

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 1 – Kurzbericht

Vorhabenbezeichnung: BALd – <u>B</u> eschleunigte <u>A</u> lterungs- und <u>L</u> ebens <u>d</u> auerprognose	
Zuwendungsempfänger: Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT)	Förderkennzeichen 03XP0320D
Projektleiter*in Prof. Dr. Dirk Uwe Sauer (RWTH – ISEA) Projektleitung am KIT: Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel (KIT – TVT)	Laufzeit 01.12.2020 – 30.04.2024

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung

Das übergeordnete Ziel des Projektes BALd war eine valide beschleunigte Lebensdauerprognose von Lithium-Ionen Batterien (LIB) durch Labortests für reale Anwendungen. Dabei sollte mit zyklischen Alterungstests innerhalb von drei, sechs und zwölf Wochen eine Extrapolation möglich sein. Mit dem Teilvorhaben am Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) sollte die Möglichkeit der Alterungsbeschleunigung mittels verschiedener Temperatureffekte untersucht werden. Untersuchungen am TVT¹ hatten bereits gezeigt, dass instationäre Temperaturen eine bisher nicht verstandene Alterungsbeschleunigung verursachten. Ebenso haben Temperaturgradienten aufgrund von Seitenkühlung zu einem höheren Kapazitätsverlust im Vergleich zu Tabkühlung geführt². Diese Ansätze sollten im Rahmen des Projekts auf Eignung zur Alterungsbeschleunigung ohne zusätzliche Alterungsmechanismen bei herkömmlicher Nutzung untersucht ggf. verbessert werden.

2. Ablauf des Vorhabens

Zur Zielerreichung wurden zuerst Vorarbeiten wie die Auswahl der Projektzellen, die Definition übergeordneter Prüfpläne und Parameter zur Alterungsbeschleunigung durchgeführt. Für die bessere Vergleichbarkeit über die Alterung und zur Parametrierung des thermisch-elektrischen Alterungsmodells wurde die Projektzelle LiFun am KIT-TVT thermisch und elektrisch charakterisiert. Diese Daten wurden entsprechend des Datenaustausches über die Plattform Kadi4Mat³ bereitgestellt. Für diese Pouchzelle wurde außerdem ein Alterungsversuchsstand konzipiert, aufgebaut und in Betrieb genommen mit dem transiente⁴ und inhomogene Randbedingungen präzise aufgeprägt werden können. Die Inbetriebnahme beinhaltete eine Kontrolle der tatsächlichen Oberflächentemperaturen auch bei Temperaturwechseln und eine

Kontrolle der Zelltemperaturen mittels thermischer Simulation durch den Projektpartner RWTH-ISEA. Zudem wurde eine automatisierte Auswertungsroutine weiterentwickelt.

In einer ersten Alterungsreihe konnte eine starke Alterungsbeschleunigung innerhalb von 12 Wochen mittels der Temperaturwechsel erreicht werden⁴ nicht jedoch durch inhomogene Temperaturen. Verschiedene nicht-invasive und invasive Methoden wurden zur Analyse der Degradationsmodi und Alterungsmechanismen angewandt. Bei der gewählten Referenz C-Rate und niedrigen Ladetemperaturen konnte in der Post-mortem Analyse in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner RWTH-ISEA Plating nachgewiesen werden⁴. Aus diesem Grund wurde eine zweite Alterungsreihe bei mildereren Bedingungen durchgeführt. In einer weiteren Studie wurde der Einfluss der transienten Temperaturen während der Alterung auf die thermischen Stoffdaten untersucht. Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Zellebene wurde mit den gewonnenen Erkenntnissen eine weitere Alterungsreihe bei einer Zelle mit nickelreicher Kathode (92% Nickel) und einem Graphit-SiO_x Blend (90 % Graphit und 10 % SiO_x) durchgeführt.

3. Wesentliche Ergebnisse

Die als Grundlage für die Alterungsbeschleunigung verwendeten instationären Temperaturrandbedingungen¹ haben auch in der Alterungsstudie an den Projektzellen mit der Zellchemie NMC532 – Graphit zu einer Alterungsbeschleunigung innerhalb von 12 Wochen geführt. Als Beispiel hat eine Zelle mit einem Temperaturwechsel zwischen 5 °C und 45 °C drei Mal schneller Kapazität verloren als die Referenzzelle, die bei homogenen 25 °C gealtert wurde. Durch Capacity Difference Analysen (CDA)⁵ wurde vorhergesagt, dass entweder Inhomogenitäten oder lokale Deckschichtbildung zu dem erhöhten Kapazitätsverlust führen. Die lokale Deckschichtbildung konnte durch die Zellöffnung im Zuge der Post-mortem-Analysen in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner RWTH-ISEA bewiesen werden. Außerdem konnten die Stellen der Deckschichtbildung auf die Temperaturfelder zu Beginn der Ladung während des Temperaturwechsels zurückgeführt werden. Es wird vermutet, dass sich an Stellen höherer Temperatur erhöhte Stromdichten ausbilden, die zu Lithium-Plating führen. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die Temperaturwechsel zwar nicht die Alterungsmechanismen bei homogenen Temperaturen beschleunigen, aber vermutlich reale Anwendungsszenarien nachbilden, in denen Temperaturwechsel auftreten können. ⁴

Eine Alterungsbeschleunigung durch Temperaturwechsel konnte sowohl bei geringeren C-Raten und Temperaturdifferenzen bei der Projektzelle NMC532 – Graphit also auch bei einer anderen Zellchemie nickelreicher Kathode (92% Nickel) und einem Graphit-SiO_x Blend (90 % Graphit und 10 % SiO_x) bestätigt werden.

Referenzen

1. Werner, D., Paarmann, S., Wiebelt, A. & Wetzel, T. Inhomogeneous Temperature Distribution Affecting the Cyclic Aging of Li-Ion Cells. Part I: Experimental Investigation. *Batteries* **6**, 13 (2020).
2. Hunt, I. A., Zhao, Y., Patel, Y. & Offer, J. Surface Cooling Causes Accelerated Degradation Compared to Tab Cooling for Lithium-Ion Pouch Cells. *J. Electrochem. Soc.* **163**, 1846–1852 (2016).
3. kadi4mat. <https://greenbattnutzung.kadi4mat.iwf.ing.tu-bs.de/>.
4. Cloos, L. *et al.* Thermal Transients to Accelerate Cyclic Aging of Lithium-Ion Batteries. *Batteries & Supercaps* **7**, e202300445 (2024).
5. Lewerenz, M., Warnecke, A. & Sauer, D. U. Introduction of capacity difference analysis (CDA) for analyzing lateral lithium-ion flow to determine the state of covering layer evolution. *Journal of Power Sources* **354**, 157–166 (2017).

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 2 – Eingehende Darstellung

Vorhabenbezeichnung: BALd – <u>B</u> eschleunigte <u>A</u> lterungs- und <u>L</u> ebens <u>d</u> auerprognose	
Zuwendungsempfänger: Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT)	Förderkennzeichen 03XP0320D
Projektleiter*in Prof. Dr. Dirk Uwe Sauer (RWTH – ISEA) Projektleitung am KIT: Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel (KIT – TVT)	Laufzeit 01.12.2020 – 30.04.2024

1. Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse des Teilvorhabens

Projektzelle und standardisierte Messverfahren (AP0.1 – Alle Projektpartner)

Im ersten Schritt wurden die **zu untersuchenden Li-Ionen Zellen für das gesamte Projekt** von allen Projektpartnern gemeinsam ausgesucht. Dabei wurden unterschiedliche Zellanforderungen wie Form, Zellchemie sowie Leistungs- und Energiedichte in Betracht gezogen. Ebenfalls spielte die Verfügbarkeit eine wesentliche Rolle, da eine große Anzahl an Zellen für alle Partner benötigt wird. Der intensive Austausch aller Projektpartner während der Zellauswahl soll die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherstellen und Synergieeffekte erzeugen. Die ausgewählten Zellen sowie Kernparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Vergleich der im Projekt BALd untersuchten Zellen

Hersteller & Zellname	Zellchemie	Zellform	Nennkapazität
Samsung 35E	Si-Gr/NCA	Zylindrisch	3,4 Ah
LiFun 103962	Gr/NMC532	Pouch	3,4 Ah
VW ID.3	Gr/NMC	Pouch	78 Ah

Zunächst wurde beschlossen eine Rundzelle mit Siliziumanteil auf der Anode zu bestellen. Als geeignete Zelle wurde hierfür die Samsung 35E mit 3,4 Ah Nennkapazität ausgewählt mit einem Gemisch aus Silizium und Graphit auf der Anode sowie NCA auf der Kathode. Ein ebenfalls wichtiges Auswahlkriterium für diese Zelle, war die bereits vorhandene Fülle an Literaturergebnissen, welche einen Vergleich zu den in BALd angestrebten beschleunigten Alterungsmessungen optimal erlauben. Die rasche Verfügbarkeit dieser Zelle spielte ebenfalls eine Rolle.

