2%. It remains unclear if this nearly constant value is related to a continuous intercalation of lithium or if possible uncertainties lead to this offset. A possible explanation might be found in the fact that the gauge volume is at the outer section of the jelly roll of the cell close to the negative current tab. Due to the comparably high current density close to the tab, even lower C-rates could lead to local lithium plating, which is detected by neutron diffraction; further investigation needs to be planned on this topic. This assumption would also explain the missing voltage plateau during the voltage relaxation. At higher currents, when transport mechanisms in the electrolyte [25,28] and possible kinetic properties of the anode material reach their limits, the increase in the calculated amount of deposited lithium is significantly higher. While a current of C/2 leads to a change in the degree of lithiation of 5.5% during the relaxation period, doubling the current to 1C increases this value by 3.5%–9% overall. As this amount is assumed to be distributed along the electrode, its influence on the cell's voltage can be measured at the terminal. The amount of plated lithium over the time, at which the local minima in the differential voltage occurs, as shown in Fig. 7b, is depicted in Fig. 8b. Despite the reduced number of data points, a linear trend can be observed, indicating that the intercalation rate into the graphite is independent of the deposited amount. As a result, the duration of the voltage plateau during the relaxation period can be used as an indicator for the amount of deposited lithium.

4. Summary and conclusions

In this work, the correlation of C-rates and lithium plating is investigated by means of voltage relaxation and in situ neutron diffraction. Due to the clearly distinguishable reflections of LiC_6 and LiC_{12} , neutron diffraction is highly suitable to investigate the different phases of the anode material and correlated degree of lithiation. The changing peak intensities match distinctly with the voltage relaxation behavior, measured at the cell terminal. It can be observed that the amount of plating correlates nonlinearly with the charging rate, whereas a charging current of C/2 leads to a deposited amount of lithium of 5.5% and a current of 1C to 9.0% of the charged capacity. Above a threshold current of C/5, lithium plating increases dramatically. The results indicate that the intercalation rate of reversibly deposited lithium seems to be constant, independent of the deposited amount, and that the duration of the voltage plateau during the relaxation period can be used as an indicator for the amount of deposited lithium.

Acknowledgments

This work is financially supported by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) under grant number 03XP0081. The authors thank the Heinz Maier-Leibnitz Zentrum for granting beam time at FRM II. We thank especially Prof. Dr. Jürgen Garche very much for all the productive discussions.

References

- [1] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* 195 (2010) 2419–2430.
- [2] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard,

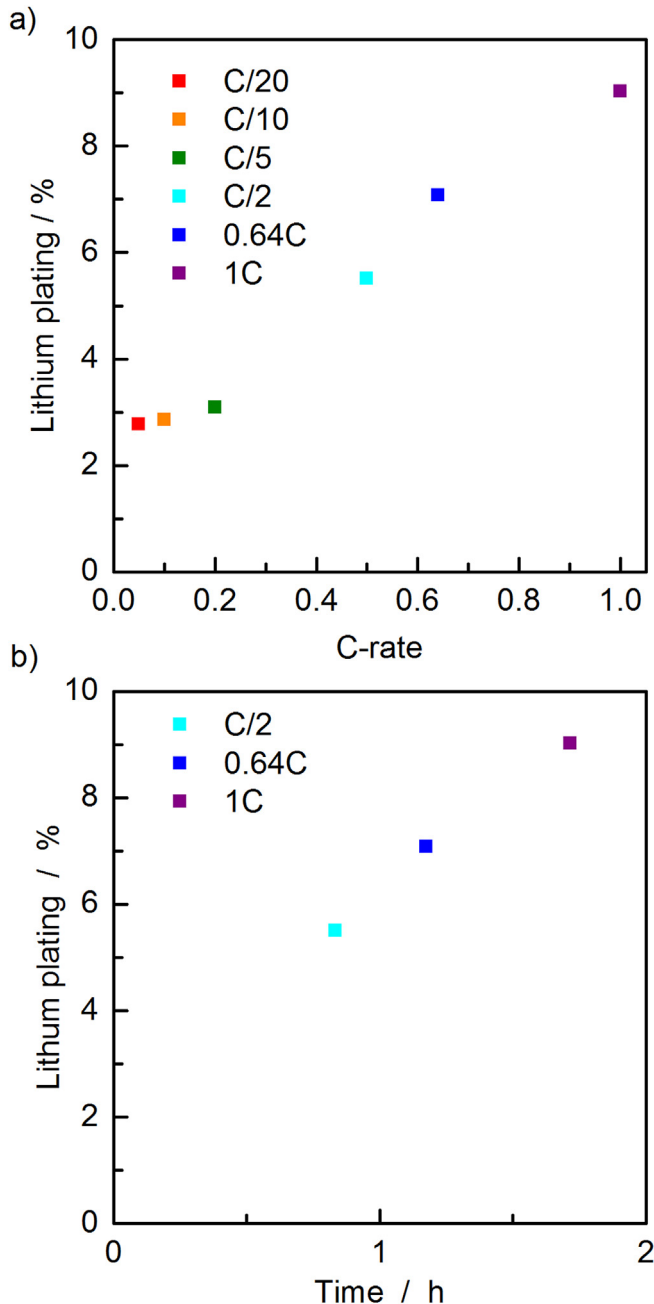


Fig. 8. a) Amount of the deposited lithium in percentage points in relation to the charging C-rate. b) Amount of the deposited lithium in percentage points in relation to the time up to the inflexion point of the differential voltage, as shown in Fig. 7b).

- M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *J. Power Sources* 147 (2005) 269–281.
- [3] M. Brousseley, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, *J. Power Sources* 146 (2005) 90–96.
- [4] J. Fan, S. Tan, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1081.
- [5] M. Ouyang, Z. Chu, L. Lu, J. Li, X. Han, X. Feng, G. Liu, *J. Power Sources* 286 (2015) 309–320.
- [6] J.C. Burns, D.A. Stevens, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A959–A964.
- [7] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, *J. Power Sources* 160 (2006) 1349–1354.
- [8] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier, W.G. Bessler, *J. Power Sources* 252 (2014) 305–316.
- [9] T. Waldmann, B.-I. Hogg, M. Kasper, S. Grolleau, C.G. Couceiro, K. Trad, B.P. Matadi, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1232–A1238.
- [10] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, B. Yrieix, J.-M. Tarascon, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1639–1649.
- [11] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, M. Cojocar, E. Levi, H.-J. Kim, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1899–1911.
- [12] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler, J. Zhang, *J. Power Sources* 254 (2014) 168–182.
- [13] M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, L. Whitcanack, K. Chin, M. Rodriguez, S. Surampudi, in: *Seventeenth Annual Battery Conference on Applications and Advances*, 15–18 Jan. 2002, pp. 41–46.
- [14] R.V. Bugga, M.C. Smart, in: *216th ECS Meeting, ECS, 2010*, pp. 241–252.
- [15] V. Zinth, C. von Lüders, M. Hofmann, J. Hattendorff, I. Buchberger, S. Erhard, J. Rebelo-Kornmeier, A. Jossen, R. Gilles, *J. Power Sources* 271 (2014) 152–159.
- [16] M. Petzl, M.A. Danzer, *J. Power Sources* 254 (2014) 80–87.
- [17] C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* 279 (2015) 428–438.
- [18] S. Schindler, M. Bauer, M. Petzl, M.A. Danzer, *J. Power Sources* 304 (2016) 170–180.
- [19] S.F. Schuster, T. Bach, E. Fleder, J. Müller, M. Brand, G. Sextl, A. Jossen, *J. Energy Storage* 1 (2015) 44–53.
- [20] T.C. Bach, S.F. Schuster, E. Fleder, J. Müller, M.J. Brand, H. Lormann, A. Jossen, G. Sextl, *J. Energy Storage* 5 (2016) 212–223.
- [21] M. Hofmann, R. Schneider, G.A. Seidl, J. Rebelo-Kornmeier, R.C. Wimpory, U. Garbe, H.-G. Brokmeier, *Phys. B Condens. Matter* 385–386 (2006) 1035–1037.
- [22] P.J. Osswald, S.V. Erhard, J. Wilhelm, H.E. Hoster, A. Jossen, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2099–A2105.
- [23] S.V. Erhard, P.J. Osswald, J. Wilhelm, A. Rheinfeld, S. Kosch, A. Jossen, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2707–A2719.
- [24] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapique, S. Raël, *J. Power Sources* 245 (2014) 208–216.
- [25] K.G. Gallagher, S.E. Trask, C. Bauer, T. Woehle, S.F. Lux, M. Tschech, P. Lamp, B.J. Polzin, S. Ha, B. Long, Q. Wu, W. Lu, D.W. Dees, A.N. Jansen, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2015) A138–A149.
- [26] P.J. Osswald, S.V. Erhard, A. Rheinfeld, B. Rieger, H.E. Hoster, A. Jossen, *J. Power Sources* 329 (2016) 546–552.
- [27] F.M. Kindermann, A. Noel, S.V. Erhard, A. Jossen, *Electrochim. Acta* 185 (2015) 107–116.
- [28] J. Landesfeind, A. Ehrl, M. Graf, W.A. Wall, H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1254–A1264.

5 Physikochemische Modellierung von Li-Plating und Li-Stripping sowie deren Vermeidung

In diesem Kapitel wird zunächst in Form einer veröffentlichten Studie ein physikochemisches Modell für Lithium-Plating und auch Lithium-Stripping dargelegt. Zum Abschluss des Hauptteils wird im Zusammenhang mit diesem Modell eine Simulationsstudie vorgestellt, die mit einem gesteuerten Ladeverfahren unter Berücksichtigung des Anodenpotentials den schädigenden Vorgang des Lithium-Platings verhindert und gleichzeitig die Ladedauer verkürzt.

5.1 Modeling of lithium plating and lithium stripping in lithium-ion batteries

In dieser Studie wird ein physikochemisches Modell einer Lithium-Ionen-Zelle vorgestellt, das sowohl Lithium-Plating als auch Lithium-Stripping als Nebenreaktionen berücksichtigt, basierend auf dem Modellierungsansatz von Marc Doyle, Thomas F. Fuller und John S. Newman [115–117].

Die gesamte lokale Stromdichte i_{tot} an der negativen Elektrode ist die Summe aus der Stromdichte der Hauptreaktion $i_{main,neg}$, also der Interkalations- bzw. Deinterkalationsreaktion, und aus den Stromdichten der Nebenreaktionen Lithium-Plating i_{lpl} und Lithium-Stripping i_{lst} :

$$i_{tot} = i_{main,neg} + i_{lpl} + i_{lst} \quad (5.1)$$

Die Stromdichte der Hauptreaktion $i_{main,neg}$ wird wie in Kapitel 3.3.1.5 durch eine Butler-Volmer-Gleichung beschrieben. Ebenso wird die Nebenreaktion für Lithium-Plating durch eine Butler-Volmer-Gleichung nach Arora et al. [124] dargestellt:

$$i_{lpl} = i_{0,lpl} \left(\exp\left(\frac{\alpha_{a,lpl} F}{RT} \eta_{lpl}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{c,lpl} F}{RT} \eta_{lpl}\right) \right), \eta_{lpl} \leq 0 \text{ V} \quad (5.2)$$

wobei die Überspannung η_{lpl} kleiner gleich Null sein muss.

Die Austauschstromdichte für Lithium-Plating $i_{0,lpl}$ wird, wie von Ge et al. [125] hergeleitet, verwendet:

$$i_{0,tpl} = Fk_{tpl}C_l^{\alpha_{a,tpl}} \quad (5.3)$$

Die Überspannungen von Lithium-Plating η_{tpl} und Lithium Stripping η_{lst} können durch

$$\eta_{tpl} = \eta_{lst} = \phi_s - \phi_l - \phi_{Li/Li^+}^0 \quad (5.4)$$

dargestellt werden (siehe Gleichung 2.10).

Die Nebenreaktion für Lithium-Stripping wird auch durch eine Butler-Volmer-Gleichung mit derselben Austauschstromdichte wie für Lithium-Plating mit einem zusätzlichen Korrekturterm ausgedrückt

$$i_{lst} = i_{0,tpl} \left(\exp\left(\frac{\alpha_{a,tpl}F}{RT}\eta_{tpl}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{c,tpl}F}{RT}\eta_{tpl}\right) \right) \cdot \frac{q_{tpl} - q_{lst}}{q_{tpl,max}}, \eta_{tpl} > 0 \text{ V} \quad (5.5)$$

wobei q_{tpl} und q_{lst} die Menge an reversibel abgeschiedenem bzw. aufgelöstem Lithium sind. Der Korrekturterm ermöglicht es, die Stripping-Reaktion zu stoppen, wenn das reversibel abgeschiedene Lithium verbraucht wurde.

Mit dem Modell kann die Ladungsmenge an reversibel abgeschiedenem Lithium in Abhängigkeit des Ladestroms beschrieben werden. In der darauffolgenden Entladung wird ein charakteristisches Spannungsplateau, ausgelöst durch Lithium-Stripping, sichtbar. Die Ausprägung des Spannungsplateaus korreliert mit der zuvor abgeschiedenen Ladungsmenge. Der simulierte Spannungsverlauf entspricht den experimentellen Daten einer kommerziellen Lithium-Ionen-Zelle, wie in Abbildung 5.1 gezeigt wird. Die durch das Modell ermittelte Ladungsmenge des reversibel abgeschiedenen Lithiums liegt in dem gleichen Bereich wie die gemessene Lithiummenge, die mittels Neutronendiffraktion in der Studie in Kapitel 4.3 ermittelt wurde.

