

# Anwendung von Batterieanalysemethoden zur Validierung von Alterungsmodellen in Lithium-Ionen Zellen

Steffen Bazlen<sup>1\*</sup>, Markus Blessing<sup>1\*</sup>, Walter Commerell<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Technische Hochschule Ulm, Prittwitzstraße 10, 89075 Ulm, \*bazlen@mail.hs-ulm.de, \*blessing@mail.hs-ulm.de, \*commerell@thu.de

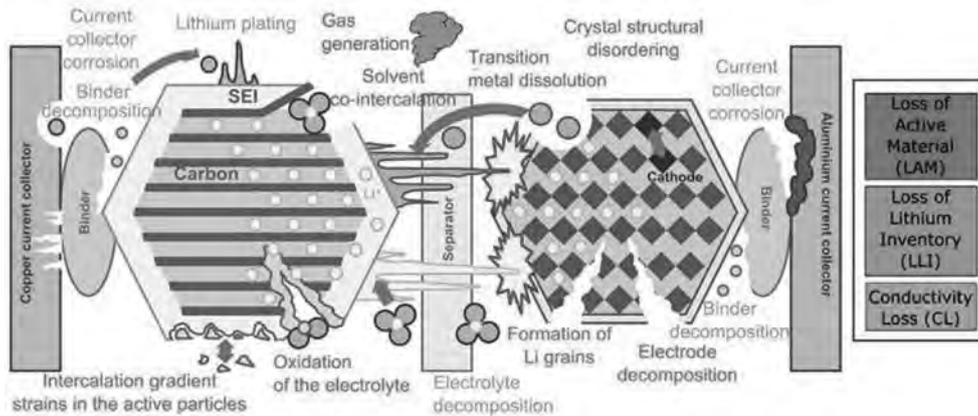
**Abstract.** Die Leistungsfähigkeit einer Lithium-Ionen Zelle weist neben den elektrochemischen Eigenschaften der initialen Zell- und Materialauslegung eine hohe Abhängigkeit vom Alterungszustand auf. Für die Simulation von Zellen und Batteriesystemen sind Kenntnisse über das Alterungsverhalten notwendig und in der Modellbildung zu berücksichtigen. Die unvermeidbare Zellalterung wird dabei durch eine Vielzahl parallel auftretender Degradationseffekte hervorgerufen. Eine detaillierte Alterungsanalyse ist mit einem hohen Aufwand verbunden und oftmals nur durch eine Post-mortem-Analyse ermittelbar. In dem vorliegenden Artikel wird eine vereinfachte Methode vorgestellt, die es erlaubt, auf die dominanten Degradationseffekte zurückzuschließen. Betrachtet wird der Leitfähigkeitsverlust (conductivity loss, CL), der Rückgang von Lithiuminventar (loss of lithium inventory, LLI) und der Verlust von Aktivmaterial (loss of active material, LAM).

Um die Entwicklungsverläufe der einzelnen Alterungsmechanismen bestimmen zu können, wurden im Rahmen der Untersuchungen zwei voneinander unabhängige Messmethoden angewendet und optimiert. Als Messmethoden wurden die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) und die Messung der Leerlaufspannung (open circuit voltage, OCV) definiert. Aus der einfachen Leerlaufspannungsmessung lässt sich die Inkrementellen Kapazität (incremental capacity, IC) und die Differentielle Spannung (differential voltage, DV) bilden. Durch einen Vergleich der Messergebnisse beider Methoden wurde die Plausibilität und somit eine zulässige Anwendung der Messmethoden für eine detailliertere Alterungsanalyse von Lithium-Ionen Zellen nachgewiesen.

Die Erkenntnisse können nun zur Parametrierung von Simulationsmodellen herangezogen werden.

## Einleitung

Der Einsatz von Lithium-Ionen (Li-Ionen) Batterien ist in der heutigen Zeit sehr vielseitig. Sie finden Anwendung in Elektroautos, E-Bikes, Mobiltelefonen, Hausspeichertechnik etc. Grund dafür ist ihre hohe Energiedichte und die große Zyklenfestigkeit. An der Anode werden meist Graphite und kathodenseitig Nickel-Mangan-Cobalt (NMC)-, Nickel-Cobalt-Aluminium (NCA) und Eisenphosphatverbindungen (LFP) als Elektrodenmaterialien eingesetzt. Alle basieren auf dem Interkalationsprinzip von Li-Ionen in ein Kristallgitter [1–4]. Je nach Anwendung eignen sich verschiedene Kombinationen aus Zellmaterialien, um die benötigte Eigenschaft der Zelle (Energiedichte, Strombelastung, Zyklenfestigkeit etc.) möglichst sicher und effizient bereitzustellen. Die derzeit kommerziellen Zellmaterialien haben einen langen und intensiven Entwicklungsprozess durchlaufen. Die Materialeigenschaften sind weitestgehend erforscht [5]. Dennoch erfahren die Zellen über deren Benutzung eine unvermeidbare Alterung, welche zu Kapazitäts- und Leistungsverlust der Batterie führt [6, 7]. Die Intensität der Degradationsentwicklung ist dabei stark abhängig von den verwendeten Zellmaterialien sowie Nutzungsprofilen und weiteren Einflussgrößen wie Umgebungsbedingungen [8]. Um in einem realen Batteriesystem oder einem Simulationsmodell die Alterung geeignet abzubilden, ist eine möglichst genaue Identifikation der Parameter erforderlich. Folglich ist eine anwendungsangepasste Bestimmung der idealen Zellparameter für eine möglichst geringe Zellalterung sehr aufwendig. In heutigen Batteriemanagementsystemen (BMS) wird der Gesundheitszustand (state of health, SOH) ausschließlich über die Gesamtalterung durch den Verlust an nutzbarer Kapazität oder den Anstieg des Zellwiderstandes bestimmt [9–11]. Um die Degradation einer Batteriezelle genauer zu analysieren, existieren verschiedene Alterungsmodelle, um die Schädigungseffekte auf die einzelnen Komponenten der Batterie zurückzuführen [12–20].



**Abbildung 1:** Auftretende Schädigungseffekte innerhalb einer Batteriezelle mit farblicher Zuordnung in die drei Alterungsmechanismen Verlust an Aktivmaterial (LAM), Verlust an Lithium Inventar (LLI) und Leitfähigkeitsverlust (CL) [8].

Durch die Anwendung einfacher und etablierter Messmethoden sowie eines universellen Auswertalgorithmus können die relative Alterungsentwicklungen für verschiedene Zellchemien und Belastungsprofile in einzelne Degradationskennzahlen aufgeschlüsselt werden.

## 1 Alterungsmechanismen in Lithium-Ionen-Zellen

In einer Batteriezelle trägt eine Vielzahl unterschiedlicher Degradationseffekte zur Gesamalterung der Zelle bei. Für eine genauere Untersuchung der Ursachen, werden sämtliche Schädigungseffekte häufig in drei getrennte Alterungsmechanismen unterteilt. Diese drei Untergruppen werden aus den Verlusten der Leitfähigkeit (CL), des Lithiuminventars (LLI) und des Aktivmaterials der Elektroden (LAM) gebildet [12–17, 20].