Die zweite zu untersuchende Zelle ist eine Pouch-Zelle der Marke LiFun mit ebenfalls 3,4 Ah Nennkapazität. Die Hauptauswahlkriterien der zweiten Zelle waren eine andere Zellchemie sowie Zellform zu untersuchen. Anodenseitig besteht die Zelle aus Graphit und auf der Kathode findet sich NMC. Ebenfalls können an dieser Pouch-Zelle Parameter wie Druck und Temperaturverteilung von den Partnern der THI Ingolstadt bzw. dem KIT-TVT besser untersucht werden. Die Verantwortlichkeit bei der Beschaffung der Samsung 35E und der LiFun-Zelle lag beim ISEA der RWTH Aachen.

Darüber hinaus wurde beschlossen eine **einheitliche Verspannungseinrichtung** für die LiFun-Zelle zu konstruieren. Diese wurde hauptsächlich von den Projektpartnern an der THI Ingolstadt entworfen. Die Beschaffung der Halterung erfolgte durch das ISEA und die Optimierung und Prüfung erfolgte durch die Zusammenarbeit der Partner THI Ingolstadt, ISEA sowie KIT-TVT. Ebenfalls mussten die Zelleleiter der LiFun-Zellen mit Hiluminstreifen verlängert werden, um die Benutzung des Zellhalters zu ermöglichen.

Um vergleichbare Charakteristika aus den beschleunigten Alterungsmessungen zu extrahieren, wurde eine **standardisierte Messverfahren zur Bestimmung von Zellparametern** zusammen mit allen beteiligten Partnern entwickelt (Umsetzung s. Abbildung 5). Die Charakterisierungsroutine findet bei einer Referenztemperatur von 25°C statt und setzt sich aus der Messung der Kapazität bei einer Stromrate von C/3, der Vermessung einer quasi-OCV (qOCV) mit C/15 Stromrate sowie Pulsmessungen zur Berechnung des Innenwiderstandes bei 10%, 50% und 90 % SOC mit verschiedenen Stromraten zusammen. Die Entladekapazität mit C/3 wird genutzt um Aussagen über den aktuellen Alterungszustand der Batterie treffen zu können. Die mit niedrigerer Stromrate gemessene qOCV bei C/15 wird genutzt um mithilfe der differentiellen Spannungsanalyse (DVA) sowie der inkrementellen Kapazitätsanalyse (ICA) Aussagen über auftretende Degradationsmechanismen und deren Ursachen zu treffen. Bei der Auswahl der Stromrate für die qOCV wurden Vorversuche am ISEA und am KIT-TVT an unterschiedlichen Projektzellen durchgeführt um einen Kompromiss zwischen Dauer der Messung und Aussagekraft zu finden. Die Pulsmessungen werden bei Stromraten von 0,7C, 1C und 1,4C durchgeführt. Diese werden genutzt um den Innenwiderstand zu berechnen, um dadurch Aussagen zur Leistungsfähigkeit der Zelle über der Alterung zu treffen. Die Pulsmessungen finden an den Randbereichen bei 10 % und 90 % SOC nur in Lade bzw. Entladerichtung statt und bei 50% SOC sowohl in Lade- als auch Entladerichtung. Dadurch soll verhindert werden, dass an den Randbereichen die Spannungsgrenzen der jeweiligen Zelle überschritten werden. (C-Raten beziehen sich auf Samsung und LiFun 3,4 Ah Referenzzellen.)

Konzipierung und Aufbau des Testsetups (UAP 1.1)

Die einheitlich konzipierte **Verspannungsvorrichtung** der LiFun Pouchzelle musste für die gezielte **Temperierung** angepasst werden. An wichtige thermische Aspekte wurde bereits bei der allgemeinen Konstruktion gedacht. Dazu zählt die thermische Masse, die einerseits kleine Temperaturschwankungen abdämpft und andererseits die Trägheit des Systems bei den geplanten Temperaturwechseln bestimmt und somit bestimmend für die Geschwindigkeit des Temperaturwechsels ist. Das Einbringen von Kühlkanälen zur direkten Temperierung

der Zellen über die Verspannungsplatten ermöglichte individuelle thermische Randbedingungen. Bei der Konstruktion wurde daher auf eine gleichmäßige Verspannung, Platz für Temperierkanäle und elektrische Kontaktierung geachtet. Auch auf einen möglichst hohen Wärmeübergang bei einem handhabbaren Druckverlust wurde ebenso geachtet. Ebenfalls wurde die elektrische Kontaktierung für eine erhöhte Temperaturstabilität optimiert. Die elektrische Kontaktierung mittels 3D-Druck aus dem Kunststoff PLA war bei den Projektpartnern ausreichend, zeigt aber bereits bei 60 °C Verformungen. Es wurden daher feste Positionierungspassungen für die Kontaktstifte konstruiert, die Dicke der Plättchen erhöht und als Material der Kunststoff Polyoxymethylen (POM) eingesetzt, das deutlich temperaturstabiler ist (siehe Abbildung 1).

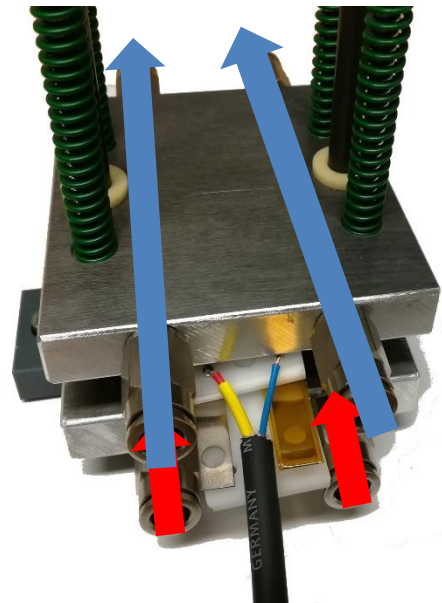


Abbildung 1: Vollständige Zellhalterung mit eingebauter Zelle und Erweiterung durch Kühlkanäle zur direkten Fluidtemperierung, schematisch rechts gezeigt für eine tiefere Temperatur oben und höhere Temperatur unten

Neben dem Design einer geeigneten Zellhalterung für alle Partner wird in diesem UAP 1.1 der **Versuchsstand** zur Untersuchung der Beschleunigung thermisch induzierter Alterung **konzipiert** und thermisch ausgelegt. Hierzu bilden

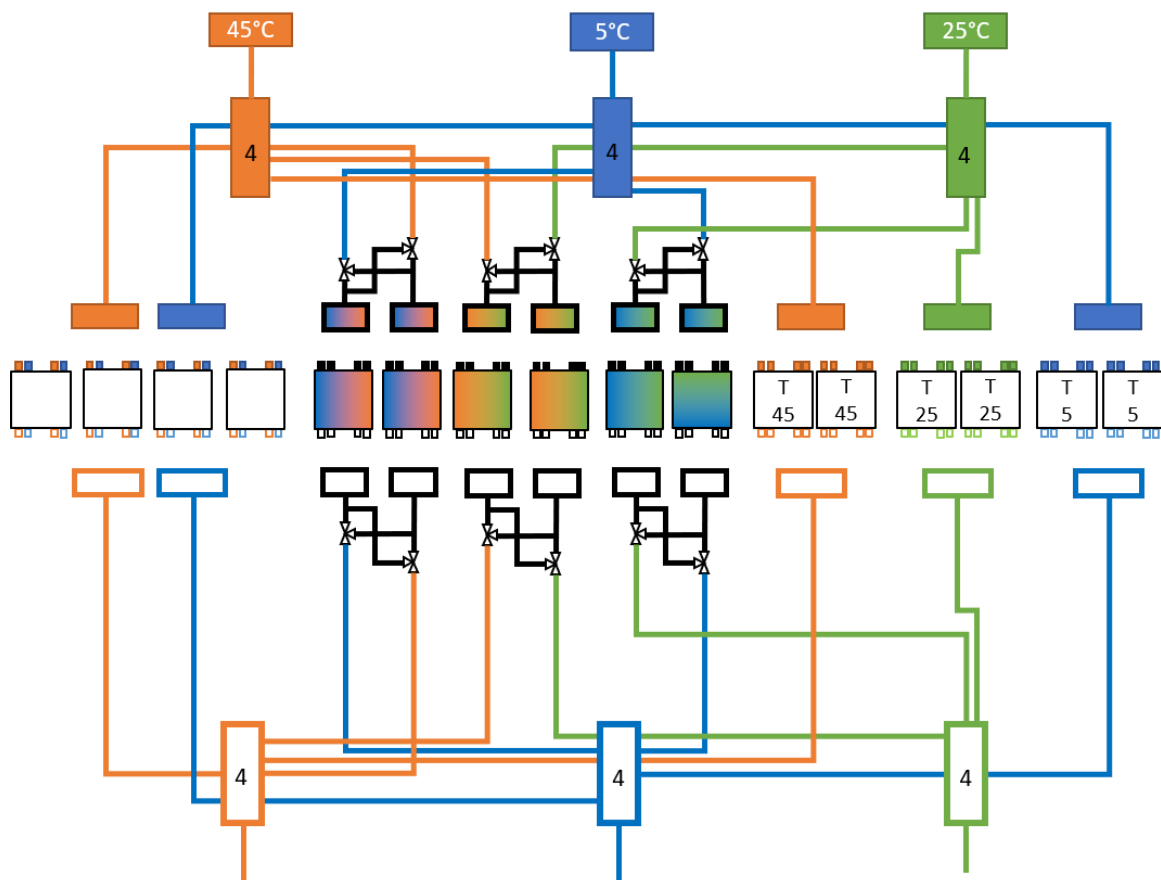


Abbildung 2: Schematische Darstellung der komplexen thermischen Verschaltung, ausgehend oben von drei Temperaturniveaus (blau: 5 °C, grün: 25 °C, orange: 45 °C) über verschiedene Verteilervorrichtungen und pneumatische Kugelhähne, um an den 16 Zellen die unterschiedlichen thermischen Randbedingungen aufprägen zu können.

die am KIT-TVT durchgeführten zyklischen Alterungsversuchsreihen an Pouch-Zellen aus den Publikationen von Werner et al.^{1,2} die Basis. Sie zeigen zuerst allgemein die hohe Bedeutung der Temperatur für die Performance und die Alterung von Lithium-Ionen Zellen auf. Insbesondere haben demnach instationäre Temperierszenarien einen signifikanten und noch nicht ausreichend verstandenen Einfluss auf das Alterungsverhalten. Daher sollen diese in diesem Rahmen einen besonderen Fokus erhalten. Daneben haben in anderen Untersuchungen auch inhomogene thermische Randbedingungen zu einer beschleunigten Alterung geführt³.