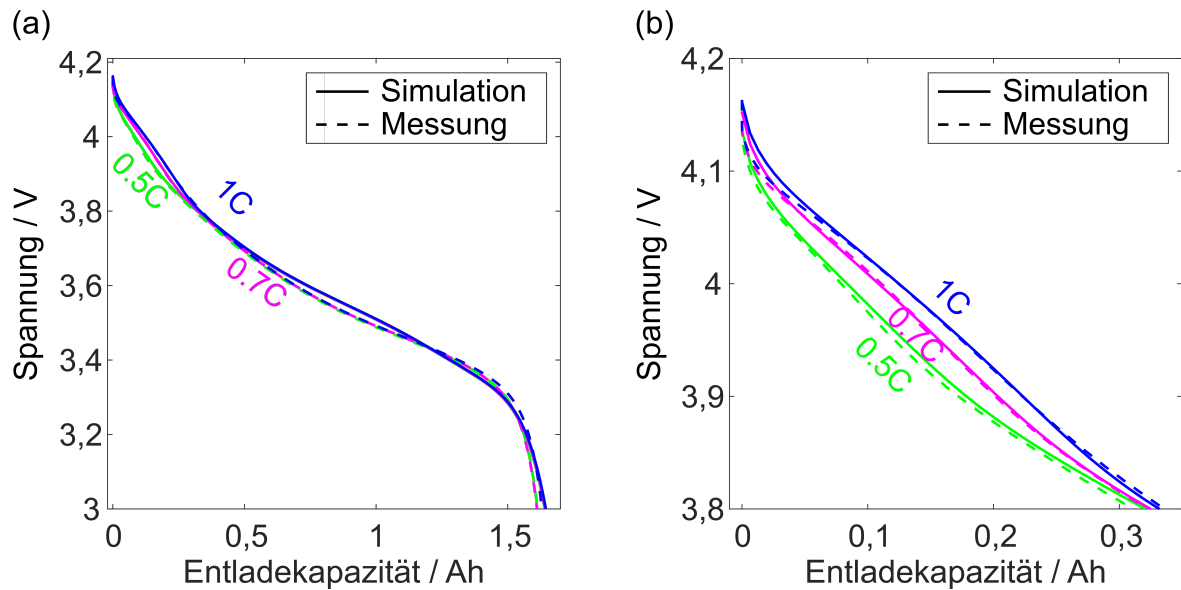


Abbildung 5.1: (a) Zellspannung gegenüber Entladekapazität nach vorangegangene-
nem Ladevorgang mit 0.5C, 0.7C und 1C, Simulation (durchgezogene Linien) und Messung (gestrichelte Linien). (b) Vergrößerung des
Spannungsplateaus zum Beginn der Entladung.

Autorenbeiträge

Die Modellentwicklung erfolgte in Zusammenarbeit mit Jonas Keil, wobei ich das Modell für Lithium-Plating einbrachte und Jonas Keil den Ansatz für Lithium-Stripping entwickelte. Die Messungen zur Modellvalidierung wurden gemeinsam geplant und von mir vorgenommen. Die Simulationen der Modellvalidierung wurden von Jonas Keil, die Simulationen von Lithium-Plating und Lithium-Stripping wurden von mir durchgeführt. Markus Webersberger hat als wissenschaftliche Hilfskraft bei der graphischen Darstellung der Simulationen assistierend zur Seite gestanden.

Modeling of lithium plating and lithium stripping in lithium-ion batteries

Christian von Lüders, Jonas Keil, Markus Webersberger, Andreas Jossen

Journal of Power Sources, Band 414, S. 41–47, 2019

Permalink:

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.084>

Vervielfältigung mit Genehmigung von Elsevier



Modeling of lithium plating and lithium stripping in lithium-ion batteries

Christian von Lüders*, Jonas Keil, Markus Webersberger, Andreas Jossen

Institute for Electrical Energy Storage Technology (EES), Technical University of Munich (TUM), Arcisstr. 21, 80333, Munich, Germany



HIGHLIGHTS

- A physicochemical model for lithium plating and lithium stripping is developed.
- The characteristic voltage plateau due to lithium stripping is simulated.
- The voltage plateau corresponds to the amount of previously plated lithium.
- Simulated amount of plated lithium corresponds to a former neutron diffraction study.

ARTICLE INFO

Keywords:

Lithium-ion battery
Lithium plating
Lithium stripping
Voltage plateau
Graphite anode
Physicochemical modeling

ABSTRACT

In this study, we present a physicochemical model considering both lithium plating and lithium stripping side reactions in lithium-ion batteries. The model shows the amount of reversibly plated lithium dependent on the charging current on the surface of the graphite anode. In the subsequent discharge, a characteristic voltage plateau due to lithium stripping is simulated. The shape of the voltage plateau corresponds to the amount of previously plated lithium. The model correlates with experimental data of a commercial 18650-type NMC/C cell. The simulated amount of plated lithium is in the same range as in a previous neutron diffraction study with the same cell type. To induce lithium plating, the cells are charged with various C-rates at an ambient temperature of 0 °C. The measured voltage plateau caused by lithium stripping in the discharge is correctly described by simulation.

1. Introduction

Lithium-ion batteries are today's most important energy storage system for mobile applications due to their high specific energy and power density [1]. Nevertheless, lithium-ion batteries degrade during their lifetime by several aging mechanisms [2,3]. One main aging mechanism is the deposition of metallic lithium on the surface of the graphite anode [4], which occurs under certain operational conditions such as low temperatures [5–9], high charging currents [10–12] and a high state-of-charge (SOC) [11,13] during charging. Hence, lithium plating should be avoided by maintaining the maximum charging current, the minimum operating temperature and the upper cut-off voltage. However, especially for battery electric vehicles, fast charging is essential to compensate for the limited driving range.

The deposition of lithium is initially reversible, but part of the deposited lithium is irreversibly lost due to the reaction with the electrolyte or due to a loss of electrical contact during the dissolution, which both result in capacity loss. Lithium plating can also become a safety risk because of the growth of dendrites, which can possibly

penetrate the separator and short-circuit the electrodes, and because of exothermic reactions of lithium metal with the electrolyte [7]. Moreover, lithium plating can also occur after prolonged cycling due to pore clogging in the porous electrode [14].

Physicochemical models can be helpful to predict the onset of lithium deposition and the possible amount of deposited metallic lithium. It is also important to describe the altered voltage behavior due to the lithium dissolution, the so-called lithium stripping, during a subsequent discharge or rest period.

There are some models for lithium plating, but only a few models the backward reaction of lithium stripping. Arora et al. [15] firstly described the conditions for lithium deposition during overcharge. They extended Doyle's well-known model [16–19] with a side reaction described by a Butler-Volmer equation on the negative electrode and investigated lithium deposition under various operating conditions, with various cell designs and charging protocols. Perkins et al. [20] compared Arora's full-order model [15] with their own reduced-order model to develop a controls-oriented comprehensive cell degradation model. Hein and Latz [21] showed by their simulation on

* Corresponding author.

E-mail address: c.von-lueders@tum.de (C. von Lüders).

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.084>

Received 20 October 2018; Received in revised form 3 December 2018; Accepted 29 December 2018

0378-7753/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

microstructure scale that the voltage plateau during the stripping process not only depends on the amount of deposited lithium but also on the distribution in the electrode. Ge et al. [22] extended Arora's model [15] with temperature dependency according to the Arrhenius law for low temperature studies. Additionally, they compared their simulations with experimental data measured by nuclear magnetic resonance. Yang et al. [14] developed a lithium plating induced aging model, which predicts the transition from linear to nonlinear aging after prolonged cycling. Yang et al. [23] further used a concentration-dependent Butler-Volmer equation for their mathematical model for lithium plating and stripping. Ren et al. [24] added a second side reaction for the stripping process to Arora's model [15], which can roughly describe the voltage behavior during a rest period.

This work will extend the well-known model by Doyle, Fuller and Newman [16–18] with one side reaction for the modeling of lithium deposition according to Arora et al. [15] during charging. The backward side reaction describes the lithium stripping process taking into account the plated charge quantity. With this approach, the characteristic voltage plateau of lithium stripping is described during a subsequent discharge after lithium plating in a previous charge. All simulations are validated by experimental data of a commercial 18650-type NMC/C cell.

2. Model description

In this work, a physicochemical model is developed to analyze the behavior of lithium plating and lithium stripping based on the modeling approach of Doyle, Fuller and Newman [16–19], which rests on the concentrated solution and the porous electrode theory. The developed model is a one-dimensional representation of the cell, which is coupled to a second dimension representing the spherical active material particles, which is also known as a pseudo-two-dimensional (p2D) model.

2.1. Implementation of lithium plating and lithium stripping

Lithium plating and stripping are side reactions occurring on the surface of the negative electrode. The reactions of plating and stripping can be written in the following way:



The forward reaction describes lithium plating and the backward reaction lithium stripping. The total local current density i_{tot} must be the sum of the current density of the main reaction $i_{main,neg}$, which is the intercalation respectively deintercalation, and the current densities of the side reactions lithium plating i_{lpl} and lithium stripping i_{lst} :

$$i_{tot} = i_{main,neg} + i_{lpl} + i_{lst} \quad (2)$$

The intercalation/deintercalation reaction is described by a Butler-Volmer equation where the driving force is the overpotential η_{main} , which is defined by the difference between the potentials of the solid and the liquid phase $\phi_s - \phi_l$ and the thermodynamic equilibrium potential ϕ^0 :

$$\eta_{main} = \phi_s - \phi_l - \phi^0 \quad (3)$$

The charge-transfer current density i_{main} is calculated by

$$i_{main} = i_{0,main} \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{main}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta_{main}\right) \right) \quad (4)$$

with the exchange current density for the intercalation/deintercalation reaction:

$$i_{0,main} = F k_c^{\alpha_a} k_a^{\alpha_c} (c_{s,max} - c_{s,surf})^{\alpha_a} c_{s,surf}^{\alpha_c} \left(\frac{c_l}{c_{l,ref}} \right)^{\alpha_a} \quad (5)$$

The maximum possible concentration of intercalated lithium ions in the active material is given by $c_{s,max}$ and the lithium-ion concentration

in the electrolyte by c_l . Furthermore, k describes reaction rates and α expresses the charge-transfer coefficients. Subscripts a and c signify the anodic and cathodic direction, respectively. Moreover, the exchange current density is dependent on the surface concentration $c_{s,surf}$.

The side reaction for lithium plating is described by a Butler-Volmer equation as reported by Arora et al. [15]:

$$i_{lpl} = i_{0,lpl} \left(\exp\left(\frac{\alpha_{a,lpl} F}{RT} \eta_{lpl}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{c,lpl} F}{RT} \eta_{lpl}\right) \right), \quad \eta_{lpl} \leq 0 \text{ V} \quad (6)$$

The exchange current density for the lithium plating reaction was derived by Ge et al. [22]:

$$i_{0,lpl} = F k_{lpl} c_l^{\alpha_{a,lpl}} \quad (7)$$

The overpotential of both side reactions can be written as

$$\eta_{lpl} = \eta_{lst} = \phi_s - \phi_l - \phi_{Li^0/Li^+}^0 \quad (8)$$

with the subscripts lpl and lst which consider lithium plating and lithium stripping side reactions. The equilibrium potential of both side reactions is regarded as 0 V versus Li^0/Li^+ . The condition for lithium plating is $\eta_{lpl} \leq 0$ V, whereas the condition for lithium stripping is $\eta_{lpl} > 0$ V.

The side reaction in relation to lithium stripping can also be described by a Butler-Volmer equation with the same exchange current density but an additional correction term, in which q_{lpl} and q_{lst} is the amount of reversibly plated and stripped lithium, respectively. The correction term allows the stripping reaction to be stopped, when the reversibly amount of plated lithium has been consumed. Both Butler-Volmer equations enable that the current is zero when the overpotential is zero:

$$i_{lst} = i_{0,lpl} \left(\exp\left(\frac{\alpha_{a,lpl} F}{RT} \eta_{lpl}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{c,lpl} F}{RT} \eta_{lpl}\right) \right) \frac{q_{lpl} - q_{lst}}{q_{lpl,max}}, \quad \eta_{lpl} > 0 \text{ V} \quad (9)$$

A brief overview of all used physicochemical parameters is given in Table 1. The equations of the equilibrium potentials for both electrodes as well as the electrolyte transport equations can be found in the appendix (A.1–A.5).

In this work, we assume that the lithium deposition reaction is fully reversible. That means the whole part of the deposited lithium is dissolved during the subsequent stripping process. This can be considered as valid for a few cycles since Howlett et al. [25] showed cycling efficiency of greater than 99 % for lithium metal electrodes. In a future work, we will extend the model to form irreversible products to get an irreversible loss of lithium inventory during extended cycling.

The ratio between the intercalation and the plating current while charging as well as between the deintercalation current and the stripping current while discharging depends on the temperature. Therefore, the physicochemical model is coupled with a thermal model.