Typische Schädigungseffekte, welche innerhalb einer Batteriezelle auftreten, werden in Abbildung 1 dargestellt und farblich zu den drei übergeordneten Alterungsmechanismen zugeordnet.

Ein Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit ist direkt proportional mit dem Widerstandsanstieg der Zelle verknüpft. Die Korrosion der Stromableiter und der Abbau der Bindemittel im Elektrolyten gelten als typische Ursachen für den Anstieg des Zellwiderstands [7, 8].

Das Lithiuminventar wird durch die Anzahl der Li-Ionen beschrieben, welche für die Ein- und Auslagerungsprozesse der Elektroden verfügbar sind. Der irreversible Verlust von Lithium führt daher zwangsläufig zu einer Reduktion der nutzbaren Zellkapazität [8, 12]. LLI wird vor allem durch das stetige Anwachsen der SEI-Schicht, Lithium-Plating und Zersetzungsprozesse hervorgerufen [2, 14, 21].

Ein Verlust von Aktivmaterial bedeutet neben dem Kapazitätsrückgang zusätzlich eine verminderte Leistungsfähigkeit der Zelle [2, 7]. Im Bereich der definierten Spannungsgrenzen sind die Aktivmaterialien der Elektroden

enormen mechanischen Belastungen ausgesetzt. Infolgedessen können Teile des Aktivmaterials durch eine Beschädigung der Gitterstrukturen nicht mehr für die Interkalationsprozesse genutzt werden [4, 8, 22]. Weitere Ursachen für LAM sind das Brechen elektrisch leitender Partikel, isolierte Teile des Aktivmaterials aufgrund einer Passivierungsschicht oder die chemische Zersetzung durch den reaktiven Elektrolyten [7, 8, 21].

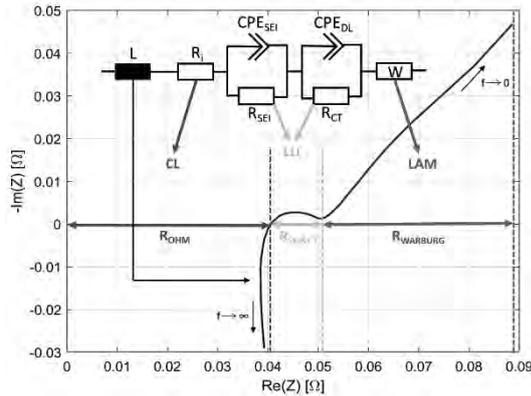
## 2 Analysemethoden zur Alterungsbestimmung in Batteriezellen

Zur Charakterisierung von Batteriezellen, besonders der Alterungsanalyse, wird eine Vielzahl an Messmethoden angewendet.

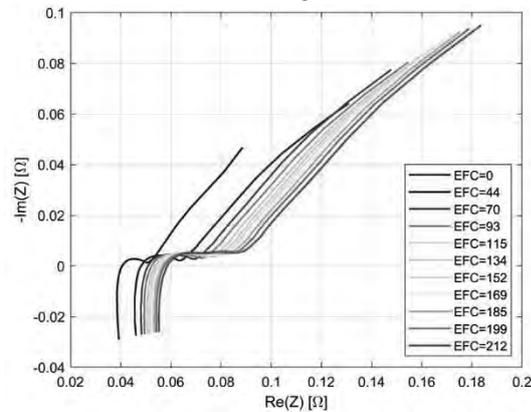
In dieser Arbeit werden zwei Methoden, welche eine zerstörungsfreie, nicht-invasive Messung während des Zellbetriebs ermöglichen, betrachtet und auf deren reliable Aussagekraft untersucht. Bei den angewendeten Messmethoden handelt es sich um die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und die Aufnahme der Leerlaufspannung (OCV). Anhand des OCV-Verlaufs über der Kapazität können die Kurvenverläufe der Inkrementellen Kapazität (IC) und der Differentiellen Spannung (DV) bestimmt werden.

### 2.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie handelt es sich um ein nicht-invasives Messverfahren, bei welchem ein sinusförmiges Eingangssignal auf die Zelle eingepreßt wird. Durch die Messung des Ausgangssignals kann das Übertragungsverhalten des Systems übermittlelt werden. Wird als Eingangssignal der Strom und als Ausgangssignal die Spannung verwendet, so ergibt das Übertragungsspektrum die elektrische Impedanz des



**Abbildung 2:** Informationsgehalt eines Impedanzspektrums mit Einteilung in die einzelnen Widerstandsbe-reiche und die Darstellung im Ersatzschaltbild.



**Abbildung 3:** Impedanzspektren einer NCA-Graphit-Zelle in Abhängigkeit der durchlaufenen äquivalenten Vollzyklen (equivalent full cycle, EFC).

Systems [23, 24]. Um ein Impedanzspektrum aufzuzeichnen, werden einzelne Impedanzen bei unterschiedlichen Frequenzen gemessen und zu einer Ortskurve verbunden. Die graphische Darstellung eines Impedanzspektrums erfolgt in der Regel im Nyquist-Diagramm [2].

Wie in Abbildung 2 dargestellt setzt sich das Spektrum aus einzelnen Bereichen, welche durch ein Ersatzschaltbild modelliert und simuliert werden können, zusammen. Während eine Batteriezelle bei sehr hohen Frequenzen ein induktives Verhalten besitzt, ist die Zellimpedanz hauptsächlich kapazitiv geprägt. Der Schnittpunkt der Ortskurve mit der Realteil-Achse beschreibt den Ohm'schen Widerstand.

Das Verhalten der SEI-Schicht und des Ladungstransfers werden durch zwei charakteristische Halbkreise dargestellt, welche im Ersatzschaltbild zwei RC-Glieder entsprechen. Für eine präzise Modellierung werden im Ersatzschaltbild anstatt einfacher Kondensatoren häufig Konstant-Phaseelemente (constant phase element, CPE) eingesetzt [25]. Das Verhalten durch Diffusionseffekte beschreibt den Ionentransport innerhalb der Elektroden

aufgrund des Konzentrationsgefälles und wird durch einen Diffusionsast im Spektrum repräsentiert. Im Ersatzschaltbild wird dies als komplexe Warburgimpedanz ( $Z_w$ ) dargestellt [24, 26]. Da für diese Arbeit nur die Entwicklungen der Widerstände aus dem Impedanzspektrum nötig ist, können die Widerstände an der Realteil-Achse abgelesen werden. Die Einteilung der einzelnen Widerstände ist in Abbildung 2 farblich dargestellt. Die Widerstände der SEI und des Ladungstransfers können zusammengefasst werden [25]. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die markanten Punkte aus dem Spektrum durch einen automatisierten Auswertalgorithmus über den kompletten Alterungsverlauf zuverlässig erkannt werden [27].