Für die Versuchsreihen wurden drei verschiedene Temperaturniveaus (s. Abbildung 2: blau: 5 °C, grün: 25 °C, orange: 45 °C) eingeplant, die jeweils mithilfe entsprechend temperierter Fluide aus Kryostaten bereitgestellt werden. Das Temperiermedium wurde über verschiedene Verteiler und im Falle der instationären Bedingungen über die pneumatischen Kugelhähne zu den 16 Zellen mit den acht verschiedenen Randbedingungen geführt. Um gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der Messungen sicherzustellen und Ausreißer direkt identifizieren und somit falsche Schlussfolgerungen ausschließen zu können, wurden jeweils zwei Zellen bei den gleichen Bedingungen untersucht. Zur Kontrolle der tatsächlichen Oberflächentemperaturen wurden Thermoelemente an der Oberfläche der Pouchzellen angebracht. Neben dem **Aufbau des Versuchsstandes** wurde auch die Automatisierung über LabVIEW (National Instruments) vorangetrieben. Mit Hilfe der Automatisierung konnten Temperaturwechsel und Prüfplansteuerung zeitoptimiert erfolgen.

Die anspruchsvolle **thermische Kontrolle** der Zellen über fluiddurchströmte Kühlplatten musste vor dem Beginn der Alterungstests kontrolliert und automatisiert werden. Temperaturwechsel in einer Größenordnung von 40 K sind mit dem Versuchsaufbau innerhalb von wenigen Minuten möglich (s. Abbildung 3). Die Abbildung zeigt die gemessenen Temperaturen an der Oberfläche der Pouchzelle. Die Temperaturtests haben aber auch ergeben, dass die Zieltemperaturen der inhomogenen stationären Randbedingungen („inhomogeneous steady-state“ (I_y)) in y-Richtung, also zwischen den Tabs, nicht erreicht werden können. Das liegt an der hohen Kühlplattendicke, die zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit nicht verändert werden sollte. Eine inhomogene Temperierung über die Dicke der Zelle konnte hingegen erreicht werden („inhomogeneous steady-state“ (I_z)).

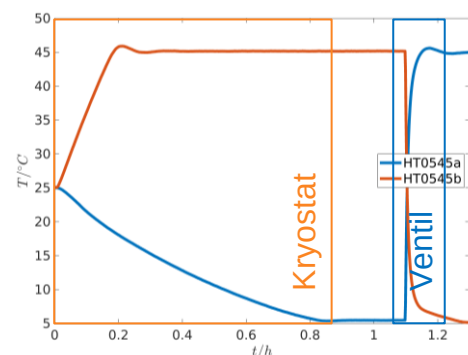


Abbildung 3: Temperaturwechsel durch Kryostaten und Ventil.

Zur Bewertung der beschleunigten Alterung wurde in Zusammenarbeit aller Projektpartner ein **Referenzprofil** definiert. Dieses stellt eine gängige Belastung dar. Mit den Ergebnissen aus der Referenzmessung lassen sich alle untersuchten Messergebnisse vergleichen. Die wichtigsten Punkte der Referenzmessung wurden wie folgt festgelegt:

1. Der Ladezyklus wurde auf 70% der nominalen Kapazität festgelegt, wobei die Zelle spannungsbasiert vollgeladen wird und dann Ah-basiert entladen wird. Dies entspricht in einer vereinfachten Form dem Nutzungsmuster einer Fahrzeugbatterie.

2. Die Stromraten wurden asymmetrisch gewählt mit in Laderichtung und Entladerichtung. Da die Spezifikation der Zellen einen höheren Entladestrom als Ladestrom vorsieht, soll hierdurch in beide Richtungen eine ähnlich hohe Belastung erfolgen.
3. Das EOL-Kriterium gilt als erreicht, wenn die gewünschte Kapazität von 70% der nom. Kapazität nicht mehr entladen werden kann, ohne die Entladeschlussspannung von 2,65 V zu erreichen.
4. Als Temperatur wurde 25°C gewählt, da es sich um eine gängige Betriebstemperatur für Fahrzeuge und mobile Endgeräte.

Zellcharakterisierungen (UAP 1.2)

Für die Samsung **35E** wurden Zellcharakterisierungsmessungen bei den Projektpartnern RWTH-ISEA durchgeführt. Diese beinhalten die initiale Vermessung der Zellen hinsichtlich Gewichts, Spannung und Widerstand, die Analyse der Notwendigkeit einer Nachformierung, die Untersuchung zur Festlegung der Stromrate für die qOCV mithilfe der differentiellen Spannungsanalyse (DVA) und der inkrementellen Kapazitätsanalyse (ICA) sowie jeweils einer EIS-Messung aller Zellen bei Raumtemperatur. Aus Vorarbeiten liegen am ISEA zusätzlich einige Daten für diese Zelle, wie Halbzellkurven und OCV-Balancing vor, auf die im Projekt zurückgegriffen werden kann. Die Notwendigkeit einer Nachformierung kann durch geeignete Zelltests überprüft werden. Notwendig wird diese, wenn die Zellkapazität im Laufe der ersten Zyklen ansteigt bzw. der Widerstand der Zelle absinkt. Es wurde festgestellt, dass die Kapazität dieser Zelle in den ersten fünf Zyklen noch konstant bleibt und anschließend absinkt. Daher wurde für die weiteren Untersuchungen in den Alterungsreihen der Partner auf eine Nachformierung verzichtet.

Für die **LiFun**-Zelle wurden die gleichen Voruntersuchungen am KIT-TVT, RWTH-ISEA und THIELS durchgeführt. Vergleichbar zur Samsung 35E war keine Nachformierung notwendig und die entsprechende C-Rate wurde auf C/15 festgelegt. Die entscheidenden Unterschiede zwischen den beiden Zellen bestehen darin, dass für die LiFun-Zelle bei den Projektpartnern vorab noch keine Daten vorlagen. Die Erweiterung der BoL-Charakterisierung soll mit Fokus auf dem Sammeln von Daten bei unterschiedlichen Drücken und relevanten Temperaturbereich. Der relevante Temperaturbereich setzt sich aus dem im Datenblatt angegebenen Temperaturbereich und den Temperaturen, die von den Projektpartnern für Messungen geplant sind, zusammen. Einerseits ist die BoL-Charakterisierung wichtig, da zur Einordnung des Fortschritts der Alterung Ergebnisse wie Kapazitätsverluste und Widerstandseinstiege üblicherweise in Bezug zum BoL-Zustand der Zelle angegeben werden. Andererseits dienen die Daten im BoL zur Parametrierung der im Projekt aufgebauten Modelle, wie bspw. das Gesamtmodell im ISEA-Framework in AP 8. Koordiniert vom KIT-TVT, wurden folgende Messungen bei den Temperaturen 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C und 45 °C durchgeführt:

- qOCV bei C/40 und ausgewählter qOCV-Stromrate für Checkup-Messungen
- Spannungskurven bei C/5, C/3, C/2 und 1C, wobei 1C nur für Entladung
- Elektrochemische Impedanzspektren (EIS) bei den Ladezuständen (SoC) von 0 bis 100 % in 10 %-Schritten

- Pulse bei 0,7C, 1C und 1,4C jeweils bei SoC 10 % (nur Ladepuls), 50 % (Lade- und Entladepuls) und 90 % (nur Entladepuls) mit einer Dauer von 20 s

Die ausführliche Charakterisierung wurde in Kadi4Mat⁴ hochgeladen. Dies steht im Einklang mit der in AP4 erarbeiteten Strategie zum Datenaustausch. Dabei wird die automatisierte Speicherung, Archivierung, Verarbeitung und Auswertung auf der clustereinheitlichen Plattform Kadi4Mat verfolgt, in die die entwickelten Tools eingehen. Abgesehen von der elektrischen Charakterisierung wurde die LiFun 3,4 Ah am KIT-TVT auch thermisch charakterisiert. Dazu wurde die spezifische Wärmekapazität, die Dichte und die Wärmeleitfähigkeit der Anoden- und Kathodenbeschichtung bestimmt⁵.