2.2. Thermal model

The physicochemical model is coupled with a 0D thermal model, in which the heat is evenly distributed in the cell. The heat transfer is considered by convection

$$\dot{Q}_{conv} = h A_{cell} (T_{block} - T) \quad (10)$$

with the heat transfer coefficient h , the cell surface A_{cell} , the cell temperature T_{block} and the ambient temperature T . The radiation

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon_{th} \sigma_B A_{cell} (T_{block}^4 - T^4) \quad (11)$$

in which ε_{th} is the emissivity and σ_B the Stefan-Boltzmann constant. Furthermore, the thermal mass of the cell is considered

$$\dot{Q}_{th} = m c_p \frac{\partial T_{block}}{\partial t} \quad (12)$$

Table 1
Physicochemical model parameters for a commercial 18650-type NMC/C cell.

| Parameter | Anode | Separator | Cathode |
|---|--|---------------------------------------|---|
| Thickness l | 79 μm^a | 25 μm^a | 67 μm^a |
| Particle radius r_p | 10.5 μm^a | | 4.6 μm^a |
| Solid phase fraction ε_s | 0.56 ^b | | 0.56 ^b |
| Liquid phase fraction ε_l | 0.3 ^b | 0.45 ^b | 0.3 ^b |
| Specific surface a^V | $3\varepsilon_s/r_p$ | | $3\varepsilon_s/r_p$ |
| Equilibrium potential ϕ^0 | see Equation (A.1) [26] | | see Equation (A.2) [27] |
| Maximum Li^+ concentration $c_{s,max}$ | 31370 mol m^{-3} [28] | | 51385 mol m^{-3} [28] |
| Initial state of charge $\frac{c_{s,0}}{c_{s,max}}$ (25 °C 0 °C) | 0.9 0.78 ^b | | 0.394 0.4 ^b |
| Activation energy of the diffusion $E_{a,D}$ | $1.5 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ [29] | | $1.5 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ [29] |
| Activation energy of the reaction $E_{a,k}$ | $3.5 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ [29] | | $3.5 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ [29] |
| Reaction rate constant k | $1 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ [30] | | $1 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ [30] |
| Anodic charge-transfer coefficient α_a | 0.5 ^c | | 0.5 ^c |
| Cathodic charge-transfer coefficient α_c | 0.5 ^c | | 0.5 ^c |
| Solid diffusivity D_s | $1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [30] | | $1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [6] |
| Electronic conductivity σ | 100 S m^{-1} [31] | | 3.8 S m^{-1} [31] |
| MacMullin number N_M | 12 ^c | 12 ^c | 12 [32] |
| Initial electrolyte concentration c_l | | 1000 mol m^{-3} ^c | |
| Electrolyte diffusivity D_l | | see Equation (A.3) [33] | |
| Electrolyte ionic conductivity κ | | see Equation (A.4) [33] | |
| Activity dependency $\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l}$ | | see Equation (A.5) [33] | |
| Transport number t_+ | | 0.38 [34] | |
| Reaction rate constant lithium plating k_{lpl} | $2.5 \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ ^b | | |
| Anodic charge-transfer coefficient lithium plating $\alpha_{a,lpl}$ | 0.5 ^c | | |
| Cathodic charge-transfer coefficient lithium plating $\alpha_{c,lpl}$ | 0.5 ^c | | |

^a Measured.

^b Fitted to measurements.

^c Assumed.

with its specific heat capacity c_p and mass m .

The heat balancing equation results in

$$\dot{q}V_{\text{cell}} = mc_p \frac{\partial T_{\text{block}}}{\partial t} + hA_{\text{cell}}(T_{\text{block}} - T) + \varepsilon_{\text{th}} \sigma_B A_{\text{cell}}(T_{\text{block}}^4 - T^4) \quad (13)$$

in which V_{cell} is the volume of the cell.

The heat generation \dot{q} is comprised of several components: the ohmic power losses of the liquid and solid phase, the irreversible heat produced by the charge-transfer and the reversible heat.

$$\begin{aligned} \dot{q} = & \dot{q}_{\text{ohm},l} + \dot{q}_{\text{ohm},s} + \dot{q}_{\text{irrev},\text{main}} + \dot{q}_{\text{irrev},\text{lpl}} + \dot{q}_{\text{irrev},\text{lst}} + \dot{q}_{\text{rev},\text{main}} + \dot{q}_{\text{rev},\text{lpl}} \\ & + \dot{q}_{\text{rev},\text{lst}} \end{aligned} \quad (14)$$

Since the reversible heat has only a significant influence at lower currents [35], no temperature-dependent equilibrium potentials are regarded in this work. Thus, Eq. (14) can be written as

$$\begin{aligned} \dot{q} = & i_l \nabla \phi_l + i_{s,\text{neg}} \nabla \phi_s + i_{s,\text{pos}} \nabla \phi_s + a_{\text{neg}}^V i_{\text{main},\text{neg}} \eta_{\text{main},\text{neg}} + a_{\text{pos}}^V i_{\text{pos}} \eta_{\text{pos}} \\ & + a_{\text{neg}}^V i_{\text{lpl}} \eta_{\text{lpl}} + a_{\text{neg}}^V i_{\text{lst}} \eta_{\text{lst}} \end{aligned} \quad (15)$$

dependent on the current densities of the solid and liquid phases i_s and i_l , the potentials ϕ_s and ϕ_l , as well as on the specific surface a^V , the local current densities and the overpotentials of the reactions. The parameters for the thermal model are summarized in Table 2.

Table 2
Thermal model parameters.

| Parameter | |
|--------------------------------------|---|
| Specific heat capacity c_p | 1000 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ [28] |
| Emissivity ε_{th} | 0.8 [36] |
| Heat transfer coefficient h | 25 $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ^a |

^a Assumed

3. Experimental

The measurements were performed with a commercial 18650-type cylindrical cell with a layered metal oxide as cathode ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) and graphite as anode. The nominal capacity is rated as 1.95 Ah during a 0.2C discharge at 25 °C. All C-rates in this paper are given relative to this nominal capacity. The measurements were performed on a Cell Test System (BaSyTec, Germany) and were carried out in a VT4021 climate chamber (Vötsch, Germany).

For the validation of the model, the cells were charged with a constant current (CC) of 0.2C from 3.0 V to the cut-off voltage of 4.2 V, followed by a constant voltage (CV) phase at 4.2 V until the charge current dropped below 0.05C. Afterwards, the cells were discharged with various C-rates (0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C) to 3.0 V. The validation measurements were performed at an ambient temperature of 25 °C and 0 °C.

To induce lithium plating, the cells were charged with various C-rates (0.2C, 0.5C, 0.7C, 1C) to the cut-off voltage of 4.2 V at an ambient temperature of 0 °C, followed by a CV phase at 4.2 V until the charge current dropped below 0.05C. For the investigation of the voltage plateau caused by lithium stripping, the cells were subsequently discharged at a C-rate of 0.2C to the cut-off voltage of 3.0 V. For every condition, three cells were measured.

4. Results and discussion

4.1. Model validation

Fig. 1 shows the validation of the physicochemical and thermal model. The simulated cell voltage and surface temperature are compared with experimental results for discharge with 0.1C, 0.2C, 0.5C and 1C. As in all validation experiments, the charging current was only 0.2C, no lithium plating was expected. The simulations and experiments are performed at ambient temperatures of 25 °C as shown in Fig. 1a) and b) and at 0 °C in Fig. 1c) and d). The simulated and

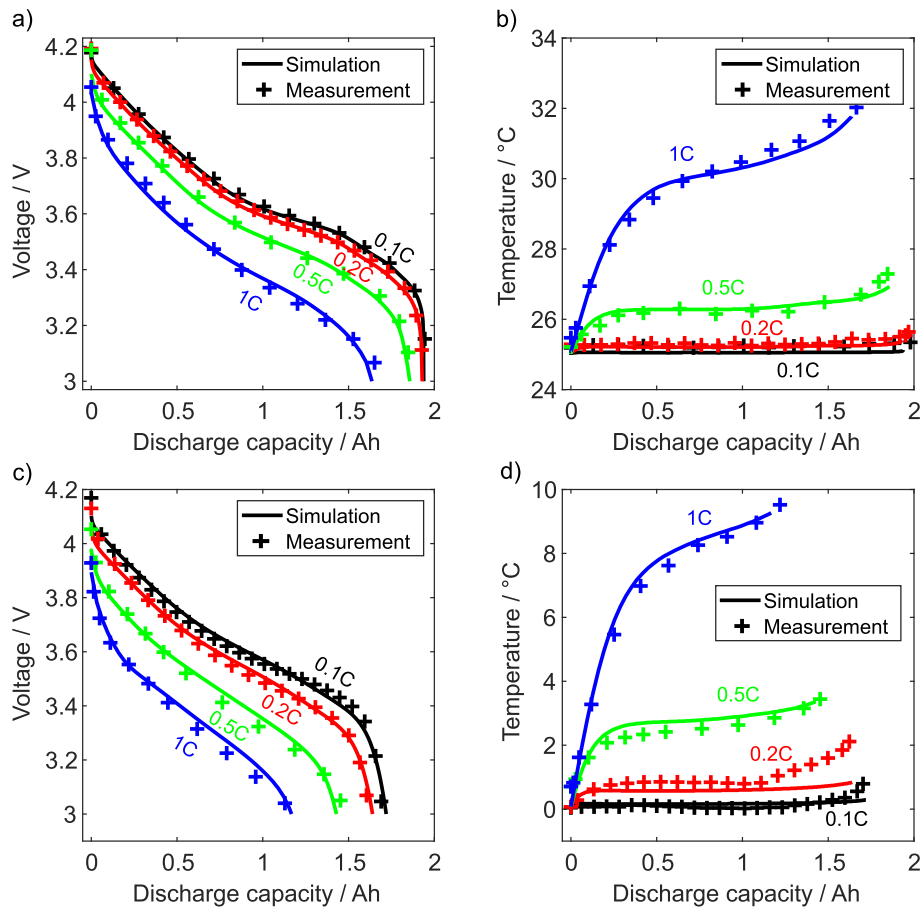


Fig. 1. Comparison of the simulation results (solid lines) with the experimental data (symbols) at different discharge rates. (a) Cell voltage and (b) surface temperature at an ambient temperature of 25 °C, (c) cell voltage and (d) surface temperature at an ambient temperature of 0 °C vs. discharge capacity.

experimental data are presented vs. discharge capacity for a better scaling in contrast to time representation. According to Fig. 1, the simulated cell voltage corresponds to the experimental data very well for all C-rates. The simulated temperature is in good agreement with the experimental data except for some small deviations at 0 °C.

4.2. Lithium plating

With a charging rate of 0.2C, the anode potential never drops below 0 V neither at the separator electrode interface nor at the current collector electrode interface at an ambient temperature of 0 °C (Fig. 2). Therefore, no lithium plating occurs at a charging rate of 0.2C. For the

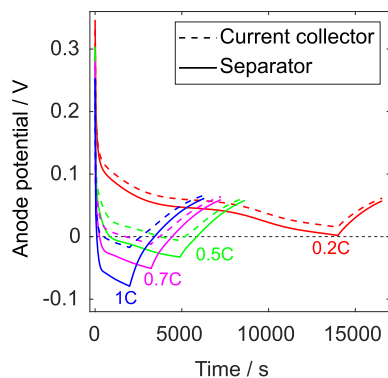


Fig. 2. Anode potential vs. Li^0/Li^+ over time at an ambient temperature of 0 °C at the electrode separator interface (solid lines) and at the electrode current collector interface (dashed lines).

other applied charging rates 0.5C, 0.7C and 1C, lithium plating starts at the electrode separator interface at 868 s, 259 s and 98 s, respectively, when the potential of the negative electrode falls below 0 V. The lowest anode potential always occurs at the anode/separator interface.

Later during charging, plating occurs in the whole electrode, as the propagation of the plating reaction proceeds from the separator electrode interface into the anode in the direction of the current collector of the anode. Lithium plating begins at the current collector electrode interface at 3749 s, 1743 s and 474 s for 0.5C, 0.7C and 1C, respectively.

In Fig. 3, the local volumetric current density of the three modeled reactions is depicted at the electrode separator interface. The 1C charging begins with regular intercalation until the anode potential drops below 0 V, at which lithium plating starts. Both reactions proceed simultaneously even though the intercalation current density has not reached its maximum yet. When switching to the CV phase at 1.064 Ah, the volumetric current density for lithium plating has its maximum and begins to reduce due to an increasing plating overpotential in consequence of a decreasing charging current. After the anode potential exceeds 0 V at 1.466 Ah, the volumetric current density of plating drops to zero and the dissolution of plated lithium – lithium stripping – starts.

The amount of deposited lithium can be predicted by simulation. Dependent on the charging current, the amount of plated lithium increases with higher charging currents, which can be seen in Fig. 4. The plated lithium is 0.141 Ah for a current of 0.5C, 0.230 Ah for 0.7C and 0.299 Ah for 1C. In relation to the nominal cell capacity of 1.95 Ah, the deposited lithium accounts for 7.2%–15.3%. These values are in the same range as the ones measured in a previous neutron diffraction study [12] with the same cell type under nearly the same conditions as the temperature was -2 °C. In that study, 5.5% of lithium plating for a current of 0.5C was measured and 9.0% for 1C. The quantity of lithium

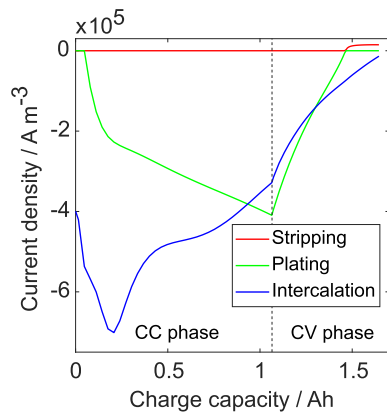


Fig. 3. Local volumetric current density of the intercalation (blue), plating (green) and stripping (red) reaction at the electrode separator interface vs. capacity during 1C CCCV charge. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

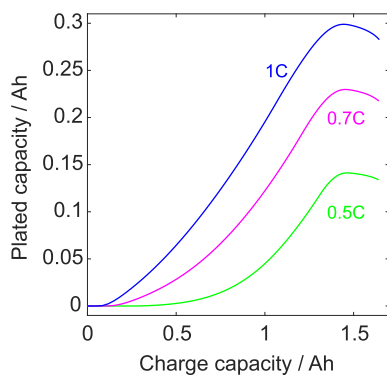


Fig. 4. Capacity of reversibly plated lithium vs. charge capacity for increasing charging currents.

plating is underestimated, as the calculations of the neutron diffraction experiment refer to the relaxation phase and do not consider the lithium stripping in the CV phase.

In this simulation, 8 mAh are already stripped in the CV phase at 0.5C, 13 mAh at 0.7C and 18 mAh at 1C.