## 2.2 Identifikation und Quantifizierung der Alterungsmechanismen durch die Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Eine Alterung der Batteriezelle ist mit einer Verschiebung des Impedanzspektrums nach rechts auf der Realteil-Achse verbunden. In Abbildung 3 sind mehrere EIS-Spektren einer NCA-Graphit-Zelle in Abhängigkeit von äquivalenten Vollzyklen (equivalent full cycles, EFC) dargestellt. Durch die Zunahme des Ohm'schen Widerstands kann CL berechnet werden. Des Weiteren ist eine Vergrößerung des zusammengesetzten Widerstands aus SEI und Ladungstransfer auf LLI zurückzuführen. Der Warburg'sche Widerstand wird aus der Differenz des maximalen Realteil-Wertes und des Tiefpunktes des Spektrums gebildet. Durch die Zunahme des Warburg'schen Widerstands kann auf LAM geschlossen werden [8, 15]. Die relativen Alterungsentwicklungen, bezogen auf den jeweiligen Startwert der ersten EIS-Messung, berechnen sich nach Gleichungen (1) - (3).

$$CL_{EIS,n}[\%] = \frac{R_{Ohm,n} - R_{Ohm,1}}{R_{Ohm,1}} \cdot 100 \quad (1)$$

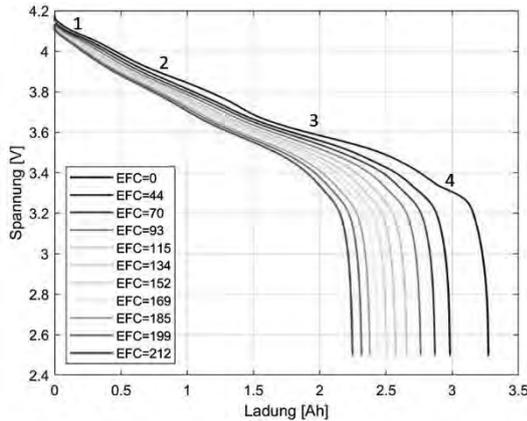
$$LLI_{EIS,n}[\%] = \frac{R_{SEI+CT,n} - R_{SEI+CT,1}}{R_{SEI+CT,1}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$LAM_{EIS,n}[\%] = \frac{R_{Warburg,n} - R_{Warburg,1}}{R_{Warburg,1}} \cdot 100 \quad (3)$$

für  $n \in \mathbb{N}$

## 2.3 Inkrementelle Kapazität/Differentielle Spannung

Die Auswertemethode Inkrementelle Kapazität/Differentielle Spannung (IC/DV) basiert auf der Aufnahme der Leerlaufspannung. Dafür wird die Ruhespannung zwischen den Spannungsgrenzen mit kleinen Strömen, bei denen die Zelle in mehr als 25h entladen wird ( $<C/25$ ), aufgenommen. Diese kleinen Ströme sind notwendig, um die markanten Interkalationsstufen und Phasenplateaus



**Abbildung 4:** Verlauf der Leerlaufspannungen einer NCA-Graphit-Zelle in Abhängigkeit der äquivalenten Vollzyklen (EFC) mit Markierung der markanten Phasenplateaus bei Null EFC.

zu erfassen, da die Einlagerung von Li-Ionen in die Graphitanode stufenartig erfolgt [2, 8]. Aufgrund der konstanten Lade- bzw. Entladeströme tritt eine konstante Ladungsänderung über der Zeit auf.

Um den Verlauf der Inkrementellen Kapazität (IC) zu erhalten, wird die Ladung  $Q$  über der Spannung  $U$  nach Gleichung (4) abgeleitet. Der Kurvenverlauf der IC-Kurve entspricht der Kapazitätsänderung über der Zellspannung. Demnach resultieren aus den Phasenplateaus der OCV-Kurve markante Peaks im Kurvenverlauf des IC-Graphen [28]. Ein Rückgang der Peaks ist demnach mit einer höheren Potentialänderung während der transferierten Ladung verbunden.

$$IC = \frac{dQ}{dU} \approx \frac{\Delta Q}{\Delta U} \quad (4)$$

Die DV-Kurve wird entsprechend Gleichung (5) durch die Ableitung der Spannung nach der Ladung generiert. In der Ableitung  $dU/dQ$  stellen die Peaks Phasenübergänge in der Anode dar. Das bedeutet, um Li-Ionen in eine neue Schicht einzulagern, ist eine gewisse Spannungsänderung nötig [28].

$$DV = \frac{dU}{dQ} \approx \frac{\Delta U}{\Delta Q} \quad (5)$$

In Abbildung 4 sind OCV-Messungen einer NCA-Graphit-Zelle in Abhängigkeit von EFC dargestellt. Dabei ist bei zunehmender Zellalterung ein deutlicher Rückgang der nutzbaren Zellkapazität erkennbar. In der Grafik sind die vier markanten Phasenplateaus numeriert.

## 2.4 Identifikation und Quantifizierung der Alterungsmechanismen durch die Inkrementelle Kapazität/Differentielle Spannung

Für die Quantifizierung der drei Alterungsmechanismen

werden, aufgrund des unterschiedlichen Informationsgehaltes, beide Ableitungskurven herangezogen. Während der Kurvenverlauf der Differentiellen Spannung (DV) Rückschlüsse auf den Verlust an Lithium Inventar (LLI) gibt, können anhand der Inkrementellen Kapazität der Verlust von Aktivmaterial (LAM) und der Verlust von Letifähigkeit (CL) ermittelt werden. Die relevanten Veränderungen der Kurven, welche mit den Alterungsmechanismen verknüpft werden, sind in Abbildung 5 illustriert.

Laut [12] ist CL direkt proportional zum Rückgang der maximalen Leerlaufspannungen. Dies beruht auf der Annahme, dass diese auftretende Spannungsdifferenz durch den Anstieg des Innenwiderstands der Zelle resultiert. Allerdings führt eine zunehmende Zellalterung neben dem Anstieg des Zellwiderstandes auch zu einem veränderten Relaxationsverhalten [29]. Deshalb muss anstatt dem Rückgang der maximalen Leerlaufspannungen die Betrachtung des CL lediglich über die Änderung des Innenwiderstands der Zelle erfolgen. Der Innenwiderstand der Zelle ( $R_{Zelle}$ ) kann anhand des senkrechten Spannungsabfalls nach Beendigung eines Ladevorgangs und dem Betrag des Ladestroms nach Gleichung (6) berechnet werden [10, 11]. Dabei entspricht  $U_1$  dem letzten Spannungswert des Ladevorgangs,  $U_2$  dem unteren Spannungswert des senkrechten Spannungsabfalls. Die relative Entwicklung von CL bezieht sich auf den Startwert des ersten Kurvenverlaufs und berechnet sich nach Gleichung (7). LLI ist direkt proportional zur maximal verfügbaren Kapazität und berechnet sich nach Gleichung (8). LAM hingegen wird über den Rückgang des höchsten IC-Peaks nach Gleichung (9) berechnet [12].

$$R_{Zelle,n} [\Omega] = \frac{U_{1,n} - U_{2,n}}{I_{Ladung}} \quad (6)$$

$$CL_{ICDV,n} [\%] = \frac{R_{Zelle,n} - R_{Zelle,1}}{R_{Zelle,1}} \cdot 100 \quad (7)$$