Neben der EIS-Messungen für die ausführliche BoL-Charakterisierung (Abbildung 4) wurden auch die Testzeiten für die EIS-Messungen während der Zwischencharakterisierungen optimiert. Als **ECM-Modell** wurde für diese Zelle eine Kombination aus L-R-RQ-RQ-RQ-FLW vorgeschlagen. Dieses Ersatzschaltbild wird ebenfalls zur Simulation des Zellverhaltens in das Gesamtmodell (AP8) implementiert.

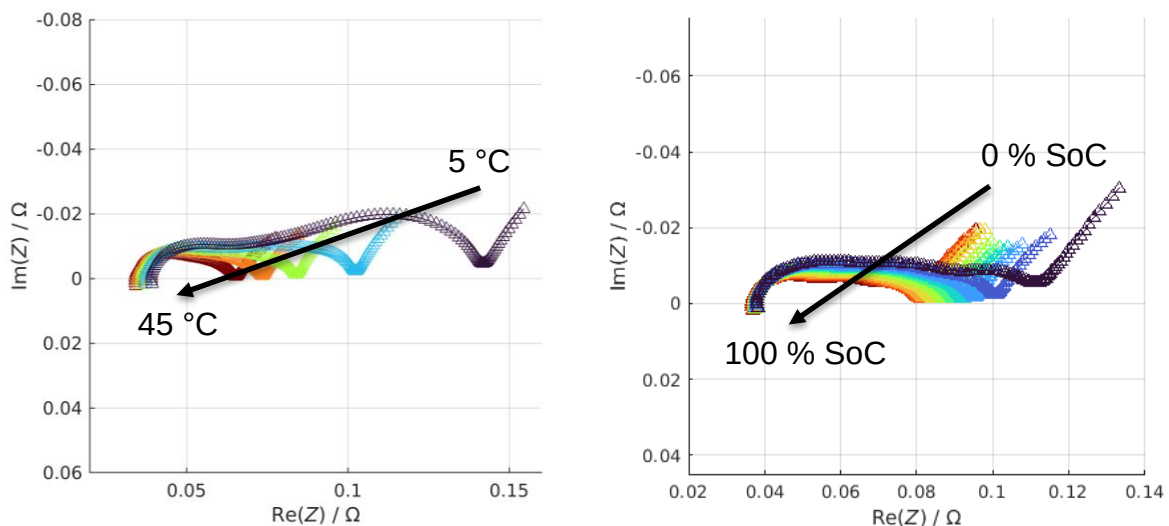


Abbildung 4: EIS Messungen der LiFun Zelle bei BoL; links: SoC = 50 %; rechts: T = 25 °C

Alterungstests an Projektzellen (UAP 1.3)

In engem Zusammenspiel mit dem UAP 1.1, in dem der Versuchsstand konzipiert und thermisch ausgelegt wurde, sowie mit der projektübergreifenden Definition eines Referenzprofils in den UAPs 0.1 und 1.1 wurden in diesem UAP die **Alterungsreihen geplant und durchgeführt**. Hierfür wurden in enger Absprache mit den Projektpartnern die C-Rate festgelegt. Nach ersten Alterungstests mit der Zelle bei den Projektpartnern wurden die C-Rate bei der Ladung von C/5 auf C/2 erhöht, da bei den untersuchten moderaten Temperaturen nur sehr geringe Alterung ersichtlich war. Die Zwischencharakterisierungen werden nach Absprache mit den Projektpartnern alle 100 Vollzyklen durchgeführt. Dies ermöglicht, dass nach ungefähr 3, 6 und 12 Wochen Ergebnisse vorliegen. Bei der Untersuchung der unterschiedlichen Alterungstemperaturen ergibt sich hierbei eine Besonderheit. Bei tiefen Alterungstemperaturen wird die Abbruchspannung vorzeitig erreicht, wodurch 100 Vollzyklen in der Absolutzeit gesehen schneller erreicht werden. Die erreichbare EFC-Zahl zwischen Zwischencharakterisierungen ist

deswegen gering. Aus diesem Grund wurde die Vollzyklenzahl für die Zellen bei niedrigen Alterungstemperaturen erhöht (z.B. auf 150 Vollzyklen für $H\ 5\ ^\circ\text{C}$).

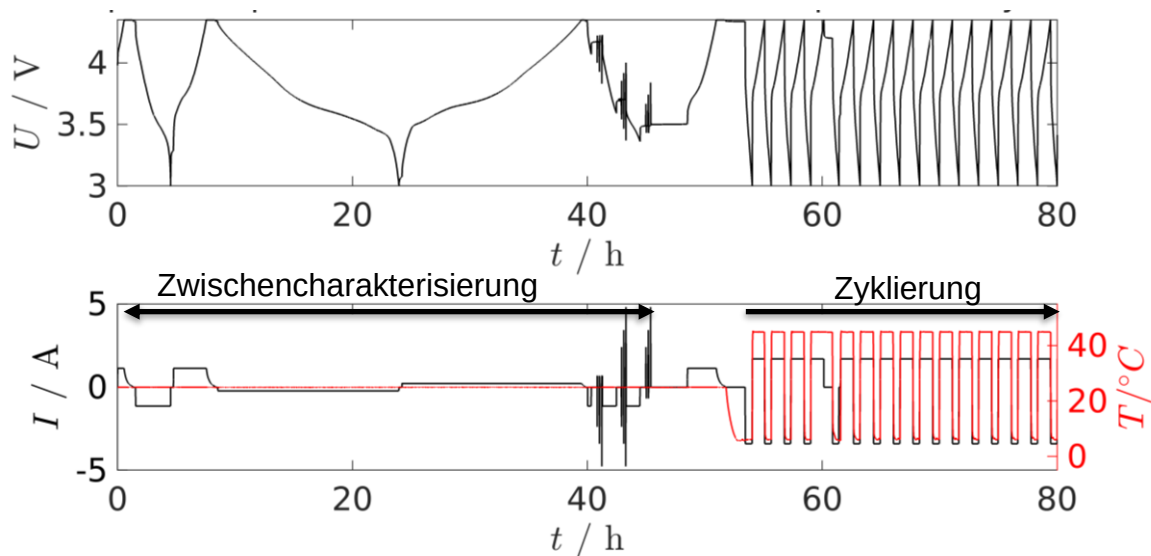


Abbildung 5: Spannung-, Strom- und Zeitverlauf einer Zwischencharakterisierung mit anschließenden ersten Zyklen.

Die Testmatrix der Temperaturen für die Alterungstests, wie sie in Abbildung 2 zu sehen ist, wurde umgesetzt. Die Art der Temperaturwechsel kann auf mehrere Arten geschehen. Carter et al.⁶ konnte insbesondere beim Temperaturwechsel von $40\ ^\circ\text{C}$ auf $0\ ^\circ\text{C}$ während der Ladung eine starke Alterung feststellen. Diese vielversprechende Variante wird gewählt. Dies führt dazu, dass jeweils eine Zelle im Paar hauptsächlich bei der tieferen Temperatur geladen und die andere entladen wird. Ein beispielhafter Zyklus, bei dem zuerst die im Projekt definierte Zwischencharakterisierung und anschließend erste Zyklen mit den entsprechenden Temperaturwechseln erfolgt, ist in Abbildung 5 dargestellt.⁷

Die **Alterungstests der ersten Versuchsreihe** an der Projektzelle LiFun 3.4 Ah haben bei einer Temperatur von $5\ ^\circ\text{C}$ bei einer Lade-C-Rate von C/2 einen sehr starken Kapazitätsverlust zur Folge hat (Abbildung 7)⁷. Aus diesem Grund konnte vor Beendigung der Alterungsreihe aller Zellen weitere Reproduktionszellen bei den genannten Randbedingungen eingebaut werden. Diese sind in Abbildung 7 je nach thermischer Randbedingung mit „b“ und „c“ gekennzeichnet. Nach ca. 18 Wochen absoluter Testzeit (Charakterisierung und Zyklierung) wurden diese Testreihe beendet, da sich die zuvor gesehen Trends nach 12 Wochen fortgesetzt haben. Außerdem war so die Durchführung einer zweiten Alterungsreihe möglich. Für eine **zweite Alterungsreihe** sollte ein starker Kapazitätsverlust, der einen „Abuse-Case“ darstellt, vermieden werden. Aufgrund der geringen verfügbaren Testzeit wurden beide kritischen Parameter, C-Rate und Temperatur, bei der zweiten Alterungsreihe moderater gewählt (C-Rate: C/5 und minimale Temperatur: $10\ ^\circ\text{C}$).

Währenddessen wurden **Post-mortem-Analysen** der Zellen aus der ersten Alterungsreihe in Kooperation mit den Projektpartnern am RWTH-ISEA durchgeführt. Dabei wurden am RWTH-ISEA zunächst Zellen mit einem starken Kapazitätsverlust geöffnet und mittels Lasermikroskop

und REM (Raster-Elektronen-Mikroskop) auf Alterungsmechanismen wie Lithium-Plating untersucht. Am KIT-TVT wurden anschließend noch Referenzzellen und weitere Zellen, die unter transienten Temperaturen gealtert wurden, geöffnet und optisch verglichen (Abbildung 9).