4.3. Lithium stripping

The characteristic voltage plateau which correlates with the lithium stripping process is described in literature during discharge [8,9,37]

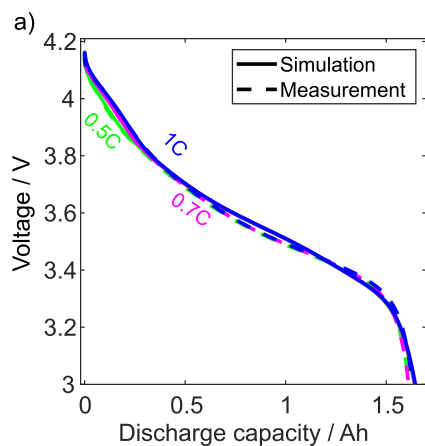


Fig. 5. (a) Cell voltage vs. discharge capacity after previous 0.5C, 0.7C and 1C charge, simulation (solid lines) and measurement (dashed lines). (b) Magnification of the voltage plateau during lithium stripping.

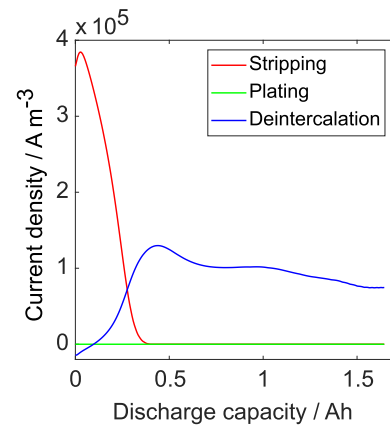


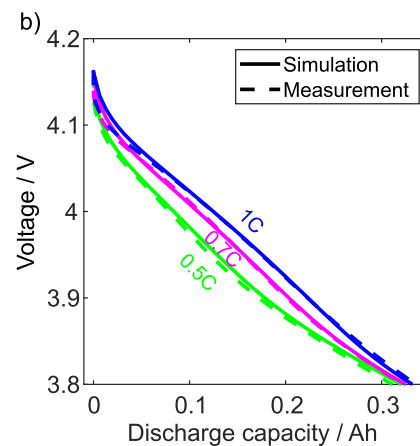
Fig. 6. Local volumetric current density of the deintercalation (blue), plating (green) and stripping (red) reaction at the electrode separator interface vs. discharge capacity after 1C charge. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

and relaxation [12,24,38]. In Fig. 5 a), the simulated voltage during discharging is compared with experimental data at an ambient temperature of 0 °C. The charging rates are set as mentioned before, but every discharge is carried out with a constant current of 0.2C.

With charging rates of 0.5C, 0.7C and 1C, lithium is deposited due to the negative anode potential (cf Fig. 2), and the voltage plateau is clearly visible during the subsequent discharges. The size of the plateau increases with increasing charging current which indicates that the plateau correlates with the amount of deposited lithium. The simulated voltage curves match with the experimental data for the voltage plateau and the position of the turning points very well, as can be seen in the magnification in Fig. 5 b). The deviation between simulation and measurement of the voltage plateau is less than 10 mV.

With the beginning of the discharge, the volumetric current density for lithium stripping increases immediately nearly to its maximum, which is approximately three times higher than the average deintercalation volumetric current density, which can be seen in Fig. 6. The high stripping current density at the beginning of the discharge results in a small deintercalation current during the discharge period. The lithium stripping volumetric current density reduces nearly constantly until all reversibly plated lithium is dissolved and the curve levels out at 0.4 Ah. Up to this state, the deintercalation current density increases strongly.

After charging with 0.2C, the stoichiometry x in Li_xC_6 decreases linearly when discharging with a constant current. The state of charge



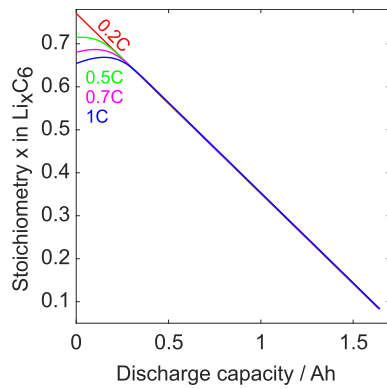


Fig. 7. Stoichiometry x in Li_xC_6 vs. discharge capacity.

of the graphite anode is lower for higher charging C-rates because of lithium plating and increased polarization. It can be seen in Fig. 7 that the highest C-rates show the lowest stoichiometries at the beginning of the discharge. The plated lithium dissolves in the discharge phase before deintercalation starts. This results in a slower decrease of the stoichiometry when lithium stripping takes place. For the high C-rates of 0.7C and 1C, the stoichiometry increases first by 0.9 % and 2.2 % until deintercalation of the anode starts. After all plated lithium is stripped, all curves collapse to one due to the same discharge rate.

This confirms earlier experimental studies by Zinth et al. [8] where they showed that the neutron diffraction signal corresponding to the state of charge of the graphite anode stays constant during a subsequent

Appendix A

Equilibrium potential of the negative electrode dependent on the degree of lithiation x by Safari et al. [26]:

$$\phi_{neg}^0 = 0.6379 + 0.5416 \cdot \exp(-305.5309x) + 0.044 \tanh\left(-\frac{x - 0.1958}{0.1088}\right) - 0.1978 \tanh\left(\frac{x - 1.0571}{0.0854}\right) - 0.6875 \tanh\left(\frac{x + 0.0117}{0.0529}\right) - 0.0175 \tanh\left(\frac{x - 0.5692}{0.0875}\right) \quad (\text{A.1})$$

Equilibrium potential of the positive electrode dependent on the degree of lithiation y by Stewart et al. [27]:

$$\phi_{pos}^0 = 6.0826 - 6.9922y + 7.1062y^2 - 0.54549 \cdot 10^{-4} \exp(124.23y - 114.2593) - 2.5947y^3 \quad (\text{A.2})$$

Electrolyte phase diffusion coefficient D_l by Lundgren et al. [33]:

$$D_l = 7.588 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{3536.9}{8.314} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T}\right)\right) c_l^2 - 3.036 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{3272}{8.314} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T}\right)\right) c_l + 3.654 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{8372.8}{8.314} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (\text{A.3})$$

Ionic conductivity κ_l by Lundgren et al. [33]:

$$\kappa_l = \frac{1.147}{10} \cdot \exp\left(\frac{520}{8.314} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T}\right)\right) c_l^3 - \frac{22.38}{10} \cdot \exp\left(\frac{1010}{8.314} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T}\right)\right) c_l^{1.5} + \frac{29.15}{10} \cdot \exp\left(\frac{1270}{8.314} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T}\right)\right) c_l \quad (\text{A.4})$$

Activity dependence $\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l}$ by Lundgren et al. [33]:

$$\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l} = \frac{0.2731c_l^2 + 0.6352c_l + 0.4577}{(0.1291c_l^3 - 0.3517c_l^2 + 0.4893c_l + 0.5713) - 1} \quad (\text{A.5})$$

References

- [1] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries, *J. Power Sources* 195 (2010) 2419–2430, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>.
- [2] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, Main aging mechanisms in Li ion batteries, *J. Power Sources* 146 (2005) 90–96, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.172>.
- [3] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 147 (2005) 269–281, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.006>.
- [4] T. Waldmann, B.-I. Hogg, M. Wohlfahrt-Mehrens, Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – a review, *J. Power Sources* 384 (2018) 107–124, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.063>.
- [5] J. Fan, S. Tan, Studies on charging lithium-ion cells at low temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1081, <https://doi.org/10.1149/1.2190029>.
- [6] M. Petzl, M. Kasper, M.A. Danzer, Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – a low-temperature aging study, *J. Power Sources* 275 (2015) 799–807, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.065>.
- [7] M. Fleischhammer, T. Waldmann, G. Bisle, B.-I. Hogg, M. Wohlfahrt-Mehrens, Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 274 (2015) 432–439, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.135>.
- [8] V. Zinth, C. von Lüders, M. Hofmann, J. Hattendorff, I. Buchberger, S. Erhard, J. Rebelo-Kornmeier, A. Jossen, R. Gilles, Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction, *J. Power Sources* 271 (2014) 152–159, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.168>.

discharge until all reversibly plated lithium is dissolved (cf cycle III in Fig. 10 in their study).

5. Summary and conclusion

We have developed a pseudo-two-dimensional model which considers the phenomenon of lithium plating as well as lithium stripping. The model has been validated by experimental data and shows a very high agreement at both ambient temperatures of 25 °C and 0 °C. Four charging rates have been observed with these results: 0.2C does not indicate any lithium plating in contrast to 0.5C, 0.7C and 1C, at which the amount of plating increases with the C-rate. The characteristic voltage plateau during discharge due to lithium stripping can be illustrated very distinctly by simulation and correlates very highly with the measured data. Furthermore, the voltage plateau clearly increases with the increasing amount of lithium plating rising up to the start of the CV phase, after which it then decreases. In addition, the simulated amounts of plated lithium also match to the measurement data of a neutron diffraction study [12].

This model extension provides a foundation for plating detection so that novel charging methods can be developed, which are fast and safe. The impact of lithium plating and lithium stripping on cell aging will further be investigated in a future study.

Acknowledgement

This work is financially supported by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) under grant number 03XP0081.

- [9] R.V. Bugga, M.C. Smart, 216th ECS Meeting, ECS, 2010, pp. 241–252.
- [10] J.C. Burns, D.A. Stevens, J.R. Dahn, In-Situ detection of lithium plating using high precision coulometry, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A959–A964, <https://doi.org/10.1149/2.0621506jes>.
- [11] T. Waldmann, M. Kasper, M. Wohlfahrt-Mehrens, Optimization of charging strategy by prevention of lithium deposition on anodes in high-energy lithium-ion batteries – electrochemical experiments, *Electrochim. Acta* 178 (2015) 525–532, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.056>.
- [12] C. von Lüders, V. Zinth, S.V. Erhard, P.J. Osswald, M. Hofmann, R. Gilles, A. Jossen, Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction, *J. Power Sources* 342 (2017) 17–23, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.032>.
- [13] T. Waldmann, B.-I. Hogg, M. Kasper, S. Grolleau, C.G. Couceiro, K. Trad, B.P. Matadi, M. Wohlfahrt-Mehrens, Interplay of operational parameters on lithium deposition in lithium-ion cells, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1232–A1238, <https://doi.org/10.1149/2.0591607jes>.
- [14] X.-G. Yang, Y. Leng, G. Zhang, S. Ge, C.-Y. Wang, Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: transition from linear to nonlinear aging, *J. Power Sources* 360 (2017) 28–40, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.110>.
- [15] P. Arora, M. Doyle, R.E. White, Mathematical modeling of the lithium deposition overcharge reaction in lithium-ion batteries using carbon-based negative electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3543, <https://doi.org/10.1149/1.1392512>.
- [16] M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman, Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1526, <https://doi.org/10.1149/1.2221597>.
- [17] C.M. Doyle, *Design and Simulation of Lithium Rechargeable Batteries*, Ph. D. Thesis (1995).
- [18] T.F. Fuller, Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1, <https://doi.org/10.1149/1.2054684>.
- [19] J.S. Newman, K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, third ed., Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2004.
- [20] R.D. Perkins, A.V. Randall, X. Zhang, G.L. Plett, Controls oriented reduced order modeling of lithium deposition on overcharge, *J. Power Sources* 209 (2012) 318–325, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.003>.
- [21] S. Hein, A. Latz, Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 201 (2016) 354–365, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.220>.
- [22] H. Ge, T. Aoki, N. Ikeda, S. Suga, T. Isobe, Z. Li, Y. Tabuchi, J. Zhang, Investigating lithium plating in lithium-ion batteries at low temperatures using electrochemical model with NMR assisted parameterization, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1050–A1060, <https://doi.org/10.1149/2.0461706jes>.
- [23] X.-G. Yang, S. Ge, T. Liu, Y. Leng, C.-Y. Wang, A look into the voltage plateau signal for detection and quantification of lithium plating in lithium-ion cells, *J. Power Sources* 395 (2018) 251–261, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.073>.
- [24] D. Ren, K. Smith, D. Guo, X. Han, X. Feng, L. Lu, M. Ouyang, J. Li, Investigation of lithium plating-stripping process in Li-ion batteries at low temperature using an electrochemical model, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A2167–A2178, <https://doi.org/10.1149/2.0661810jes>.
- [25] P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, A.F. Hollenkamp, High lithium metal cycling efficiency in a room-temperature ionic liquid, *Electrochem. Solid State Lett.* 7 (2004) A97, <https://doi.org/10.1149/1.1664051>.
- [26] M. Safari, C. Delacourt, Modeling of a commercial graphite/LiFePO₄ cell, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A562, <https://doi.org/10.1149/1.3567007>.
- [27] S.G. Stewart, V. Srinivasan, J. Newman, Modeling the performance of lithium-ion batteries and capacitors during hybrid-electric-vehicle operation, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A664, <https://doi.org/10.1149/1.2953524>.
- [28] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier, W.G. Bessler, Low-temperature charging of lithium-ion cells part I, *J. Power Sources* 252 (2014) 305–316, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.022>.
- [29] Y. Ye, Y. Shi, N. Cai, J. Lee, X. He, Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery, *J. Power Sources* 199 (2012) 227–238, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.027>.
- [30] R. Chandrasekaran, Quantification of contributions to the cell overpotential during galvanostatic discharge of a lithium-ion cell, *J. Power Sources* 262 (2014) 501–513, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.124>.
- [31] M. Doyle, Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium ion cells, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1890, <https://doi.org/10.1149/1.1836921>.
- [32] J. Landesfeind, A. Ehrl, M. Graf, W.A. Wall, H.A. Gasteiger, Direct electrochemical determination of thermodynamic factors in aprotic binary electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1254–A1264, <https://doi.org/10.1149/2.0651607jes>.
- [33] H. Lundgren, M. Behm, G. Lindbergh, Electrochemical characterization and temperature dependency of mass-transport properties of LiPF₆ in EC:DEC, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A413–A420, <https://doi.org/10.1149/2.0641503jes>.
- [34] L.O. Valøen, J.N. Reimers, Transport properties of LiPF₆[sub 6]-based Li-ion battery electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A882, <https://doi.org/10.1149/1.1872737>.
- [35] V.V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R.E. Williford, J.-G. Zhang, J. Liu, Z. Yang, Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management, *J. Power Sources* 195 (2010) 3720–3729, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.103>.
- [36] C. Kupper, W.G. Bessler, Multi-scale thermo-electrochemical modeling of performance and aging of a LiFePO₄/graphite lithium-ion cell, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A304–A320, <https://doi.org/10.1149/2.0761702jes>.
- [37] M. Petzl, M.A. Danzer, Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 254 (2014) 80–87, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.060>.
- [38] S. Schindler, M. Bauer, M. Petzl, M.A. Danzer, Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphite anodes in commercial lithium-ion cells, *J. Power Sources* 304 (2016) 170–180, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.044>.