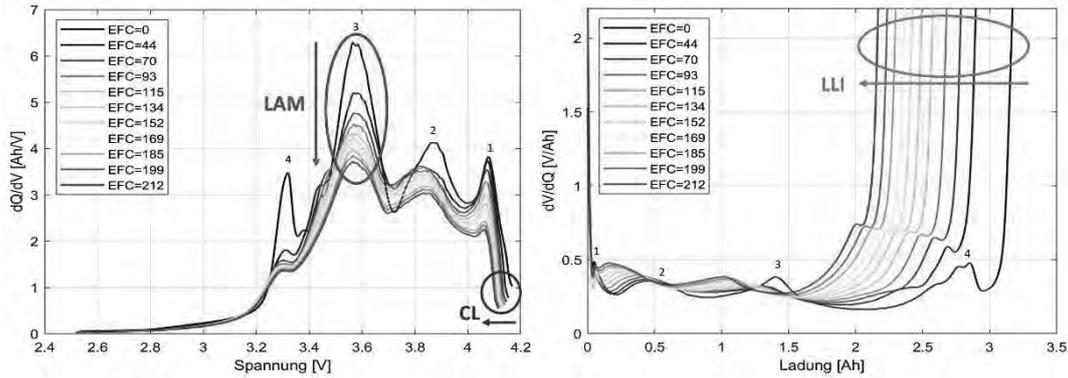
$$LLI_{ICDV,n} [\%] = \frac{\max(Q)_1 - \max(Q)_n}{\max(Q)_1} \cdot 100 \quad (8)$$

$$LAM_{ICDV,n} [\%] = \frac{\max\left(\frac{dQ}{dU}\right)_1 - \max\left(\frac{dQ}{dU}\right)_n}{\max\left(\frac{dQ}{dU}\right)_1} \cdot 100 \quad (9)$$

für  $n \in \mathbb{N}$

## 3 Messablauf und Auswertung

Für aussagekräftige Messergebnisse ist eine Reproduzierbarkeit der Messung zwingend notwendig. Deshalb werden identische, neuartige Rundzellen des kommerziellen Zelltyps Panasonic NCR18650B mit einer Kapazität von 3,2 Ah unter äquivalenten Prüfbedingungen vermessen. Da die Umgebungstemperatur einen beachtlichen Einfluss auf das Zellverhalten nimmt, befinden sich



**Abbildung 5:** Verlauf der Inkrementellen Kapazität (IC-Zelle 1) in Abhängigkeit der Äquivalenten Vollzyklen (EFC) mit Markierung der relevanten Bereiche zur Bestimmung der Alterungsmechanismen Verlust von Aktivmaterial (LAM) und Leitfähigkeitsverlust (CL). Verlauf der Differentiellen Spannung (DV-Zelle 1) in Abhängigkeit der äquivalenten Vollzyklen (EFC) mit Markierung der relevanten Bereiche zur Bestimmung des Alterungsmechanismus Verlust von Lithiuminventar (LLI).

die zu vermessenden Zellen durchgehend in einer Klimakammer mit einer konstanten Temperatur von 25 °C [30]. Da in dieser Arbeit die auf zwei unterschiedlichen Methoden basierenden Alterungsmechanismen verglichen werden sollen, wird ein Messplan mit zusätzlich nachgebildeter Zellalterung im Prüfplan benötigt. Der Prüfplan ist durch die Parametrisierung der Eingabewerte und Abbruchkriterien universell für verschiedene Zellchemien und Belastungsprofile anwendbar. Der Prüfplan für die Messung beider Batteriezellen wird mit dem Batterietestprogramm BaSyTec erstellt. Die Programmierung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie erfolgt über ein externes Gamri Reference 3000. Durch ein automatisiertes Durchlaufen des gesamten Messplans können einheitliche Messparameter wie identische Relaxationszeiten gewährt werden.

Dadurch erfahren beide Zellprüflinge von Beginn bis Beendigung der Messung exakt kongruente Bedingungen und können daher zuverlässig und reliabel verglichen werden.

Die Impedanz einer Batteriezelle ist stark abhängig vom Ladezustand während der Messung [8]. Für einen zulässigen Vergleich mehrerer Impedanzspektren ist daher jeweils derselbe SOC nötig. In dieser Arbeit wurde ein Ladezustand von 50 % SOC gewählt. Zusätzlich wird nach Beendigung der Lade-Phase auf 50 % SOC der senkrechte Spannungsabfall ermittelt, um den Innenwiderstand der Zelle zu bestimmen. Anschließend wird das Impedanzspektrum für einen Frequenzbereich zwischen 10 kHz und 1 mHz aufgezeichnet. Da die Messmethode der Leerlaufspannung bei möglichst identischen Alterungszuständen der Zelle erfolgen soll, wird im direkten Anschluss zur EIS-Messung die OCV-Aufnahme mit C/25 für einen Lade-/Entladevorgang des gesamten Spannungsbereichs zwischen 2,5 V und 4,2 V durchgeführt, was einer Entladetiefe (depth of discharge, DOD) von 100 % entspricht. Für eine simulierte Zellalterung erfährt die Zelle 100 Lade-/Entladezyklen mit einer konstanten

Stromstärke von 1 C, was der Stromstärke entspricht, um eine Batteriezelle in einer Stunde vollständig zu laden oder zu entladen. Nach Beendigung der 100 Alterungszyklen startet der Messzyklus erneut.

Je nach Auswahl der Prüfparameter und Ladeverfahren wird nur eine bestimmte Ladungsmenge in die Zelle geladen bzw. entnommen. Auch unter realen Bedingungen wird der Zelle nicht immer die volle Ladung entnommen oder zugeführt. Um einen Vergleich über die tatsächliche Anzahl  $n$  der Lade-/Entladezyklen zwischen unterschiedlichen Messparametern zu ermöglichen, ist die Bildung von äquivalenten Vollzyklen (EFC) nötig. Die EFC sind nach Gleichung (10) definiert.