Auswertung der Alterungstests (UAP 1.4)

In diesem UAP wird die Verarbeitung und Speicherung von Datensätzen in Matlab-Strukturen zur schnellen Weiterverarbeitung und Auswertung vorangetrieben. Dabei wurden bereits am Institut vorhandene Techniken und Tools aufgegriffen und weiterentwickelt. Das Ergebnis der Weiterentwicklungen ist in Abbildung 6 dargestellt. Die Rohdaten des Zyklierers und der Temperaturmessung werden eingelesen, in eine Matlab-Struktur gespeichert und ausgewertet. Durch diese Datenstrukturen können schnell Ergebnisse miteinander verglichen bzw. korreliert werden, um den Einfluss der Temperatureffekte auf die Alterungsbeschleunigung zu identifizieren. Neben dem abschließenden Plotting werden auch Metadaten als Textdokumente extrahiert.

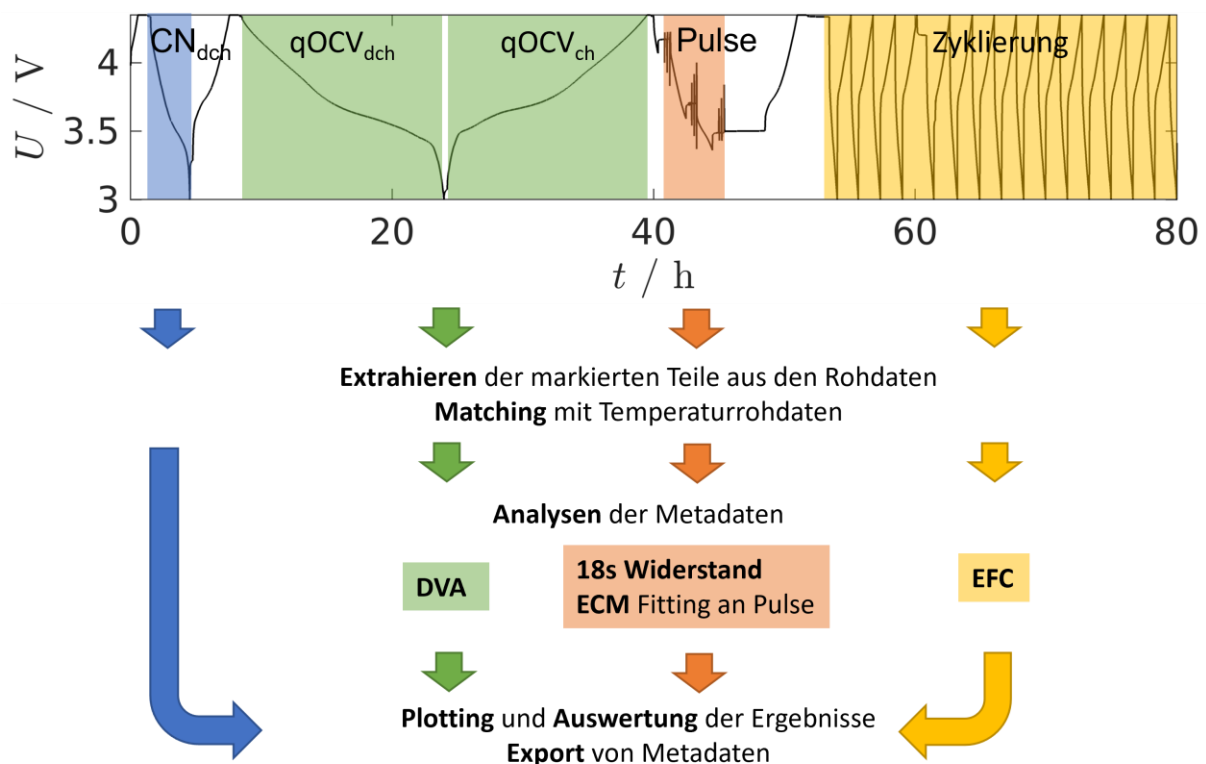


Abbildung 6: Auswertungsroutine der Alterungstests.

Die **Auswertung** der relevanten Alterungsparameter, Kapazität und Widerstand, wurde stetig durchgeführt. Weitere kontinuierliche Analysemethoden stellen die DVA und ICA zur Analyse der Degradationsmodi dar. Außerdem wurde die CDA (Capacity Difference Analysis)⁸ als sinnvolles Mittel zur Erkennung von Ablagerungen und Inhomogenitäten identifiziert und angewendet. Post-mortem-Analysen wurden zur zusätzlichen Identifizierung der Alterungsmechanismen herangezogen.

Zur Beurteilung der **beschleunigten Alterung** dient primär der Kapazitätsverlust. In Abbildung 7 ist unter anderem der Kapazitätsverlust der Zellen aus der **ersten Versuchsreihe** abgebildet. Den geringsten Kapazitätsverlust zeigt erwartungsgemäß eine homogene Alterungstemperatur von 25 °C. Außerhalb dieses „Wohlfühlbereiches“ tritt bei den homogenen Temperaturen von 5 °C und 45 °C eine beschleunigte Alterung auf. Einen besonders steilen Kapazitätsverlust zeigen die Zellen, die bei 5 °C geladen wurden. Zudem ist eine starke Streuung der Kapazitätsverläufe zu sehen. Dies ist auch bei den transienten Zellen (T) mit einer Temperatur von 5 °C während des Ladens der Fall. Dennoch erreichen die transienten Zellen einen höheren Kapazitätsverlust als die homogenen Zellen bei 5 °C. Auch die transienten Zellen, die bei 5 °C entladen wurden, zeigen eine deutlich beschleunigte Alterung im Vergleich zu den Referenzbedingungen bei 25 °C und 45 °C. Bei den transienten Zellen zwischen 25 °C und 45 °C ist hingegen keine deutliche Beschleunigung zu erkennen. Dennoch zeigen alle transienten Zellen einen Anstieg in der CDA, welches auf einen Unterschied zu den Referenzzellen hindeutet. ⁷

Eine inhomogene Temperierung über die Dicke der Zelle zwischen 10 °C und 40 °C (I_y) hat keine signifikante Beschleunigung der Alterung im betrachteten Zeitraum bewirkt. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Werner et al.². Diese thermische Randbedingung wird daher nicht weiter betrachtet.

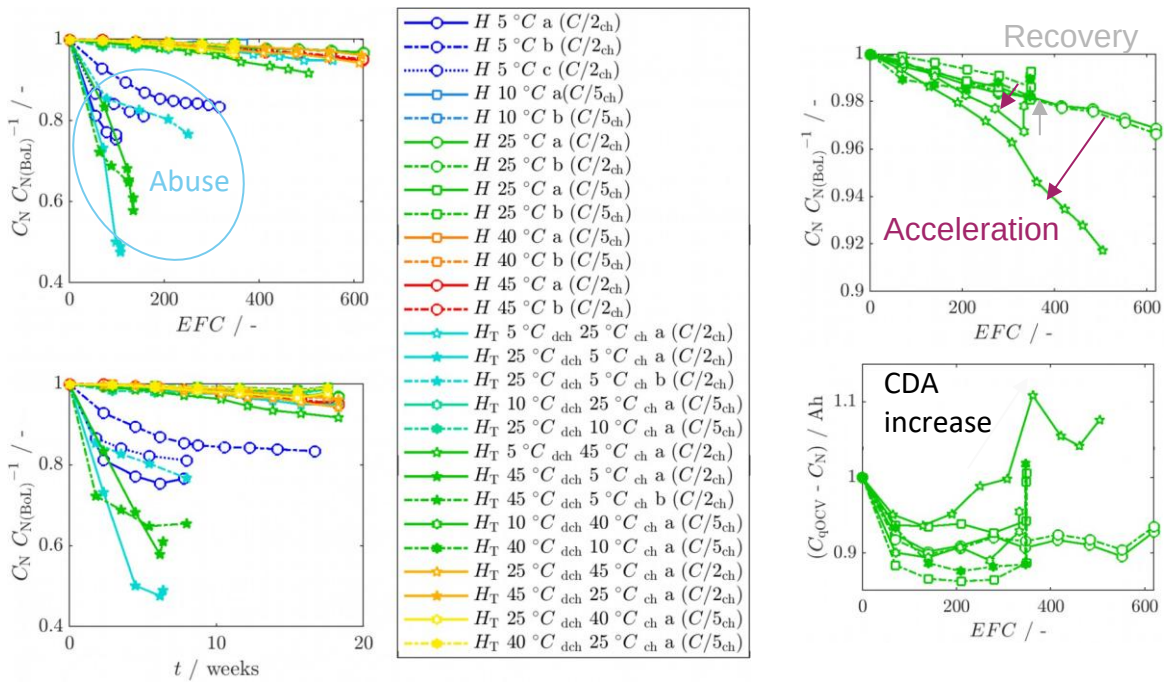


Abbildung 7: links: Kapazitätsverlust über äquivalenten Vollzyklen (EFC) und der Zeit (t); rechts oben: Kapazitätsverlust über äquivalenten Vollzyklen (EFC) ausgewählter Randbedingungen; rechts unten: Capacity Difference Analysis (CDA) ausgewählter Randbedingungen (Daten der 1. Alterungsreihe (C/2_{ch}) von Cloos et al. 2023 ⁷, Lizenz CC-BY).