Symbols

- A_{cell} : cell surface area in m^2
 a^V : specific surface in m^{-1}
 c : lithium-ion concentration in $mol\ m^{-3}$
 c_p : specific heat capacity in $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
 F : Faraday constant, $96485\ C\ mol^{-1}$
 h : heat transfer coefficient in $W\ m^{-2}\ K^{-1}$
 i : local current density in $A\ m^{-2}$
 i_0 : exchange current density in $A\ m^{-2}$
 k : reaction rate constant in $m\ s^{-1}$
 m : mass in kg
 q : local amount of reversible lithium in $C\ mol^{-3}$
 \dot{q} : heat generation in $W\ m^{-3}$
 \dot{Q} : heat transfer in W
 R : universal gas constant, $8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
 T : absolute temperature in K
 T_{block} : resulting cell temperature in K
 V_{cell} : cell volume in m^3
 α : charge-transfer coefficient
 ϵ_{th} : emissivity
 η : overpotential in V
 σ_B : Stefan-Boltzmann constant, $5.67 \cdot 10^{-8}\ W\ m^{-2}\ K^{-4}$
 ϕ : electric potential in V
 ϕ^0 : thermodynamic equilibrium potential in V

Subscripts

- a : anodic
 c : cathodic
 $conv$: convection
 $irrev$: irreversible
 l : liquid phase
 Li : lithium
 lpl : lithium plating
 lst : lithium stripping
 $main$: main reaction
 neg : negative electrode
 pos : positive electrode
 rad : radiation
 rev : reversible
 s : solid phase
 $surf$: surface
 th : thermal
 tot : total

5.2 Vermeidung von Lithium-Plating durch ein gesteuertes Ladeverfahren unter Berücksichtigung des Anodenpotentials

Im vorangegangenen Kapitel 5.1 wurde ein Modell entwickelt, das Lithium-Plating und Lithium-Stripping beschreiben kann. Da dieses Modell allerdings keine Auswirkungen auf die negativen Effekte von Lithium-Plating bezogen auf die Alterung und auch Sicherheit der Zelle hat, wird ein gesteuertes Ladeverfahren unter Berücksichtigung des Anodenpotentials angewendet, das das Auftreten von Lithium-Plating über eine Reduktion des Ladestroms vermeiden soll, wobei die Ladedauer möglichst kurz sein soll.

Remmlinger et al. [126] schlagen ein dreistufiges Ladeverfahren vor, bei dem im Vergleich zum Standardladeverfahren zwischen der Konstantstrom- und Konstantspannungsphase eine Konstantpotentialphase (*engl.* constant potential, CP) eingeführt wird. Die Konstantpotentialphase beginnt, wenn in der Konstantstromphase das Anodenpotential einen Grenzwert erreicht. Dabei wird der Ladestrom kontinuierlich reduziert, sodass das Anodenpotential auf einem konstanten Wert oberhalb von 0 V gegenüber Li^0/Li^+ gehalten wird. Bei Erreichen der Ladeschlussspannung wird wie beim Standardladeverfahren eine Konstantspannung angelegt, bis der Abbruchstrom unterschritten wird. Daher wird das Ladeverfahren von Remmlinger et al. CCCPCV-Ladeverfahren genannt.

Da die Messung und Regelung des Potentials der negativen Elektrode in kommerziellen Zellen experimentell nicht ohne Weiteres (siehe Kapitel 2.4.4.1) realisierbar sind, wird das CCCPCV-Ladeverfahren hier simulativ untersucht. Es wird in diesem Unterkapitel mit dem CCCV-Ladeverfahren in einer Simulationsstudie für Umgebungstemperaturen von 0 °C bis 25 °C verglichen, wobei das Modell für den Zelltyp IHR18650A aus Unterkapitel 5.1 mit dem entsprechenden Parametersatz verwendet wird. Für das CCCV-Ladeverfahren wird jeweils die höchste Laderate herangezogen, bei der das Anodenpotential zu keinem Zeitpunkt 0 V gegenüber Li^0/Li^+ annimmt. Das Anodenpotential wird an der Grenze zwischen Anode und Separator bestimmt, da das Potential an dieser Stelle im Ladefall am negativsten ist. Remmlinger et al. [126] legen aus Sicherheitsgründen für das CCCPCV-Verfahren die untere Grenze mit 10 mV gegenüber Li^0/Li^+ fest, die für diese Arbeit übernommen wird.

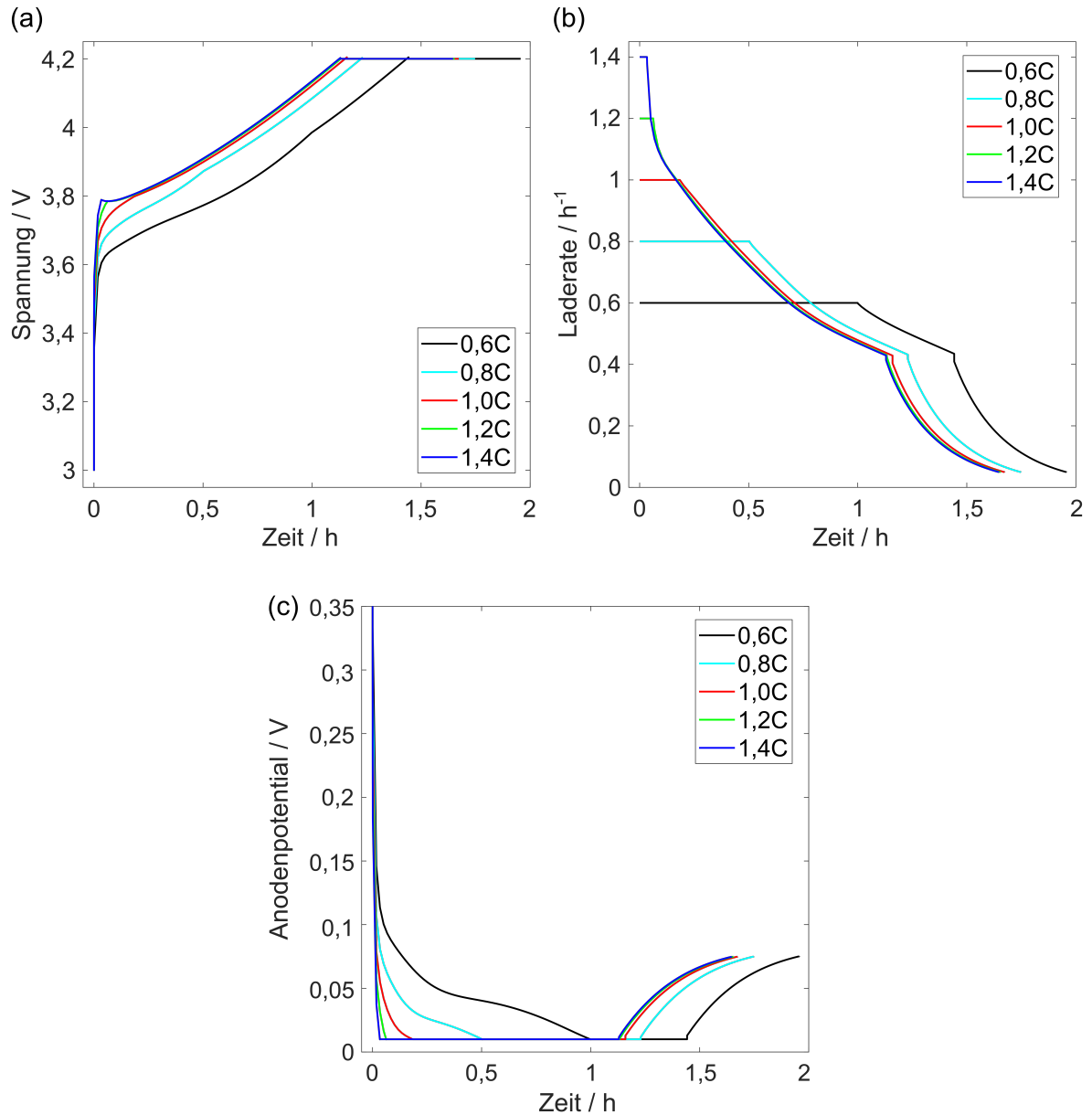


Abbildung 5.2: Simulierte (a) Spannung, (b) Laderate und (c) Anodenpotential mit dem CCCPCV-Ladeverfahren bei 25 °C für Anfangskonstantströme von 0,6C bis 1,4C.

Abbildung 5.2 zeigt (a) die Zellspannung, (b) die Laderate und (c) das Anodenpotential, simuliert mit dem CCCPCV-Ladeverfahren exemplarisch für eine Umgebungstemperatur von 25 °C. Die Laderate der Konstantstromphase variiert von 0,6C bis 1,4C. Die Simulationen starten einheitlich bei einem SOC von 0 % und enden bei einem Abbruchstrom von 0,05C. Anhand des Stromverlaufs in Abbildung 5.2 b wird deutlich, dass beim CCCPCV-Verfahren der Ladestrom sinnvoll begrenzt werden sollte. Durch hohe Ladeströme in der CC-Phase sinkt das Anodenpotential innerhalb kürzester Zeit auf den Grenzwert von 10 mV, sodass die Ladedauer nur noch wenig verkürzt wird. Um den maximalen Konstantstrom beim CCCPCV-Verfahren zu ermitteln, wird der Strom ausgehend vom maximalen

Konstantstrom beim CCCV-Verfahren in 0,1C-Schritten solange erhöht, bis die Ladedauer nicht mehr um mindestens zwei Minuten verkürzt wird.

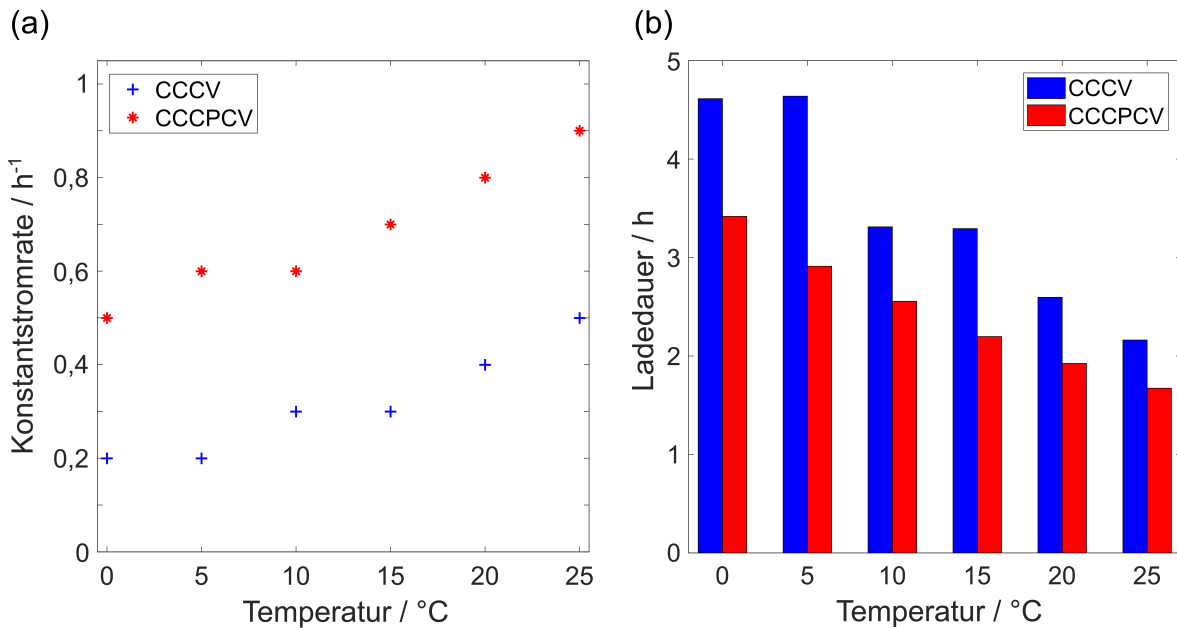


Abbildung 5.3: Simulation der (a) maximalen Konstantstromraten und (b) Ladedauer mit dem (blau) CCCV- und (rot) CCCPCV-Ladeverfahren für Umgebungstemperaturen von 0 °C bis 25 °C.

Die maximale Laderate mit dem CCCV-Ladeverfahren bewegt sich zwischen 0,2C und 0,5C für Temperaturen von 0 °C bis 25 °C (siehe Abbildung 5.3 a), ohne dass an der Anode-Separator-Grenzfläche 0 V vs. Li^0/Li^+ gemessen wird. Damit bleibt die simulierte maximale Laderate deutlich hinter der im Datenblatt angegebenen Laderate von ~1C zurück. Diese Beobachtungen decken sich mit Untersuchungen an demselben Zelltyp von Schuster et al. [76], die ein besonders hohes Alterungsverhalten bei einer Laderate von 1C experimentell zeigten und dies auf Lithium-Plating zurückführten.

Mit dem CCCPCV-Verfahren kann die Konstantstromrate im Vergleich zum CCCV-Verfahren für fast alle Umgebungstemperaturen ungefähr verdoppelt werden (siehe Abbildung 5.3 a). Dadurch kann die Ladedauer für alle Umgebungstemperaturen deutlich gesenkt werden (siehe Abbildung 5.3 b). Bei einer Temperatur von 0 °C wird die Ladedauer um 26 %, bzw. bei 25 °C immerhin noch um 21 % reduziert, ohne dass in der Simulation Lithium-Plating auftritt.