$$EFC = \frac{\sum_{i=1}^n Q_{Entladung,i}}{Q_{Nenn}} \quad (10)$$

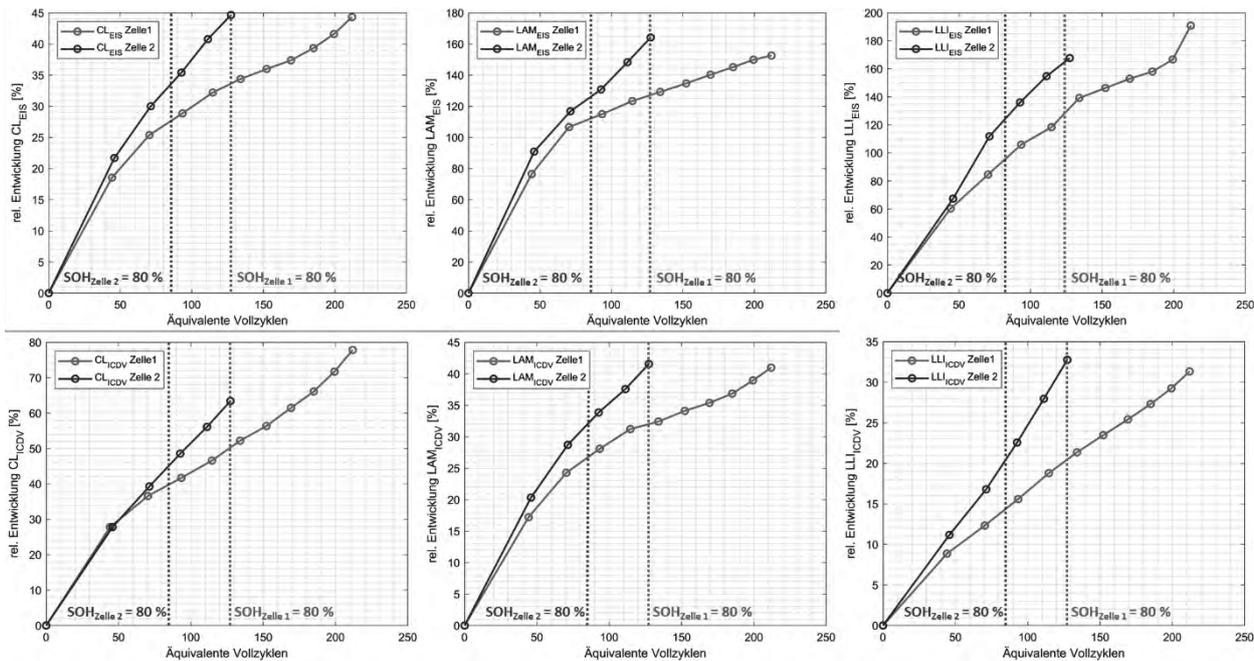
für  $n \in \mathbb{N}$

Die EIS- und IC/DV-Methode liefert, wie bereits in der Veröffentlichung [27] bewiesen, unterschiedliche Werte für die Alterungskennzahlen. Daher muss ein Vergleich über den Korrelationskoeffizient nach Pearson erfolgen. Der Korrelationskoeffizient berechnet die lineare Abhängigkeit von zwei Messgrößen und variiert betragsmäßig zwischen 0 und  $\pm 1$  [31].

Durch den Korrelationskoeffizienten kann allerdings noch nicht bestimmt werden, ob die beiden Messreihen dasselbe aussagen. In der Literatur wird hierfür häufig der 2-Stichproben-t-Test angewendet. Dieser ist allerdings nicht zulässig für einen Vergleich zweier Messmethoden mit unterschiedlicher Skalierung [32]. Deshalb wird hierfür ein Verfahren angewendet, welches den Faktor zwischen jedem Messwert der beiden Skalen berechnet. Der Faktor ist nach Gleichung (11) definiert. Dabei ist  $x$  der jeweilige Messwert der einzelnen Messmethode.

$$Faktor_{EIS/ICDV,n} = \frac{x_{EIS,n}}{x_{ICDV,n}} \quad (11)$$

für  $n \in \mathbb{N}$



**Abbildung 6:** Vergleich der relativen Entwicklung der einzelnen Alterungsmechanismen Verlust von Aktivmaterial (LAM), Verlust an Lithium Inventar (LLI) und Leitfähigkeitsverlust (CL) von Zelle 1 und 2 ermittelt durch beide Auswertemethoden Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und Inkrementelle Kapazität/Differentielle Spannung (ICDV).

Anhand mehrerer Messwerte und des daraus gebildeten Faktors werden der Mittelwert und die Standardabweichung des berechneten Faktors berechnet. Dies erfolgt für jeden der drei Alterungsmechanismen (CL, LLI, LAM).

Der Auswertalgorithmus wird in MATLAB programmiert. Für die Auswertemethode IC/DV werden jeweils die Entladekurven der OCV-Messungen verwendet, um die Ableitungen zu bestimmen. Da durch die Bildung der Ableitung ein großes Rauschen entsteht, werden die Kurven durch ein Savitzky-Golay-Filter gefiltert. Vorteil des Savitzky-Golay Filters ist, dass Anteile von hohen Frequenzen nicht abgeschnitten werden [33–35]. Die IC/DV-Verläufe und EIS-Spektren werden anschließend automatisiert analysiert und die Alterungskennzahlen anhand der Gleichungen (1) – (3) und (7) - (9) gebildet. Abschließend erfolgt der Vergleich der beiden Messmethoden durch Gleichung (11).

## 4 Ergebnisse

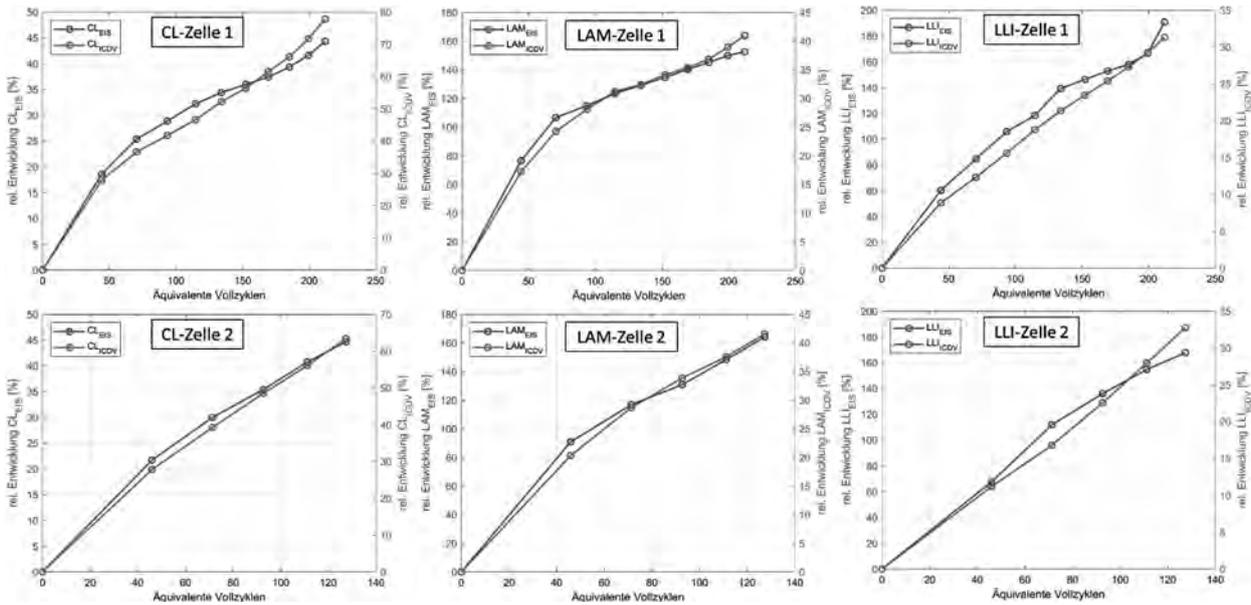
In diesem Kapitel werden zunächst die Messergebnisse der IC/DV- und der EIS-Methode separat vorgestellt und anschließend deren Aussagekraft, hinsichtlich der Entwicklung der einzelnen Alterungsmechanismen, verglichen. Die für die Auswertung verwendete Zellen werden nachfolgend als Zelle 1 und Zelle 2 bezeichnet.

Für die Bewertung des SOH der Zellen wird der Rückgang der nutzbaren Zellkapazität betrachtet. Als Kriterium für das Lebensdauerende (end of life, EOL) wird der

Wert der nutzbaren Restkapazität von 80 % der Nennkapazität gewählt. Zelle 2 erreicht das EOL-Kriterium bereits nach 250 durchlaufenen Lade-/Entladezyklen, welche 85 EFC entsprechen. Zelle 1 hingegen erreicht das EOL erst nach 450 Zyklen bzw. 125 EFC. Für die weitere Untersuchung der Alterungsentwicklung wurden die Messungen bis zu einem SOH von ca. 70 % fortgeführt. Trotz identischer Zelltypen und äquivalenter Prüfparameter weist Zelle 2 eine deutlich stärkere Alterung auf, deren Ursachen im Folgenden untersucht werden.