Auf Basis dieser vielversprechenden Ergebnisse wurde eine **zweite Alterungsreihe** mit angepassten Randbedingungen durchgeführt und ausgewertet. Aufgrund der moderateren Lade-C-Raten und Temperaturen sind die erreichten Kapazitätsverluste über den Alterungszeitraum von ca. 15 Wochen sehr gering (< 4 % SoH). Aufgrund der geringen Lade C-Rate und der Erhöhung der minimalen Temperatur von 5 °C auf 10 °C, führt nun die höheren Temperaturen (40 °C) zu einem stärkeren Kapazitätsverlust als die tieferen Temperaturen (10 °C). Dennoch

bestätigt sich auch hier, dass transiente thermische Randbedingung zu einer beschleunigten Alterung im Vergleich zu den Referenzbedingungen führen. Die CDA zeigt keinen deutlichen Anstieg, jedoch wäre eine längere Testzeit zur Kontrolle notwendig. Die Ergebnisse der Projektpartner der THI haben gezeigt, dass die untersuchten LiFun 3.4 Ah Zellen eine deutliche Erholung der Kapazität nach Ende der Zyklierung zeigen. Zum Vergleich wurden die Kapazität nach 2 Wochen Lagerung bei 25 °C und SoC 10% erneut gemessen. Die deutliche Erholung konnte bei allen Randbedingungen gleichermaßen bestätigt werden. Aus beiden Alterungsreihen kann geschlossen werden, dass Temperaturwechsel eine Alterungsbeschleunigung hervorrufen und im Vergleich zu einer thermisch homogenen Alterung nicht nur die mittlere Alterungstemperatur eine **relevante thermische Größe** ist.

Die **thermische Homogenität** der Zellen während des Betriebes in den Temperierplatten wurde mit Hilfe des thermisch-elektrischen Modells am RWTH-ISEA überprüft. In Abbildung 8 ist das Temperaturfeld bei einer homogenen thermischen Randbedingung dargestellt. Dabei ist die Temperatur der Temperierplatten wie im Experiment als konstant bei 25 °C angenommen. Die Simulation bestätigt, dass die Temperatur in der Zelle als nahezu homogen angenommen werden kann, da die Temperatur in der Zelle um maximal ~0.25 K während eines Fahrzyklus, der von TUM-FTM bereitgestellt wurde, steigt.

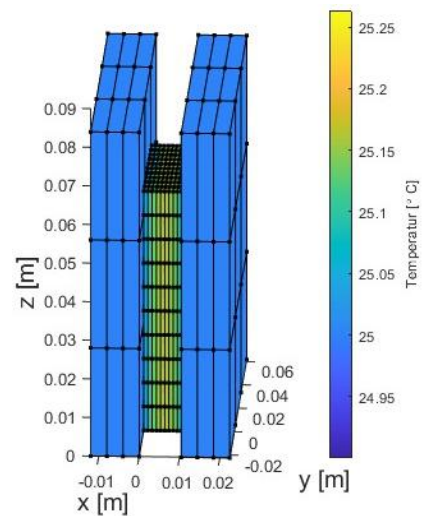


Abbildung 8: Thermische Simulation der Projektzelle LiFun 3.4 Ah bei homogener Temperierung von 25 °C mittels Temperierplatten.

Nicht nur die Veränderung der elektrischen, sondern auch der thermischen Eigenschaften während der Alterung ist von Interesse. Rückschlüsse zur **Veränderung der thermischen Transporteigenschaften**, der effektiven

Wärmeleitfähigkeit und der volumetrische Wärmekapazität, können aus den Untersuchungen von Marconnet et al.⁹ am KIT-TVT an thermisch homogen und transient gealterten Zellen gezogen werden. Die volumetrische Wärmekapazität ist hierbei nur geringfügig durch die Alterung beeinflusst. Die effektive Wärmeleitfähigkeit hingegen sinkt bei einer Alterungstemperatur von 50 °C nach langer Zyklierung (8200 EFC) um bis zu 75 % im Vergleich zum Begin-of-Life. Sowohl die Wärmeleitfähigkeit der Anode als auch der Kathode sinkt mit zunehmender Alterungstemperatur der Zellen. Die unter Temperaturwechseln gealterten Zellen reihen sich hierbei entsprechend ihrer mittleren Temperatur in diesen Trend ein. Auf Basis dieser Studien konnte somit für die Änderung der Wärmeleitfähigkeit die zeitlich gemittelte Alterungstemperatur als die hauptsächlich **relevante thermische Größe** identifiziert werden.⁹

Übertragbarkeit auf konventionelle Alterung (UAP 1.5)

Die **konventionellen Alterungsmessungen** dienen als Referenz. Der Referenzfall bei H 25 °C („homogeneous“ (H)), der auch den Vergleich zu den Alterungsversuchen der Projektpartner darstellt, sowie die zusätzlichen Vergleichsfälle H 5 °C und H 45 °C, die einerseits auf Beschleunigung gegenüber dem Referenzfall H 25 °C untersucht werden können, andererseits

aber auch als Bewertungsgrundlage der Auswirkungen homogen instationärer („homogeneous transient“ (H_T)) sowie inhomogen stationärer („inhomogeneous steady-state“ (I_y und I_z)) Temperierungen dienten, wurden parallel zu den zur Beschleunigung durchgeführten Alterungsreihen durchgeführt und ausgewertet.

Die $H\ 5\ ^\circ C$ Zellen zeigten schon nach wenigen Zyklen einen dramatischen Kapazitätsverlust von ca. 10 bis 23 % „State of Health“ (SoH, bezogen auf die Standardkapazität) mit einer geringen Reproduzierbarkeit der zwei Zellen $H\ 5\ ^\circ C$. Sowohl der starke Kapazitätsverlust als auch die geringe Reproduzierbarkeit deuteten daraufhin, dass eine leichte Erhöhung der C-Rate von C/5 auf C/2 beim Laden, wie sie in UAP1.3 beschrieben ist, in Verbindung mit niedrigen Temperaturen nicht zielführend ist. Es war zu vermuten, dass massives Lithium-Plating die Ursache für den Kapazitätsverlust ist. Die Vergleichsfälle $H\ 25\ ^\circ C$ und $H\ 45\ ^\circ C$ zeigen bisher eine geringe Alterung und hohe Reproduzierbarkeit. Des Weiteren war ein linearer Kapazitätsverlust zu sehen, was später für die Extrapolation und Alterungsvorhersage von Nutzen sein kann.⁷

Nicht nur die $H\ 5\ ^\circ C$ Zellen zeigten einen starken Kapazitätsverlust. Gleiches gilt für die H_T , die bei $5\ ^\circ C$ geladen werden. Die „Differential Voltage Analysis“ (DVA) kann Hinweise auf die vorherrschenden Degradationsmodi liefern. Mit Hilfe eines Kennlinienmatchings der DVA, das von den Projektpartnern am RWTH-ISEA durchgeführt wurde, konnten die charakteristischen Peaks der Pouchzelle den Einzelelektroden zugeordnet werden. Erste DVA-Analysen zeigten für die stark gealterten Zellen ein Verschwinden der Anoden-Peaks. Das starke Alterungsverhalten der H_T Zellen, die bei der niedrigeren Temperatur geladen werden, könnte vergleichbar sein mit den Ergebnissen von Carter et al.⁶, die bei einem Temperaturwechsel von $40\ ^\circ C$ auf $0\ ^\circ C$ starkes Lithium-Plating fanden. Es ist davon auszugehen, dass diese Bedingungen, obwohl $5\ ^\circ C$ anstatt $0\ ^\circ C$ gewählt wurden, trotzdem eher einem „Abuse“-Fall ähneln und mit der konventionellen Alterung nicht vergleichbar sind. Dies kann mittels post-mortem Analyse bestätigt werden. Nichtsdestotrotz sind die transienten Temperaturbedingungen vielversprechend, da auch die H_T Zelle, die bei $45\ ^\circ C$ geladen und $5\ ^\circ C$ entladen wird einen stärkeren Kapazitätsverlust aufweist als der Referenzfall. Aber auch bei dieser Zelle war ein Anstieg der CDA zu sehen, was auf einen weiteren Alterungsmechanismus hindeutet.⁷

Die Zellöffnung ausgewählter Zellen aus der ersten Alterungsreihe liefern Einblicke in die vorherrschenden Alterungsmechanismen (Abbildung 9). Während die Kathoden nach der Zellöffnung keine Auffälligkeiten aufweisen, sind deutliche Änderungen der Anoden zu erkennen. Die Vermutung, dass massives Lithium-Plating für den starken Kapazitätsverlust bei einer Alterungstemperatur von $5\ ^\circ C$ verantwortlich ist, bestätigte sich somit. Die ganzflächige glänzende Ablagerung unterstützt diese Hypothese. Die Referenzzellen bei $25\ ^\circ C$ und $45\ ^\circ C$ zeigen lediglich leichte Farbunterschiede, was auf unterschiedliche Lithiierungsgrade hinweist¹⁰. Außerdem waren die Elektroden der Referenzzelle bei $45\ ^\circ C$ trockener, was auf verstärktes SEI Wachstum hindeutet¹¹. Alle transienten Zellen zeigen Ablagerungen auf der Anode; sogar solche, die über $25\ ^\circ C$ zyklisiert wurden. Das Ausmaß und die Position der Ablagerungen konnte mit Bereichen höherer Temperatur während des Temperaturwechsels zu Beginn der Ladung in Verbindung gebracht werden. So zeigen Zellen mit einem Temperaturwechsel von einer

tieferen zu höheren Temperatur Ablagerungen in der Mitte. Bei umgekehrter Richtung sind die Ablagerungen am Rand. Vermutlich führen starke Strominhomogenitäten zu lokalem Lithium-Plating, wie es zuvor bereits bei Storch et al.¹² beobachtet wurde. Ein weiterer Alterungsmechanismus, der bei Temperaturwechseln auftreten kann, ist die Reaktion von geplattetem Lithium mit dem Elektrolyt^{13, 7}.