Zur abschließenden Bewertung dieser Methode sollten ihre Grenzen kritisch diskutiert werden. In dem verwendeten Modell wird keine Alterung der Lithium-Ionen-Zellen berücksichtigt. Da im Betrieb die nutzbare Kapazität sinkt und die Impedanz ansteigt, wäre ebenfalls eine Anpassung der maximalen Laderate und eine Berücksichtigung des Impedanzanstiegs sinnvoll. Zusätzlich leisten Inhomogenitäten und die Positionierung der Tabs an den Ableitern in großflächigen Zellen einen Beitrag, dass das Potential der negativen Elektrode überschätzt wird, was Sturm et al. [127] zeigten.

Schließlich stellt sich die Laderegelung in vielzelligen Batteriesystemen mit dieser Modellkomplexität als Herausforderung dar. Aufgrund der inhomogenen Temperatur- und Stromverteilung müsste jede Zelle in einem System simuliert werden, was aufgrund der unzureichenden Rechenleistung nach aktuellem Stand nicht möglich wäre. Modellreduktionen, wie Sturm et al. [128] sie vorstellten, könnten eine Applikation auf einem Mikrocontroller ermöglichen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das abschließende Kapitel fasst die relevanten Aspekte der Arbeit zusammen, die sich auf die Problemstellung, die für eine Problemlösung entwickelten Methoden sowie die ermittelten Untersuchungsergebnisse und ihre kritische Bewertung konzentrieren. Ein kurzer Ausblick auf die zukünftige Perspektive der Ladestrategien vervollständigt diese Arbeit.

6.1 Zusammenfassung

Ausgangspunkt der Arbeit ist die Fragestellung, wie schädigendes Lithium-Plating beim Schnellladen von Lithium-Ionen-Zellen vermieden werden kann.

Dafür ist ein Einblick in das Innere einer Lithium-Ionen-Zelle nötig, um die elektrochemischen Abläufe an den Elektroden zu erfassen. Für eine Analyse werden elektrochemische Messungen mit der Neutronendiffraktometrie kombiniert. Mit diesen Methoden kann Lithium-Plating und Lithium-Stripping nachgewiesen werden, sodass mit diesen Ergebnissen ein physikochemisches Modell entworfen wird, mit dem eine Vorhersage und Vermeidung von Lithium-Plating und Lithium-Stripping möglich ist.

Die exemplarisch angeführten bedeutenderen Ergebnisse aus der Studie in Kapitel 4.1 im Zusammenhang mit der Neutronendiffraktometrie zeigen, dass das charakteristische Plateau in der Zellspannung während der Entladung durch die Oxidation von abgeschiedenem Lithium, dem Lithium-Stripping, entsteht. Zusätzlich kann über den Spannungsverlauf die Menge an abgeschiedenem Lithium bestimmt werden.

In der Studie zur Graphitrelaxation in Kapitel 4.2 wird die Koexistenz mehrerer $\text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ -Phasen mit unterschiedlichen Lithiumanteilen während der Entladung nachgewiesen. Dies kann durch die Bildung von Inhomogenitäten oder eines Lithiumgradienten in der Graphitanode erklärt werden.

In einer weiteren Studie in Kapitel 4.3 wird mit Hilfe der Neutronendiffraktometrie belegt, dass die aufgrund von Lithium-Plating veränderte Relaxation der Zellspannung während einer Ruhephase direkt mit der Phasenumwandlung von LiC_{12} zu LiC_6 korreliert. Die Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, dass die Rate der chemischen Interkalation von abgeschiedenem Lithium konstant zu sein scheint, unabhängig von der abgeschiedenen Lithiummenge.

Mit der physikochemischen Modellierung von Lithium-Plating und Lithium-Stripping wird in Kapitel 5.1 gezeigt, dass die Ausprägung des Spannungsplateaus von der zuvor abgeschiedenen Ladungsmenge abhängt. Außerdem wird belegt, dass die simulierte Ladungsmenge des reversibel abgeschiedenen Lithiums in derselben Größenordnung liegt wie die gemessene Lithiummenge, die sich auch aus der Untersuchung mit der Neutronendiffraktometrie ergibt.

Des Weiteren wird in Kapitel 5.2 ein in der Fachliteratur vorgeschlagenes Schnellladeverfahren zur Vermeidung von Lithium-Plating simulativ umgesetzt. Es ermöglicht, Lithium-Plating aktiv durch die Steuerung des Anodenpotentials zu vermeiden, wobei gleichzeitig die Ladedauer durch einen höheren Konstantstrom zu Beginn des Ladevorgangs reduziert wird. Dieses Verfahren und seine Funktionsweise werden abschließend erläutert.

In der kritischen Auseinandersetzung und Bewertung der angewendeten Methoden bzw. des Modells kann man schlussfolgern, dass sie sich bewährt haben und es möglich machen, Lithium-Plating und Lithium-Stripping in Lithium-Ionen-Zellen nachzuweisen bzw. vorherzusagen.

Allerdings muss in Betracht gezogen werden, dass die gesamten Untersuchungen an nur einem ausgewählten Zelltyp vorgenommen werden und die gewonnenen Ergebnisse sich allein darauf beziehen. Untersuchungen an anderen Zelltypen sind in weiteren Arbeiten vorzunehmen.

Ein zusätzlicher Diskussionspunkt ergibt sich durch den Einsatz der Neutronendiffraktometrie. Diese in den Studien angewendete Methode erweist sich zum Nachweis für Lithium-Plating und Lithium-Stripping zwar als effektiv, ist allerdings in ihrer Anwendung durch die Arbeit an einer Forschungs-Neutronenquelle sehr aufwendig und für den Einsatz in der Industrie nur bedingt geeignet.

Auf die grundlegende Forschungsfrage, wie beim Schnellladen von batterieelektrischen Fahrzeugen schädigendes Lithium-Plating vermieden werden kann, konnten in dieser Arbeit für einen bestimmten Zelltyp durch die entwickelten Methoden und Modelle Wege und Antworten angeboten werden.

6.2 Ausblick

Es ist generell zutreffend, dass das aktuell verwendete Standardladeverfahren für Lithium-Ionen-Zellen im Hinblick auf die Reduzierung der Ladedauer nicht voll ausgereift erscheint und optimiert werden kann. Unter diesem Aspekt ist weitere Forschungsarbeit erforderlich.

So sollten zum Beispiel die experimentellen und simulativen Untersuchungen, die in dieser Arbeit an nur einem bestimmten Zelltyp ausgeführt werden, auch auf andere Zelltypen und Zellchemien ausgedehnt werden.

Außerdem muss die Rechenzeit des physikochemischen Modells reduziert werden, damit es in ein Batteriemanagementsystem implementiert werden kann, um den Ladestrom in Echtzeit zu regeln. Für eine Anwendung in einem Batteriesystem besteht die Anforderung, die limitierende Zelle zu identifizieren, an der die niedrigste Umgebungstemperatur bzw. der höchste Ladestrom des Systems vorliegt.

Darüber hinaus ergibt sich ein weiteres Forschungsfeld in Verbindung mit dem Schnellladen von Lithium-Ionen-Zellen. Dafür kann das Nutzerverhalten analysiert werden, um intelligente Ladestrategien zu entwickeln. Diese Ladestrategien müssen in der Lage sein, je nach Verlangen des Nutzers prädiktiv schnell oder langsam die Zellen zu laden, bzw. nur so weit schnellzuladen, wie für die nächste Fahrt benötigt wird.

Dies sind weitergehende Möglichkeiten, um die unerwünschten schädigenden Einflüsse von Lithium-Plating in Lithium-Ionen-Zellen zu minimieren oder auch ganz zu vermeiden.

Literaturverzeichnis

- [1] G7-Gipfel, „Abschlussklärung der Staats- und Regierungschefs“, Elmau, Deutschland, 07.06.2015:
<https://www.bundesregierung.de/resource/blob/997532/398758/b2a8d4e26f0198195f810c572510733f/2015-06-08-g7-abschluss-deu-data.pdf>, aufgerufen am 06.03.2019.
- [2] B. Scrosati, J. Garche: „Lithium batteries: Status, prospects and future“, *Journal of Power Sources*, Band 195, Nr. 9, S. 2419–2430, 2010.
- [3] K.-C. Möller: „Übersicht über die Speichersysteme/Batteriesysteme“ in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, R. Korthauer (Hg.), Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, S. 3–9.
- [4] Tesla Inc., „Tesla Model S“: https://www.tesla.com/de_DE/models/design#battery, aufgerufen am 06.03.2019.
- [5] D. Linden, T. B. Reddy: „Linden's handbook of batteries“, 4. Aufl., New York, NY, USA: McGraw-Hill, 2011.
- [6] R. A. Huggins: „Advanced batteries: Materials science aspects“, Boston, MA, USA: Springer US, 2009.
- [7] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry: „A review of conduction phenomena in Li-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Band 195, Nr. 24, S. 7904–7929, 2010.
- [8] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon: „Electrical energy storage for the grid: a battery of choices“, *Science (New York, N.Y.)*, Band 334, Nr. 6058, S. 928–935, 2011.
- [9] S.-T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.-K. Sun, H. Yashiro: „Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS“, *Electrochimica Acta*, Band 55, Nr. 1, S. 288–297, 2009.
- [10] K. Nishio, N. Furukawa: „Practical Batteries“ in *Handbook of Battery Materials*, C. Daniel und J. O. Besenhard (Hg.), Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, S. 27–85.
- [11] K. Xu: „Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries“, *Chemical Reviews*, Band 104, Nr. 10, S. 4303–4418, 2004.

- [12] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, D. Gonbeau: „Effect of Vinylene Carbonate Additive in Li-Ion Batteries: Comparison of LiCoO₂/C, LiFePO₄/C, and LiCoO₂/Li₄Ti₅O₁₂ Systems“, *Electrochemistry Communications*, Band 156, Nr. 6, A468, 2009.
- [13] D. Xiong, J. C. Burns, A. J. Smith, N. Sinha, J. R. Dahn: „A High Precision Study of the Effect of Vinylene Carbonate (VC) Additive in Li/Graphite Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 158, Nr. 12, A1431, 2011.
- [14] S. S. Zhang: „A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Band 164, Nr. 1, S. 351–364, 2007.
- [15] P. Arora, Z. Zhang: „Battery Separators“, *Chemical Reviews*, Band 104, Nr. 10, S. 4419–4462, 2004.
- [16] J. M. Tarascon, M. Armand: „Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries“, *Nature*, Band 414, Nr. 6861, S. 359–367, 2001.
- [17] A. Jossen, W. Weydanz: „Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen“, 1. Aufl., Neusäß: Ubooks-Verlag, 2006.
- [18] M. Winter, J. O. Besenhard: „Lithiated Carbons“ in *Handbook of Battery Materials*, C. Daniel und J. O. Besenhard (Hg.), Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, S. 433–478.
- [19] J.-I. Yamaki, S.-I. Tobishima: „Rechargeable Lithium Anodes“ in *Handbook of Battery Materials*, C. Daniel und J. O. Besenhard (Hg.), Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, S. 377–404.
- [20] B. Zhao, R. Ran, M. Liu, Z. Shao: „A comprehensive review of Li₄Ti₅O₁₂-based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives“, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Band 98, S. 1–71, 2015.
- [21] K. Zaghib: „Electrochemistry of Anodes in Solid-State Li-Ion Polymer Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 145, Nr. 9, S. 3135, 1998.
- [22] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin: „Li-ion battery materials: present and future“, *Materials Today*, Band 18, Nr. 5, S. 252–264, 2015.
- [23] G. E. Blomgren: „The Development and Future of Lithium Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 164, Nr. 1, A5019-A5025, 2017.
- [24] C. Graf: „Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien“ in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, R. Korthauer (Hg.), Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, S. 31–44.

- [25] L. Ma, M. Nie, J. Xia, J. R. Dahn: „A systematic study on the reactivity of different grades of charged $\text{Li}[\text{Ni}_x \text{Mn}_y \text{Co}_z] \text{O}_2$ with electrolyte at elevated temperatures using accelerating rate calorimetry“, *Journal of Power Sources*, Band 327, S. 145–150, 2016.
- [26] F. Schipper, E. M. Erickson, C. Erk, J.-Y. Shin, F. F. Chesneau, D. Aurbach: „Review-Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 164, Nr. 1, A6220-A6228, 2017.
- [27] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, Y.-K. Sun: „Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x \text{Co}_y \text{Mn}_z] \text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Band 233, S. 121–130, 2013.
- [28] J. Li, L. E. Downie, L. Ma, W. Qiu, J. R. Dahn: „Study of the Failure Mechanisms of $\text{LiNi}_{0.8} \text{Mn}_{0.1} \text{Co}_{0.1} \text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 7, A1401-A1408, 2015.
- [29] R. Jung, R. Morasch, P. Karayaylali, K. Phillips, F. Maglia, C. Stinner, Y. Shao-Horn, H. A. Gasteiger: „Effect of Ambient Storage on the Degradation of Ni-Rich Positive Electrode Materials (NMC811) for Li-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 165, Nr. 2, A132-A141, 2018.
- [30] J. Park, J. H. Seo, G. Plett, W. Lu, A. M. Sastry: „Numerical Simulation of the Effect of the Dissolution of $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$ Particles on Li-Ion Battery Performance“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 14, Nr. 2, A14-A18, 2011.
- [31] R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray: „Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells“, *Solid State Ionics*, Band 69, Nr. 1, S. 59–67, 1994.
- [32] J. B. Goodenough, K.-S. Park: „The Li-ion rechargeable battery: a perspective“, *Journal of the American Chemical Society*, Band 135, Nr. 4, S. 1167–1176, 2013.
- [33] K. Zaghib, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, C. M. Julien: „Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications“, *Journal of Power Sources*, Band 196, Nr. 8, S. 3949–3954, 2011.
- [34] S. Konar, U. Häusserman, G. Svensson: „Intercalation Compounds from LiH and Graphite: Relative Stability of Metastable Stages and Thermodynamic Stability of Dilute Stage I d“, *Chemistry of Materials*, Band 27, Nr. 7, S. 2566–2575, 2015.
- [35] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák: „Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“, *Advanced Materials*, Band 10, Nr. 10, S. 725–763, 1998.