### 4.1 Messergebnisse der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie-Methode

In Abbildung 6 wird die relative Entwicklung der einzelnen Alterungsmechanismen in Bezug auf den Startwert der ersten EIS-Messung veranschaulicht. Bei der Betrachtung der einzelnen Entwicklungen fällt auf, dass die jeweiligen Alterungsmechanismen beider Zellen bis etwa 50 EFC ähnliche Verläufe annehmen und darauffolgend bei Zelle 2 schneller ansteigen. Der abweichende Verlauf von Zelle 2 ist auf die stärkere Alterung und die damit geringere Anzahl der erreichten EFC bis zum Lebensdauerende zurückzuführen. Auffällig ist, dass beim Erreichen des jeweiligen EOL die relativen Alterungsentwicklungen der Zellen ähnliche Beträge aufweisen, obwohl Zelle 2 weniger EFC durchlaufen hat. Die geringeren EFC rühren von einem erhöhten Innenwiderstand der Zelle, wodurch die Spannungsgrenzen durch eine Ladung mit konstantem Strom deutlich schneller erreicht



**Abbildung 7:** Vergleich der relativen Entwicklungstrends der einzelnen Alterungsmechanismen beider Zellen zur Ermittlung einer übereinstimmenden Aussagekraft beider Auswertemethoden Inkrementelle Kapazität/Differentielle Spannung (ICDV) und Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).

werden und weniger Ladung transferiert wird. Während beide Zellen zu Beginn der Messung eine hohe relative-Entwicklung des LAM aufweisen, nimmt bei Zelle 1 LAM im weiteren Verlauf ab und verhält sich annähernd linear zu den EFC. Nach dem Erreichen von 80 % SOH der Zelle 1 ist ein deutlicher Anstieg von LLI durch eine höhere Steigung zu erkennen. Dies lässt sich durch die starke Ausbildung des zweiten Halbkreises im Impedanzspektrum von Zelle 1 erklären. Die erste EIS-Messung liefert nahezu identische Impedanzspektren und somit übereinstimmende Startwerte, wodurch ein Vergleich der Alterung über die relative Entwicklung zulässig ist.

#### 4.2 Messergebnisse der Inkrementellen Kapazität/Differentiellen Spannung

Die durch die IC/DV-Methode ermittelten, relativen Entwicklungen der Alterungsmechanismen sind ebenfalls in Abbildung 6 illustriert. Ähnlich wie bei den Entwicklungsverläufen der EIS-Methode korrelieren die Verläufe beider Zellen bis etwa 50 EFC. Bei steigender Zyklenzahl ist bei Zelle 2 eine jeweils stärkere Alterung zu verzeichnen. Bei steigender Anzahl der äquivalenten Voltzyklen (EFC) ist bei Zelle 2 jeweils eine höhere Steigung der Alterungsmechanismen erkennbar, wodurch das EOL schneller erreicht wird. Trotzdem weisen beide Zellen bei dem Erreichen des jeweiligen EOL nahezu äquivalente Beträge der jeweiligen Alterungsentwicklungen auf. Die Bestimmung des Innenwiderstands durch die Pulsstrommethode beinhaltet den Widerstand der SEI-Schicht. Die Effekte des Anwachsens der SEI werden somit zusätzlich im CL berücksichtigt. Nach dem Erreichen des EOL wird

bei Zelle 1 deutlich, dass der CL zunimmt. Bei Betrachtung des LAM wird eine Proportionalität der Abnahme des Peaks der IC-Verläufe, wie in Abbildung 5 ersichtlich, zu dem SOH beobachtet, was bereits in der Veröffentlichung [13] bewiesen wurde. LLI wird in dieser Methode über den Rückgang der nutzbaren Zellkapazität bestimmt und verhält sich bei beiden Zellen annähernd linear. Auch bei dieser Methode nehmen die Startwerte ähnlich Werte an. Damit ist ein Vergleich der Alterungsentwicklung beider Zellen zulässig.

#### 4.3 Vergleich der Methoden

Aufgrund der unterschiedlichen Auswerteverfahren liefern die IC/DV- und EIS-Methode abweichende Startwerte für die einzelnen Alterungsmechanismen. Somit ergibt sich eine abweichende Skalierung der relativen Entwicklungen bezogen auf die unterschiedlichen Startwerte. Ein anschaulicher Vergleich der Entwicklungstrends beider Methoden wird durch eine Faktorbildung nach Gleichung (11) ermöglicht. Abbildung 7 stellt für jeden Alterungsmechanismus die Entwicklungsverläufe beider Messmethoden und einzelnen Zellen dar. Zur Bewertung der Übereinstimmung des Entwicklungsverlaufs beider Messverfahren wird die Standardabweichung der jeweiligen Faktoren aus Gleichung (11) gebildet. Somit kann durch kleine Standardabweichungen eine nötige Übereinstimmung beider Methoden bewiesen werden. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für die Faktormittelwerte und deren Standardabweichung dargestellt. Der optische Vergleich der Entwicklungstrends beider Messmethoden zeigt für beide Zellen eine hohe Ähnlichkeit für alle drei Alterungsmechanismen.

Alterungsmechanismus		Faktormittelwert [-]	rel. Standardabweichung [%]
CL	Zelle 1	0,64	7,52
	Zelle 2	0,74	4,15
LLI	Zelle 1	6,31	6,71
	Zelle 2	5,88	9,90
LAM	Zelle 1	4,03	5,62
	Zelle 2	4,06	5,92

**Tabelle 1:** Ergebnisse des Vergleichs über den Faktormittelwert und der Standardabweichung für die einzelnen Alterungsmechanismen CL, LLI und LAM beider Zellen.

Die relativen Standardabweichungen von 7,52 % bei Zelle 1 und 4,15 % bei Zelle 2 verdeutlichen eine hohe Übereinstimmung der ermittelten Trendentwicklungen des CL durch beide Messmethoden. Die Ergebnisse für den Korrelationskoeffizienten ergeben für Zelle 1 einen Wert von 0,987 und für Zelle 2 einen Wert von 0,998. Anhand der Werte für den Korrelationskoeffizienten nahe eins wird eine lineare Abhängigkeit beider Messmethoden bewiesen.

Für LAM ergeben sich relative Standardabweichungen von 5,62 % bei Zelle 1 bzw. 5,92 % bei Zelle 2. Somit ist die Aussagekraft beider Methoden für den Entwicklungsverlauf von LAM annähernd kongruent. Ebenfalls die Werte für den Korrelationskoeffizienten von 0,994 (Zelle 1) und 0,997 (Zelle 2) belegen diese lineare Abhängigkeit.

Die annähernd linearen Verläufe der relativen Entwicklungen von LLI lassen auf eine gute Korrelation der beiden Messmethoden schließen. Dies lässt sich durch die Korrelationskoeffizienten von 0,993 (Zelle 1) und 0,986 (Zelle 2) begründen. Durch die relativen Standardabweichungen von 6,71 % (Zelle 1) und 9,90 % (Zelle 2) lässt sich eine hohe Übereinstimmung der Entwicklungstrends des LLI erkennen.