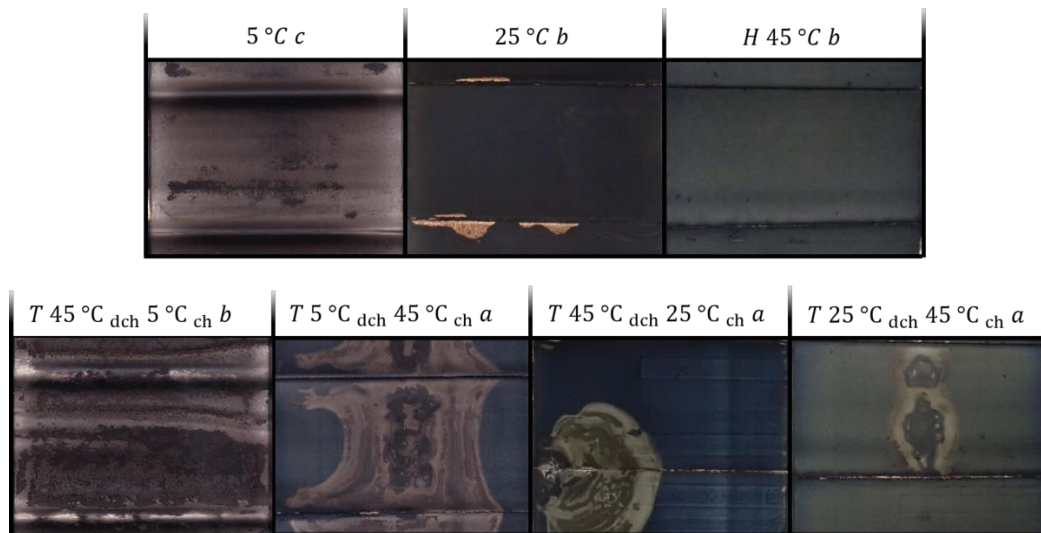


Abbildung 9: Optische Analyse der Anoden nach der zyklischen Alterung bei den Referenzbedingungen (oben) und Temperaturwechseln (unten) (Cloos et al. 2024⁷, Lizenz CC-BY).

Alles in allem beschleunigen die Temperaturgradienten die Alterung, führen aber auch zu zusätzlichen Alterungsmechanismen. Auch wenn sie nicht dieselben Alterungsmechanismen der Referenz beschleunigen, bilden sie doch vermutlich die realen Anwendungsbedingungen, bei denen Temperaturwechsel vorkommen können, nach⁷. Die bisherigen Ergebnisse aus Cloos et al.⁷ und Werner et al.² weisen darauf hin, dass neben den Temperaturniveaus auch die Höhe der Temperaturdifferenz entscheidend ist für die Beschleunigung der Alterung durch Temperaturwechsel.

Zur Untersuchung der **Möglichkeit der Extrapolation bereits zu Beginn der Alterung** wurde der Kapazitätsverlust genauer betrachtet. In Abbildung 10 sind die Kapazitätsverläufe einer Referenz und einer beschleunigten transienten Randbedingung aufgetragen. Da die untersuchte Zelle unter den Bedingungen, die keinen sofortigen Kapazitätsverlust verursachen, einen hauptsächlich linearen Kapazitätsverlust zeigt, wurde ein lineares Fitting über 8 und 12 Wochen sowie alle Testpunkte durchgeführt. Bei der Extrapolation auf 1000 EFC wird deutlich, dass die linearen Funktionen des Kapazitätsverlust der Referenzzelle eine deutlich höhere Übereinstimmung haben als die der transienten beschleunigten Zelle. Hieran wird deutlich, dass der Kapazitätsverlust von den dominierenden Degradationsmodi bestimmt wird und diese sich bereits bei höheren SoH ändern und zu einer Beschleunigung führen kann¹⁴. Die Beschleunigung des Kapazitätsverlusts kann mit einem Anstieg in der CDA korreliert werden.

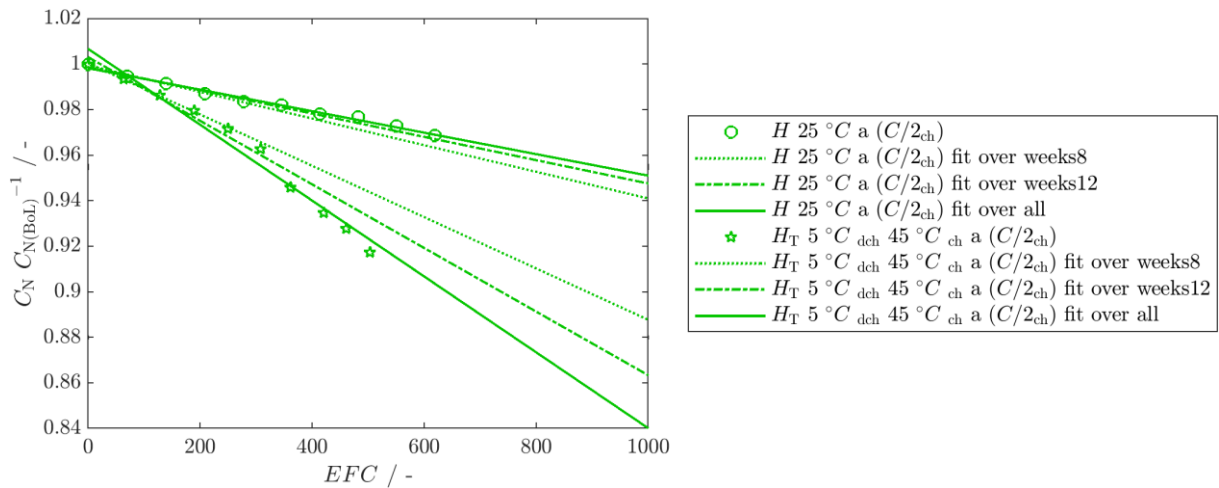


Abbildung 10: Einfluss unterschiedlicher Testdauern auf die Extrapolation des Kapazitätsverlusts. (Daten der 1. Altersreihe ($C/2_{ch}$) von Cloos et al. 2023⁷, Lizenz CC-BY).

Abstimmung des Datenaustauschs und Entwicklung eines einheitlichen Datenformats (UAP 4.1)

In AP 4 steht die Verwaltung und einheitliche Auswertung der Testdaten im Vordergrund. Nach einer Analyse der zu erwartenden Daten und Abstimmung bezüglich der Methoden des Datenaustauschs wurde auf die vom Clusterprojekt zur Verfügung gestellten Plattform Kadi4Mat⁴ zurückgegriffen (UAP 4.1). Die Datenbank ist das zentrale Element in der gemeinsamen Verwaltung und Auswertung der Testdaten, wie in Abbildung 11 dargestellt.

Es wurden Datenformate der einzelnen Projektpartner gesammelt und somit die Anforderungen von Datenauswertung und Modellierung analysiert, um mit dieser Datenbank die Grundvoraussetzung für ein standardisiertes und automatisiertes Abspeichern und Auswerten der Daten zu schaffen.

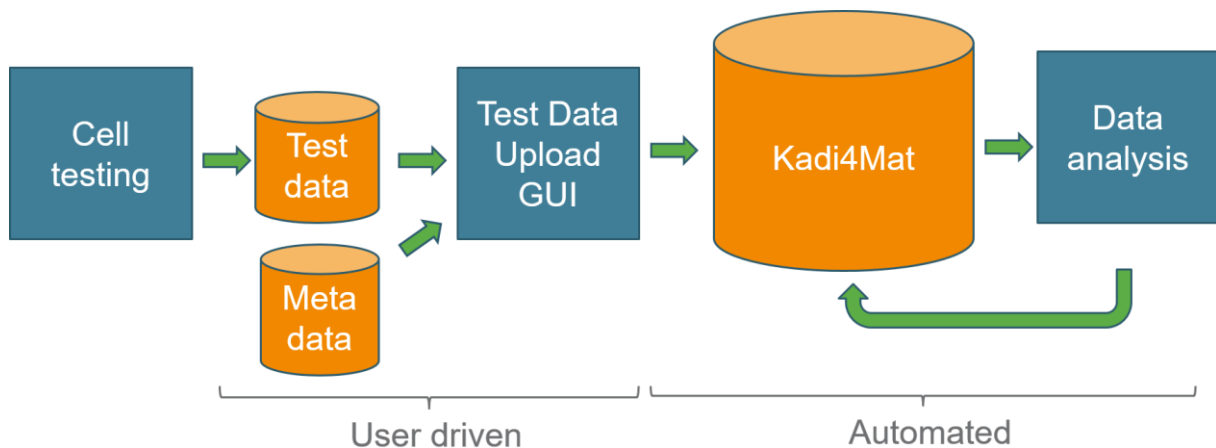


Abbildung 11: Ablauf der Speicherung und Auswertung von Testdaten in BALd.