- [36] F. Wang, J. Graetz, M. S. Moreno, C. Ma, L. Wu, V. Volkov, Y. Zhu: „Chemical distribution and bonding of lithium in intercalated graphite: identification with optimized electron energy loss spectroscopy“, *ACS nano*, Band 5, Nr. 2, S. 1190–1197, 2011.
- [37] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus: „Intercalation compounds of graphite“, *Advances in Physics*, Band 51, Nr. 1, S. 1–186, 2002.
- [38] M. Heß, P. Novák: „Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries“, *Electrochimica Acta*, Band 106, S. 149–158, 2013.
- [39] M. Heß: „Kinetics and stage transitions of graphite for lithium-ion batteries“, Dissertation, ETH Zürich, Zürich, Schweiz, 2013.
- [40] M. A. Rodriguez, M. H. van Benthem, D. Ingersoll, S. C. Vogel, H. M. Reiche: „In situ analysis of LiFePO₄ batteries: Signal extraction by multivariate analysis“, *Powder Diffr.*, Band 25, Nr. 2, S. 143–148, 2010.
- [41] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche: „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Band 147, Nr. 1-2, S. 269–281, 2005.
- [42] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, D. A. Howey: „Degradation diagnostics for lithium ion cells“, *Journal of Power Sources*, Band 341, S. 373–386, 2017.
- [43] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, R.J. Staniewicz: „Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions“, *Journal of Power Sources*, 97-98, S. 13–21, 2001.
- [44] M. Broussely: „Aging Mechanisms and Calendar-Life Predictions in Lithium-Ion Batteries“ in *Advances in Lithium-Ion Batteries*, W. A. van Schalkwijk und B. Scrosati (Hg.), Boston, MA: Springer US, 2002, S. 393–432.
- [45] J. B. Goodenough, Y. Kim: „Challenges for Rechargeable Li Batteries“, *Chemistry of Materials*, Band 22, Nr. 3, S. 587–603, 2010.
- [46] E. Peled, D. Golodnitsky, J. Penciner: „The Anode/Electrolyte Interface“ in *Handbook of Battery Materials*, C. Daniel und J. O. Besenhard (Hg.), Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, S. 479–523.
- [47] M. Winter: „The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Band 223, Nr. 10-11, S. 1395–1406, 2009.
- [48] E. Peled, D. Golodnitsky: „SEI on lithium, graphite, disordered carbons and tin-based alloys“ in *Lithium-ion batteries: Solid-electrolyte interphase*, P. B. Balbuena und Y. Wang (Hg.), London: Imperial College Press, 2007, S. 1–69.

- [49] E. Peled, S. Menkin: „Review—SEI: Past, Present and Future“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 164, Nr. 7, A1703-A1719, 2017.
- [50] P. Arora: „Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 145, Nr. 10, S. 3647, 1998.
- [51] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R. J. Staniewicz: „Main aging mechanisms in Li ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Band 146, Nr. 1-2, S. 90–96, 2005.
- [52] Y. Qian, P. Niehoff, M. Börner, M. Grützke, X. Mönnighoff, P. Behrends, S. Nowak, M. Winter, F. M. Schappacher: „Influence of electrolyte additives on the cathode electrolyte interphase (CEI) formation on LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ in half cells with Li metal counter electrode“, *Journal of Power Sources*, Band 329, S. 31–40, 2016.
- [53] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas: „The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Band 50, Nr. 2-3, S. 397–403, 2004.
- [54] K. Edström, T. Gustafsson, J. Thomas: „The cathode-electrolyte interface in a Li-ion battery“ in *Lithium-ion batteries: Solid-electrolyte interphase*, P. B. Balbuena und Y. Wang (Hg.), London: Imperial College Press, 2007, S. 337–364.
- [55] I. Buchberger, S. Seidlmayer, A. Pokharel, M. Piana, J. Hattendorff, P. Kudejova, R. Gilles, H. A. Gasteiger: „Aging Analysis of Graphite/ LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cells Using XRD, PGAA, and AC Impedance“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 14, A2737-A2746, 2015.
- [56] T. Joshi, K. Eom, G. Yushin, T. F. Fuller: „Effects of Dissolved Transition Metals on the Electrochemical Performance and SEI Growth in Lithium-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 161, Nr. 12, A1915-A1921, 2014.
- [57] C. Delacourt, A. Kwong, X. Liu, R. Qiao, W. L. Yang, P. Lu, S. J. Harris, V. Srinivasan: „Effect of Manganese Contamination on the Solid-Electrolyte-Interphase Properties in Li-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 160, Nr. 8, A1099-A1107, 2013.
- [58] X. Zhang, W. J. Jiang, A. Mauger, Qilu, F. Gendron, C. M. Julien: „Minimization of the cation mixing in Li_{1+x}(NMC)_{1-x}O₂ as cathode material“, *Journal of Power Sources*, Band 195, Nr. 5, S. 1292–1301, 2010.
- [59] F. Lin, I. M. Markus, D. Nordlund, T.-C. Weng, M. D. Asta, H. L. Xin, M. M. Doeff: „Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries“, *Nature Communications*, Band 5, S. 3529, 2014.
- [60] J. Fan, S. Tan: „Studies on Charging Lithium-Ion Cells at Low Temperatures“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 153, Nr. 6, A1081-A1092, 2006.

- [61] M. Petzl, M. Kasper, M. A. Danzer: „Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study“, *Journal of Power Sources*, Band 275, S. 799–807, 2015.
- [62] M. Fleischhammer, T. Waldmann, G. Bisle, B.-I. Hogg, M. Wohlfahrt-Mehrens: „Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Band 274, S. 432–439, 2015.
- [63] V. Zinth, C. von Lüders, M. Hofmann, J. Hattendorff, I. Buchberger, S. Erhard, J. Rebelo-Kornmeier, A. Jossen, R. Gilles: „Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction“, *Journal of Power Sources*, Band 271, S. 152–159, 2014.
- [64] R. V. Bugga, M. C. Smart: „Lithium Plating Behavior in Lithium-Ion Cells“ in *216th ECS Meeting*, Vienna, Austria, 2010, S. 241–252.
- [65] H.-p. Lin, D. Chua, M. Salomon, H.-C. Shiao, M. Hendrickson, E. Plichta, S. Slane: „Low-Temperature Behavior of Li-Ion Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 4, Nr. 6, A71-A73, 2001.
- [66] M. Ouyang, Z. Chu, L. Lu, J. Li, X. Han, X. Feng, G. Liu: „Low temperature aging mechanism identification and lithium deposition in a large format lithium iron phosphate battery for different charge profiles“, *Journal of Power Sources*, Band 286, S. 309–320, 2015.
- [67] J. Wandt, P. Jakes, J. Granwehr, R.-A. Eichel, H. A. Gasteiger: „Quantitative and time-resolved detection of lithium plating on graphite anodes in lithium ion batteries“, *Materials Today*, Band 21, Nr. 3, S. 231–240, 2018.
- [68] J. C. Burns, D. A. Stevens, J. R. Dahn: „In-Situ Detection of Lithium Plating Using High Precision Coulometry“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 6, S. A959-A964, 2015.
- [69] T. Waldmann, M. Kasper, M. Wohlfahrt-Mehrens: „Optimization of Charging Strategy by Prevention of Lithium Deposition on Anodes in high-energy Lithium-ion Batteries – Electrochemical Experiments“, *Electrochimica Acta*, Band 178, S. 525–532, 2015.
- [70] C. von Lüders, V. Zinth, S. V. Erhard, P. J. Osswald, M. Hofmann, R. Gilles, A. Jossen: „Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction“, *Journal of Power Sources*, Band 342, S. 17–23, 2017.
- [71] 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*, Band 245, S. 208–216, 2014.

- [72] T. Waldmann, B.-I. Hogg, M. Kasper, S. Grolleau, C. G. Couceiro, K. Trad, B. P. Matadi, M. Wohlfahrt-Mehrens: „Interplay of Operational Parameters on Lithium Deposition in Lithium-Ion Cells: Systematic Measurements with Reconstructed 3-Electrode Pouch Full Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 7, S. A1232-A1238, 2016.
- [73] P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, A. F. Hollenkamp: „High Lithium Metal Cycling Efficiency in a Room-Temperature Ionic Liquid“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Band 7, Nr. 5, A97-A101, 2004.
- [74] M. S. Park, S. B. Ma, D. J. Lee, D. Im, S.-G. Doo, O. Yamamoto: „A highly reversible lithium metal anode“, *Scientific reports*, Band 4, S. 3815, 2014.
- [75] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens: „Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study“, *Journal of Power Sources*, Band 262, S. 129–135, 2014.
- [76] S. F. Schuster, T. Bach, E. Fleder, J. Müller, M. Brand, G. Sextl, A. Jossen: „Nonlinear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions“, *Journal of Energy Storage*, Band 1, S. 44–53, 2015.
- [77] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier, W. G. Bessler: „Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior“, *Journal of Power Sources*, Band 252, S. 305–316, 2014.
- [78] N. Legrand: „Modèle multiphysique et méthodes d'analyse in-situ, non destructives, qualitatives et quantitatives de diverses sources de vieillissement d'accumulateurs lithium-ion“, Dissertation, Université de Lorraine, Nancy, Frankreich, 2013.
- [79] T. Waldmann, B.-I. Hogg, M. Wohlfahrt-Mehrens: „Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review“, *Journal of Power Sources*, Band 384, S. 107–124, 2018.
- [80] S. Hein, A. Latz: „Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries“, *Electrochimica Acta*, Band 201, S. 354–365, 2016.
- [81] S. J. Harris, A. Timmons, D. R. Baker, C. Monroe: „Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes“, *Chemical Physics Letters*, Band 485, Nr. 4-6, S. 265–274, 2010.
- [82] M. W. Verbrugge, B. J. Koch: „The effect of large negative potentials and overcharge on the electrochemical performance of lithiated carbon“, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Band 436, Nr. 1-2, S. 1–7, 1997.

- [83] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller: „A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions“, *Solid State Ionics*, Band 148, Nr. 3-4, S. 405–416, 2002.
- [84] B. Bitzer, A. Gruhle: „A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness“, *Journal of Power Sources*, Band 262, S. 297–302, 2014.
- [85] C. Birkenmaier, B. Bitzer, M. Harzheim, A. Hintennach, T. Schleid: „Lithium Plating on Graphite Negative Electrodes: Innovative Qualitative and Quantitative Investigation Methods“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 14, A2646-A2650, 2015.
- [86] J. Cannarella, C. B. Arnold: „The Effects of Defects on Localized Plating in Lithium-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 7, A1365-A1373, 2015.
- [87] M. Tang, P. Albertus, J. Newman: „Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 156, Nr. 5, A390-A399, 2009.
- [88] T. Waldmann, J. B. Quinn, K. Richter, M. Kasper, A. Tost, A. Klein, M. Wohlfahrt-Mehrens: „Electrochemical, Post-Mortem, and ARC Analysis of Li-Ion Cell Safety in Second-Life Applications“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 164, Nr. 13, A3154-A3162, 2017.
- [89] C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, S. Lascaud: „Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells“, *Journal of Power Sources*, 81-82, S. 925–929, 1999.
- [90] C. T. Love, O. A. Baturina, K. E. Swider-Lyons: „Observation of Lithium Dendrites at Ambient Temperature and Below“, *ECS Electrochemistry Letters*, Band 4, Nr. 2, A24-A27, 2015.
- [91] H. Honbo, K. Takei, Y. Ishii, T. Nishida: „Electrochemical properties and Li deposition morphologies of surface modified graphite after grinding“, *Journal of Power Sources*, Band 189, Nr. 1, S. 337–343, 2009.
- [92] J. Wandt, C. Marino, H. A. Gasteiger, P. Jakes, R.-A. Eichel, J. Granwehr: „Operando electron paramagnetic resonance spectroscopy – formation of mossy lithium on lithium anodes during charge–discharge cycling“, *Energy & Environmental Science*, Band 8, Nr. 4, S. 1358–1367, 2015.
- [93] H. J. Chang, N. M. Trease, A. J. Ilott, D. Zeng, L.-S. Du, A. Jerschow, C. P. Grey: „Investigating Li Microstructure Formation on Li Anodes for Lithium Batteries by in Situ $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ NMR and SEM“, *The Journal of Physical Chemistry C*, Band 119, Nr. 29, S. 16443–16451, 2015.