Anhand des Vergleichs der beiden Messmethoden kann nachgewiesen werden, dass beide Methoden ähnliche Entwicklungstrends aufweisen. Durch die hohe Übereinstimmung der Entwicklungsverläufe ist sowohl die EIS- als auch die IC/DV-Methode für die Ermittlung der einzelnen Alterungsmechanismen zulässig.

## 5 Diskussion

Aufgrund des entstehenden Mischverhaltens bei der Messung von Batteriepacks ist die Bestimmung der definierten Alterungsmechanismen nur für einzelne Batteriezellen möglich. Da es sich bei dem verwendeten Zelltyp

um Hochenergie-Zellen handelt, werden sehr geringe Ladeströme bis 0,5 C empfohlen. Für eine beschleunigte Alterungssimulation wurde allerdings eine Ladestromstärke von 1 C gewählt. Obwohl die Plausibilität der Messergebnisse dadurch nicht beeinträchtigt wird, wirkt sich eine höhere Ladestromstärke auf eine geringe Zyklenzahl und damit auf eine stärkere Zellalterung aus.

Trotz der unterschiedlichen Zeitverläufe der Zellalterung weisen beide Zellen eine hohe Übereinstimmung bei der Entwicklung der einzelnen Alterungsmechanismen auf. Dabei ist auffällig, dass die getesteten Zellen beim Erreichen von 80 % der nutzbaren Restkapazität nahezu dieselben relativen Werte aufweisen, obwohl Zelle 2 eine deutlich geringere Anzahl der EFC durchläuft. Für eine genauere Betrachtung, besonders zu Beginn der Alterungsentwicklung, ist eine häufigere Messung, beispielsweise bereits nach 50 Lade-/Entladezyklen, empfehlenswert.

Die gesamte Degradation einer Zelle resultiert aus einer Kombination aus CL, LLI und LAM. Allerdings tritt eine beachtliche Überschneidung der einzelnen Mechanismen auf, sodass die Gesamalterung keiner Addition der drei Mechanismen entspricht. Aus diesem Grund müssen die einzelnen Alterungsmechanismen getrennt voneinander analysiert werden. Anhand der Steigung des einzelnen Kurvenverlaufes kann die momentane Intensität des Alterungsmechanismus erkannt und beschrieben werden. Die Bildung von EFC ist jedoch für einen reliablen Vergleich verschiedener Belastungsprofile unabdingbar. Durch die Bestimmung des Innenwiderstandes über die Pulsstrommethode konnte in dieser Arbeit der Leitfähigkeitsverlust bestimmt und zulässig mit dem anhand der EIS-Methode ermittelten CL verglichen werden. Dabei ist zu beachten, dass der Innenwiderstand einer Zelle zusätzlich den Widerstand der SEI-Schicht beinhaltet, während die EIS-Methode den Effekt des SEI-Wachstums lediglich im LLI berücksichtigt.

Aufgrund der unterschiedlichen Auswerteverfahren und diverser Startwerte muss der Vergleich der IC/DV- und EIS-Methode zwingend über eine Faktorbildung erfolgen. Somit kann die unterschiedliche Skalierung der Messmethoden relativiert werden und ein zulässiger Vergleich erfolgen.

Durch weitere Analysemethoden können die Effekte und Ursachen der auftretenden Alterungsmechanismen auf einzelne Zellbauteile zugeordnet werden [36, 37].

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Alterungsentwicklung in NCA Li-Ionen Zellen. Dafür wurde die Gesamalterung einer Batteriezelle in die drei Alterungsmechanismen Verlust von Leitfähigkeit, den Verlust von Lithiuminventar und den Verlust von Aktivmaterial unterteilt. Diese Degradationsmechanismen wurden anhand

zwei voneinander unabhängigen Messmethoden bestimmt und analysiert. Als Messverfahren wurden die Elektrochemische Impedanzspektroskopie und die Aufnahme der Leerlaufspannung, deren Ableitungen die Inkrementelle Kapazität/Differentielle Spannung liefert, gewählt. Beide Methoden dienen zur Detektion aller drei Alterungsmechanismen und wurden in dieser Arbeit auf eine reliable und zulässige Aussagekraft überprüft.

Die Bewertung der einzelnen Alterungsmechanismen erfolgt über die relative Entwicklung, bezogen auf einen definierten Startwert, welcher durch die erste Messung des Prüfplans ermittelt wird. Aufgrund der unterschiedlichen Auswerteverfahren der Alterungsmechanismen ergeben sich für beide Messmethoden verschiedene Startwerte und dadurch eine abweichende Skalierung. Durch den Vergleich der Entwicklungstrends kann nachgewiesen werden, dass die beiden Messmethoden ähnliche Degradationsverläufe und dadurch eine übereinstimmende Aussagekraft besitzen. Demnach sind beide Messmethoden für die Entwicklungsanalyse der drei definierten Alterungsmechanismen (CL, LLI und LAM) geeignet und zulässig. Alterungsmodelle können somit detaillierter aufgebaut und parametrisiert werden. Die Ergebnisse sollen in weiteren Untersuchungen in geeignete Modelle implementiert werden.

Diese Arbeit bildet die Grundlage für eine genauere Untersuchung der auftretenden Alterungseffekte in Li-Ionen Zellen. Unabhängig von der verwendeten Messmethode liefert der in dieser Arbeit entwickelte Mess- und Auswertalgorithmus die grundlegende Datenaufbereitung für die Analyse der Alterungsmechanismen in Li-Ionen Zellen. Dabei kann der Einfluss verschiedener Prüfparameter und Nutzungsprofile auf die Intensität der Alterungsentwicklung untersucht werden. Durch das automatisierte Auswerteverfahren kann eine reliable Datenbereitstellung mit enormer Zeitersparnis gewährleistet werden. Anhand der ermittelten Degradationssentwicklungen kann das optimale Betriebsfenster einer Zelle durch kritische Spannungsbereiche, zulässige C-Raten oder sonstige Einflussparameter erkannt und beispielsweise an das Batteriemangement im späteren Einsatz übermittelt werden. Die bereitgestellten Daten können außerdem die Basis von Alterungsmodellen von Li-Ionen Zellen bilden. Somit können verschiedene Batteriezellen je nach gewünschtem Einsatzgebiet ausgewählt und die Lebensdauer und Leistungsfähigkeit erheblich optimiert werden.

#### Literatur

- [1] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [2] A. Jossen und W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 2. Aufl., 2019.
- [3] M. Sterner und I. Stadler, *Energiespeicher: Bedarf, Technologien, Integration*. Berlin: Springer Vieweg,

- 2014.
- [4] J.-K. Park, *Principles and applications of lithium secondary batteries*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. [Online]. Verfügbar unter: <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10570738>
- [5] A. Kwade *et al.*, „Current status and challenges for automotive battery production technologies“, *Nat Energy*, Jg. 3, Nr. 4, S. 290–300, 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0130-3.
- [6] J. Vetter *et al.*, „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Jg. 147, 1-2, S. 269–281, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [7] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce und D. A. Howey, „Degradation diagnostics for lithium ion cells“, *Journal of Power Sources*, Jg. 341, S. 373–386, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [8] C. Pastor-Fernández, K. Uddin, G. H. Chouchelamane, W. D. Widanage und J. Marco, „A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems“, *Journal of Power Sources*, Jg. 360, S. 301–318, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.042.
- [9] N. Watrin, B. Blunier und A. Miraoui, „Review of adaptive systems for lithium batteries State-of-Charge and State-of-Health estimation“ in *2012 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*, Dearborn, MI, USA, 2012, S. 1–6, doi: 10.1109/ITEC.2012.6243437.
- [10] S. Zhao, F. Wu, L. Yang, L. Gao und A. F. Burke, „A measurement method for determination of dc internal resistance of batteries and supercapacitors“, *Electrochemistry Communications*, Jg. 12, Nr. 2, S. 242–245, 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2009.12.004.
- [11] A. Barai, K. Uddin, W. D. Widanage, A. McGordon und P. Jennings, „A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells“ (eng), *Scientific reports*, Jg. 8, Nr. 1, S. 21, 2018, doi: 10.1038/s41598-017-18424-5.
- [12] C. Pastor-Fernández, W. D. Widanage, G. H. Chouchelamane und J. Marco, „A SoH Diagnosis and Prognosis Method to Identify and Quantify Degradation Modes in Li-ion Batteries using the IC/DV technique“ in *6th Hybrid and Electric Vehicles Conference (HEVC 2016)*, London, UK, 2017, 6 (6 .)-6 (6 .), doi: 10.1049/cp.2016.0966.
- [13] M. Bercibar *et al.*, „SOH Estimation and Prediction for NMC Cells Based on Degradation Mechanism Detection“ in *2015 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, Montreal, QC, Canada, 2015, S. 1–6, doi: 10.1109/VPPC.2015.7353020.
- [14] D. Ansean *et al.*, „Lithium-ion battery degradation indicators via incremental capacity analysis“ in *2017 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2017 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC / I&CPS Europe)*, Milan, Italy, 2017, S. 1–6, doi: 10.1109/EEEIC.2017.7977776.
- [15] C. Pastor-Fernandez, W. Dhammika Widanage, J. Marco, M.-A. Gama-Valdez und G. H. Chouchelamane,

- „Identification and quantification of ageing mechanisms in Lithium-ion batteries using the EIS technique“ in *2016 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*, Dearborn, MI, 27.06.2016 - 29.06.2016, S. 1–6, doi: 10.1109/ITEC.2016.7520198.
- [16] M. Lewerenz, A. Marongiu, A. Warnecke und D. U. Sauer, „Differential voltage analysis as a tool for analyzing inhomogeneous aging: A case study for LiFePO<sub>4</sub>/Graphite cylindrical cells“, *Journal of Power Sources*, Jg. 368, S. 57–67, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.09.059.
- [17] S. Schindler und M. A. Danzer, „A novel mechanistic modeling framework for analysis of electrode balancing and degradation modes in commercial lithium-ion cells“, *Journal of Power Sources*, Jg. 343, S. 226–236, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.026.
- [18] M. Bercibar, M. Dubarry, N. Omar, I. Villarreal und J. van Mierlo, „Degradation Mechanism Detection for NMC Batteries based on Incremental Capacity Curves“, *WEVJ*, Jg. 8, Nr. 2, S. 350–361, 2016, doi: 10.3390/wevj8020350.
- [19] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu und B. Yann Liaw, „Incremental Capacity Analysis and Close-to-Equilibrium OCV Measurements to Quantify Capacity Fade in Commercial Rechargeable Lithium Batteries“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Jg. 9, Nr. 10, A454, 2006, doi: 10.1149/1.2221767.
- [20] M. Dubarry, C. Truchot und B. Y. Liaw, „Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model“, *Journal of Power Sources*, Jg. 219, S. 204–216, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.016.
- [21] C. Birkl, „Diagnosis and Prognosis of Degradation in Lithium-Ion Batteries“, University of Oxford. [Online]. Verfügbar unter: <https://ora.ox.ac.uk/objects/uuid:7d8ccb9c-1469-4209-9995-5871fc908b54>. Zugriff am: 12. August 2019.
- [22] M. K. Gulbinska, Hg., *Lithium-ion battery materials and engineering: Current topics and problems from the manufacturing perspective*. London, Heidelberg, New York, Dordrecht: Springer, 2014.
- [23] J. P. Schmidt, „Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen“.
- [24] B. Bedürftig, „Erstellung eines Li-Ionen Zellmodells unter Berücksichtigung physikalischer und chemischer Zelleffekte“, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg, 2015.
- [25] Y. Olofsson, J. Groot, T. Katrasnik und G. Tavcar, „Impedance spectroscopy characterisation of automotive NMC/graphite Li-ion cells aged with realistic PHEV load profile“ in *2014 IEEE International Electric Vehicle Conference (IEVC)*, Florence, 2014, S. 1–6, doi: 10.1109/IEVC.2014.7056095.
- [26] M. Oldenburger *et al.*, „Investigation of the low frequency Warburg impedance of Li-ion cells by frequency domain measurements“, *Journal of Energy Storage*, Jg. 21, S. 272–280, 2019, doi: 10.1016/j.est.2018.11.029.
- [27] S. Käbitz, „Investigation of the aging of lithium-ion batteries using electroanalysis and electrochemical impedance spectroscopy“.
- [28] P. Keil, *Aging of lithium-ion batteries in electric vehicles*. München, 2017.
- [29] M. Messing, T. Shoa und S. Habibi, „Lithium-Ion Battery Relaxation Effects“ in *2019 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*, Detroit, MI, USA, 6/19/2019 - 6/21/2019, S. 1–6, doi: 10.1109/ITEC.2019.8790449.
- [30] P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [31] A. Roach, *Statistik für Ingenieure: Wahrscheinlichkeitsrechnung und Datenauswertung endlich verständlich ; [Beispielaufgaben mit ausführlichen Lösungen]*. Berlin: Springer Spektrum, 2014.
- [32] R. L. Wasserstein und N. A. Lazar, „The ASA Statement on p -Values: Context, Process, and Purpose“, *The American Statistician*, Jg. 70, Nr. 2, S. 129–133, 2016, doi: 10.1080/00031305.2016.1154108.
- [33] A. Savitzky und M. J. E. Golay, „Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures“, *Anal. Chem.*, Jg. 36, Nr. 8, S. 1627–1639, 1964, doi: 10.1021/ac60214a047.
- [34] H. Azami, K. Mohammadi und B. Bozorgtabar, „An Improved Signal Segmentation Using Moving Average and Savitzky-Golay Filter“, *JSIP*, Jg. 03, Nr. 01, S. 39–44, 2012, doi: 10.4236/jsip.2012.31006.
- [35] J. & O. Guiñón, Emma & García-Antón und V. José & Pérez-Herranz, „Moving Average and Savitzki-Golay Smoothing Filters Using Mathcad“, *International Conference on Engineering Education*, 2007.
- [36] K. Richter *et al.*, „Surface Film Formation and Dissolution in Si/C Anodes of Li-Ion Batteries: A Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy Depth Profiling Study“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 123, Nr. 31, S. 18795–18803, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b03873.
- [37] N. Delpuech *et al.*, „Mechanism of Silicon Electrode Aging upon Cycling in Full Lithium-Ion Batteries“ (eng), *ChemSusChem*, Jg. 9, Nr. 8, S. 841–848, 2016, doi: 10.1002/cssc.201501628.