- [94] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.-M. Tarascon, R. Bouchet, S. Lascaud: „Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells“, *Electrochimica Acta*, Band 51, Nr. 25, S. 5334–5340, 2006.
- [95] M. Petzl, M. A. Danzer: „Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Band 254, S. 80–87, 2014.
- [96] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow: „Study of the charging process of a LiCoO₂-based Li-ion battery“, *Journal of Power Sources*, Band 160, Nr. 2, S. 1349–1354, 2006.
- [97] M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, L. Whitcanack, K. Chin, M. Rodriguez, S. Surampudi: „Performance characteristics of lithium ion cells at low temperatures“ in *Seventeenth Annual Battery Conference on Applications and Advances*, Long Beach, CA, USA, Jan. 2002, S. 41–46.
- [98] D. Anseán, M. Dubarry, A. Devie, B. Y. Liaw, V. M. García, J. C. Viera, M. González: „Operando lithium plating quantification and early detection of a commercial LiFePO₄ cell cycled under dynamic driving schedule“, *Journal of Power Sources*, Band 356, S. 36–46, 2017.
- [99] S. Schindler, M. Bauer, M. Petzl, M. A. Danzer: „Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells“, *Journal of Power Sources*, Band 304, S. 170–180, 2016.
- [100] C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster, E. Ivers-Tiffée: „In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells“, *Journal of Power Sources*, Band 279, S. 428–438, 2015.
- [101] A. J. Smith, J. C. Burns, J. R. Dahn: „A High Precision Study of the Coulombic Efficiency of Li-Ion Batteries“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Band 13, Nr. 12, A177-A179, 2010.
- [102] A. J. Smith, J. C. Burns, S. Trussler, J. R. Dahn: „Precision Measurements of the Coulombic Efficiency of Lithium-Ion Batteries and of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 157, Nr. 2, A196-A202, 2010.
- [103] L. E. Downie, L. J. Krause, J. C. Burns, L. D. Jensen, V. L. Chevrier, J. R. Dahn: „In Situ Detection of Lithium Plating on Graphite Electrodes by Electrochemical Calorimetry“, *J. Electrochem. Soc.*, Band 160, Nr. 4, A588-A594, 2013.
- [104] B. Rieger, S. F. Schuster, S. V. Erhard, P. J. Osswald, A. Rheinfeld, C. Willmann, A. Jossen: „Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells“, *Journal of Energy Storage*, Band 8, S. 1–5, 2016.

- [105] B. Rieger: „Methodik zur Simulation des mechanischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen“, Dissertation, Technische Universität München, München, 14.11.2016.
- [106] N. Ghanbari, T. Waldmann, M. Kasper, P. Axmann, M. Wohlfahrt-Mehrens: „Inhomogeneous Degradation of Graphite Anodes in Li-Ion Cells: A Postmortem Study Using Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES)“, *The Journal of Physical Chemistry C*, Band 120, Nr. 39, S. 22225–22234, 2016.
- [107] P. J. Osswald, S. V. Erhard, A. Rheinfeld, B. Rieger, H. E. Hoster, A. Jossen: „Temperature dependency of state of charge inhomogeneities and their equalization in cylindrical lithium-ion cells“, *Journal of Power Sources*, Band 329, S. 546–552, 2016.
- [108] M. Hofmann, W. Gan, J. Rebelo-Kornmeier: „STRESS-SPEC: Materials science diffractometer“, *JLSRF*, Band 1, 2015.
- [109] J. R. D. Copley: „The Fundamentals of Neutron Powder Diffraction: NIST recommended practice guide“, National Institute of Standards and Technology, Materials Science and Engineering Laboratory, Washington, USA, 2001.
- [110] P. Staron, A. Schreyer, H. Clemens und S. Mayer (Hg.): „Neutrons and synchrotron radiation in engineering materials science: From fundamentals to applications“, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
- [111] B. Fultz, J. Howe: „Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials“, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [112] R. E. Dinnebier und S. J. L. Billinge (Hg.): „Powder Diffraction“, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.
- [113] M. Hofmann, R. Schneider, G. A. Seidl, J. Rebelo-Kornmeier, R. C. Wimpory, U. Garbe, H.-G. Brokmeier: „The new materials science diffractometer STRESS-SPEC at FRM-II“, *Physica B: Condensed Matter*, Band 385, S. 1035–1037, 2006.
- [114] V. Zinth, C. von Lüders, J. Wilhelm, S. V. Erhard, M. Hofmann, S. Seidlmayer, J. Rebelo-Kornmeier, W. Gan, A. Jossen, R. Gilles: „Inhomogeneity and relaxation phenomena in the graphite anode of a lithium-ion battery probed by in situ neutron diffraction“, *Journal of Power Sources*, Band 361, S. 54–60, 2017.
- [115] M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman: „Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 140, Nr. 6, S. 1526, 1993.
- [116] T. F. Fuller: „Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 141, Nr. 1, S. 1–10, 1994.
- [117] C. M. Doyle: „Design and Simulation of Lithium Rechargeable Batteries“, Ph.D. Thesis, University of California, Berkeley, USA, 1995.

- [118] J. S. Newman, K. E. Thomas-Alyea: „Electrochemical Systems“, 3. Aufl., Hoboken, NJ, USA: Wiley-Interscience, 2004.
- [119] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger: „Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 163, Nr. 7, A1373-A1387, 2016.
- [120] M. J. Martínez-Rodríguez, T. Cui, S. Shimpalee, S. Seraphin, B. Duong, J. W. van Zee: „Effect of microporous layer on MacMullin number of carbon paper gas diffusion layer“, *Journal of Power Sources*, Band 207, S. 91–100, 2012.
- [121] V. V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R. E. Williford, J.-G. Zhang, J. Liu, Z. Yang: „Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management“, *Journal of Power Sources*, Band 195, Nr. 11, S. 3720–3729, 2010.
- [122] D. Bernardi: „A General Energy Balance for Battery Systems“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 132, Nr. 1, S. 5–12, 1985.
- [123] H. Lundgren, M. Behm, G. Lindbergh: „Electrochemical Characterization and Temperature Dependency of Mass-Transport Properties of LiPF₆ in EC:DEC“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 162, Nr. 3, A413-A420, 2015.
- [124] P. Arora, M. Doyle, R. E. White: „Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 146, Nr. 10, S. 3543, 1999.
- [125] H. Ge, T. Aoki, N. Ikeda, S. Suga, T. Isobe, Z. Li, Y. Tabuchi, J. Zhang: „Investigating Lithium Plating in Lithium-Ion Batteries at Low Temperatures Using Electrochemical Model with NMR Assisted Parameterization“, *Journal of The Electrochemical Society*, Band 164, Nr. 6, A1050-A1060, 2017.
- [126] J. Remmlinger, S. Tippmann, M. Buchholz, K. Dietmayer: „Low-temperature charging of lithium-ion cells Part II: Model reduction and application“, *Journal of Power Sources*, Band 254, S. 268–276, 2014.
- [127] J. Sturm, A. Rheinfeld, I. Zilberman, F. B. Spingler, S. Kosch, F. Frie, A. Jossen: „Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging“, *Journal of Power Sources*, Band 412, S. 204–223, 2019.
- [128] J. Sturm, S. Ludwig, J. Zwirner, C. Ramirez-Garcia, B. Heinrich, I. Zilberman, F. Frie, A. Jossen: „Suitability of physicochemical models in microcontroller systems for monitoring lithium-ion batteries“, ModVal 2019, Braunschweig, 2019.

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 1.1: Struktur dieser Arbeit | 3 |
| 2.1: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Lithium-Ionen-Zelle im Entladefall [8]. | 6 |
| 2.2: Schematische Darstellung der Gehäuse und Zelllagen (a) einer zylindrischen und (b) einer gewickelten, prismatischen Hardcase-Zelle. Angepasst/übersetzt mit Genehmigung von Springer Nature: <i>Nature</i> , „Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries“, J.-M. Tarascon und M. Armand, 2001, [16]..... | 7 |
| 2.3: Schematische Darstellung (a) zweier Basalebene von hexagonalem Graphit, (b) der Kristallstruktur von hexagonalem Graphit in AB-Stapelung sowie (c) rhomboedrischem Graphit in ABC-Stapelung nach [5, 35]. | 11 |
| 2.4: Gleichgewichtspotential von Graphit vs. Li^0/Li^+ über dem stöchiometrischen Lithiierungsgrad von Graphit mit eingetragenen Stages für Interkalation und Deinterkalation nach [39] sowie schematische Darstellung der Stages 3L, 2 und 1 nach [18]..... | 13 |
| 2.5: Schematische Darstellung der Lithium-Plating-Bedingung anhand der Gleichgewichtspotentiale von Graphit ϕ_{neg}^0 und Lithium $\phi_{\text{Li}/\text{Li}^+}$ vs. Li^0/Li^+ mit dazugehörigen Überspannungen η_{neg} bzw. $\eta_{\text{Li}/\text{Li}^+}$ im Ladefall nach [78]. | 18 |
| 2.6: Schematische Darstellung von der Plating- und Stripping-Reaktion nach Gleichung 2.4, der chemische Interkalation nach Gleichung 2.6, Bildung neuer SEI nach Gleichung 2.11 und Verlust von Lithium in Form von dekontaktiertem, totem Lithium..... | 20 |
| 2.7: Schematischer Verlauf der Zellspannung während eine Ruhephase ohne Plateau ohne vorausgegangenem Auftreten von Lithium-Plating (blau) und mit Plateau nach dem Auftreten von Lithium-Plating (rot). Die 18650-Rundzellen vom Typ IHR18650A der E-One Moli Energy Corp. wurden bei einer Umgebungstemperatur von 0 °C mit 0,2C (blau) bzw. 1C (rot) geladen..... | 22 |
| 2.8: Drei Ladevorgänge mit einer Laderate von 1C bei Umgebungstemperaturen von 17, 25 und 40 °C. Darstellung (a) Zellspannung und Ladestrom, (b) Dickenänderung bei 40 °C, (c) Dickenänderung bei 25 °C, (d) Dickenänderung bei 17 °C [105]..... | 24 |
| 2.9: Beispielhafte Aufnahme von Lithium-Plating auf einer lithiierten Graphitelektrode nach Öffnung einer kommerziellen 18650-Rundzelle vom Typ IHR18650A der E- | |

| | |
|--|----|
| One Moli Energy Corp. unter Argonatmosphäre. Die Zelle wurde im Neuzustand bei einer Umgebungstemperatur von 0 °C mit einem Ladestrom von 0,5C geladen.. | 25 |
| 3.1: SEM-Aufnahme der Graphitanode bei 500facher Vergrößerung nach Zellöffnung im Neuzustand..... | 28 |
| 3.2: SEM-Aufnahme der NMC-Kathode bei 500facher Vergrößerung nach Zellöffnung im Neuzustand..... | 29 |
| 3.3: Schematische Darstellung der Bragg-Diffraktion an zwei Gitterebenen in Festkörpern. | 31 |
| 3.4: Schematische Darstellung eines Neutronendiffraktionsexperiments mit Strahlengang und der Position des Streuvolumens in einer Rundzelle nach [63]. | 32 |
| 3.5: Diffraktogramm während einer Entladung mit 0,5C bei Raumtemperatur nach [114]. | 33 |
| 3.6: Schematische Darstellung der porösen Elektrodenstruktur im Querschnitt durch eine Lithium-Ionen-Zelle nach [116]. | 35 |
| 4.1: Links: Diffraktogramm direkt nach einem Ladevorgang mit C/5 (hellblau) und C/30 (dunkelblau). Rechts: Diffraktogramm nach einer an den Ladevorgang anschließenden 20-stündigen Ruhephase. | 44 |
| 4.2: Oben: Zellspannung während C/10-Entladungen. Unten: Integralintensitäten von LiC_{12} bzw. LiC_6 bei C/10-Entladungen nach (I) C/30-Ladung (rot bzw. blau), (II) C/5-Ladung mit Ruhephase (orange bzw. cyan) sowie (III) C/5-Ladung ohne Ruhephase (braun bzw. grün)..... | 45 |
| 4.3: Modell der Lithiumverteilung in einem einfachen sphärischen Partikel und die zu erwartenden Beugungsmuster, wenn (oben) die Rate der Lithiumextraktion v_e während der Entladung viel langsamer ist als die Lithiumdiffusion innerhalb des Partikels v_d ($v_d \gg v_e$) und wenn (unten) die Lithiumextraktion schneller ist als die Lithiumdiffusion innerhalb des Partikels ($v_d \ll v_e$)..... | 55 |
| 4.4: Integralintensität für LiC_6 (links) umgerechnet in den Lithiierungsgrad der Anode (rechts) während der Ruhephase für Laderaten von C/20 bis 1C..... | 65 |
| 5.1: (a) Zellspannung gegenüber Entladekapazität nach vorangegangenen Ladevorgang mit 0.5C, 0.7C und 1C, Simulation (durchgezogene Linien) und Messung (gestrichelte Linien). (b) Vergrößerung des Spannungsplateaus zum Beginn der Entladung. | 77 |
| 5.2: Simulierte (a) Spannung, (b) Laderate und (c) Anodenpotential mit dem CCCPCV-Ladeverfahren bei 25 °C für Anfangskonstantströme von 0,6C bis 1,4C..... | 87 |
| 5.3: Simulation der (a) maximalen Konstantstromraten und (b) Ladedauer mit dem (blau) CCCV- und (rot) CCCPCV-Ladeverfahren für Umgebungstemperaturen von 0 °C bis 25 °C. | 88 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|----|
| 2.1: Vergleich von mittlerem Potential gegenüber Li^0/Li^+ , theoretischer und nutzbarer spezifischer Kapazität von kommerziell häufig verwendeten Aktivmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen. | 9 |
| 3.1: Zelldaten entnommenen aus Datenblatt. | 27 |

Publikationsliste

- I. V. Zinth, C. von Lüders, M. Hofmann, J. Hattendorff, I. Buchberger, S. Erhard, J. Rebelo-Kornmeier, A. Jossen, R. Gilles: „Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction“, *Journal of Power Sources*, Band 271, S. 152–159, 2014.
- II. C. von Lüders, V. Zinth, S. V. Erhard, P. J. Osswald, M. Hofmann, R. Gilles, A. Jossen: „Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction“, *Journal of Power Sources*, Band 342, S. 17–23, 2017.
- III. V. Zinth, C. von Lüders, J. Wilhelm, S. V. Erhard, M. Hofmann, S. Seidlmayer, J. Rebelo-Kornmeier, W. Gan, A. Jossen, R. Gilles: „Inhomogeneity and relaxation phenomena in the graphite anode of a lithium-ion battery probed by in situ neutron diffraction“, *Journal of Power Sources*, Band 361, S. 54–60, 2017.
- IV. C. von Lüders, J. Keil, M. Webersberger, A. Jossen: „Modeling of lithium plating and lithium stripping in lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Band 414, S. 41–47, 2019.