Erstellen eines Messprotokolls für die Untersuchung von Zellprototypen unter Nutzung aller erforschten Verfahren (UAP 9.1)

Eine ausführliche Darstellung aller Messprotokolle findet sich im Dokument „Measurement instructions to accelerate lifetime assessments on lithium-ion batteries“, welches durch die Projektleitung am RWTH-ISEA übergeben wird.

Durchführung der Messungen an den Zellprototypen (UAP 9.2)

Die definierten Messprotokolle wurden entsprechend an der Projektzelle der Projektzelle LiFun 1 Ah Zelle mit einer nickelreichen Kathode (92% Nickel) und einem Graphit-SiOx Blend (90 % Graphit und 10 % SiOx) durchgeführt. Da keine Zellen aus der Forschungsfabrik Batterie (FFB) zur Verfügung gestellt werden konnten, wurde unter Rücksprache mit allen beteiligten Projektpartnern sowie dem PTJ eine weitere Referenzzelle der Marke „LiFun“ bestellt. Die ausgewählte Zelle ist eine Pouch Zelle mit einer nickelreichen Kathode (92% Nickel) und einem Graphit-SiOx Blend (90 % Graphit und 10 % SiOx). Aufgrund der modernen Materialkombination, eignet sich die ausgewählte Zelle besonders gut um die Übertragbarkeit der im Projekt gemachten Ergebnisse auf neuartige Zellen zu untersuchen.

Die Projektzelle LiFun 1 Ah wurde elektrisch vollständig durch den Projektpartner RWTH-ISEA charakterisiert. Die Untersuchungen bezüglich der Alterungsbeschleunigung mittels Temperaturwechsel wurde am KIT-TVT durchgeführt. Dazu mussten Anpassungen am Versuchsstand vorgenommen werden. Aufgrund der deutlich reduzierten Dicke von ca. 9 mm mussten die Spannungskontaktierung auf der Zellkontaktierungsplatte versetzt werden. Außerdem wurde nach Absprache mit den Projektpartnern die Frequenz der Checkups von Vollzyklen auf äquivalente Vollzyklen geändert. Aus diesem Grund waren Tests und Änderungen an den vorhandenen Prüfplänen und Automatisierungen des Versuchsstandes am KIT-TVT notwendig.

Des Weiteren mussten die Temperaturtestbedingungen neu definiert werden, da diese nicht direkt von der Projektzelle LiFun 3,4 Ah übernommen werden konnten. Die Plating-Tests, die Teil der Messprotokolle sind, haben ergeben, dass auch 5 °C bei einer C/2-Laderate Lithium-Plating auftritt. Außerdem kann bei dieser Zelle unter tiefen Temperaturen nur sehr wenig Kapazität entnommen werden. Bei 15 °C sind es noch 600 mAh. Aus diesem Grund wird als minimale Temperatur 15 °C gewählt. In der durchgeführten zweiten Testreihe der LiFun 3,4 Ah haben auch Temperaturwechsel von 30 K zu einer Beschleunigung der Alterung geführt. In der neuen Testreihe der LiFun 1 Ah wird daher als maximale Temperatur 45 °C gewählt.

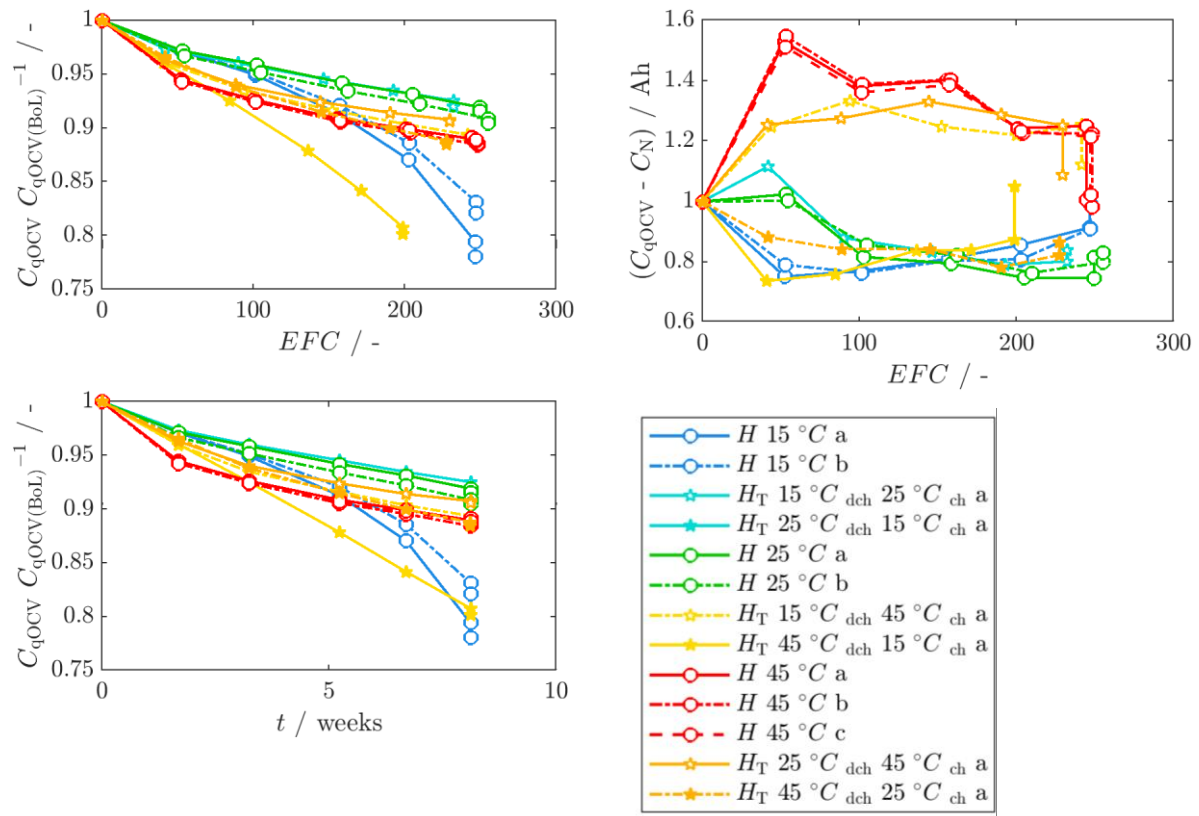


Abbildung 12: Relative Kapazitätsverlust über äquivalenten Vollzyklen (EFC) und absoluter Testzeit (t) sowie CDA der Alterungsreihe mit LiFun 1 Ah Zelle

Bei der Zyklisierung zwischen dem zweiten und dritten Checkup kam es zu einem Datenverlust. Aus diesem Grund sind die EFC nur eine Abschätzung aus den Daten, die gerettet werden konnten. Generell zeigten die Zellen einen vergleichbar hohen initialen Kapazitätsverlust, welcher bei NMC911 Si-Graphit Zellen zuvor beobachtet wurde¹⁵. Zudem haben die Zellen mit einer Alterungstemperatur von 45 °C einen noch stärkeren initialen Kapazitätsverlust. Wir vermuten, dass dies an einem verstärkten Wachstum der solid electrolyte interface (SEI). Dazu führt eine tiefere Temperatur von 15 °C im Vergleich zu einem baldigen Abknicken des Kapazitätsverlusts. Dies bestätigt die Tendenz der Ergebnissen von Laakso et al.¹⁵. Vergleichbar zu den Ergebnissen an der LiFun 3.4 Ah Zelle zeigt auch hier der Temperaturwechsel zwischen 15 °C und 45 °C (Ladung hauptsächlich bei 15 °C) einen stärkeren Kapazitätsverlust. Dabei sinkt die Kapazität nahezu linear bis zu 80 % SoH. Ein Knickpunkt wie bei den Ergebnissen von 15 °C konnte im Testzeitraum nicht gesehen werden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der LiFun 3.4 Ah Zelle zeigt die CDA einen ungewohnten Verlauf. Wir vermuten, dass die CDA auf Zellen mit Silizium Anteil nicht direkt anwendbar ist. Eine post-mortem Analyse könnte Vermutungen zur Übertragbarkeit bestätigen oder widerlegen.

Referenzen

1. Werner, D., Paarmann, S., Wiebelt, A. & Wetzel, T. Inhomogeneous Temperature Distribution Affecting the Cyclic Aging of Li-Ion Cells. Part II: Analysis and Correlation. *Batteries* **6**, 12 (2020).
2. Werner, D., Paarmann, S., Wiebelt, A. & Wetzel, T. Inhomogeneous Temperature Distribution Affecting the Cyclic Aging of Li-Ion Cells. Part I: Experimental Investigation. *Batteries* **6**, 13 (2020).
3. Hunt, I. A., Zhao, Y., Patel, Y. & Offer, J. Surface Cooling Causes Accelerated Degradation Compared to Tab Cooling for Lithium-Ion Pouch Cells. *J. Electrochem. Soc.* **163**, 1846–1852 (2016).
4. kadi4mat. <https://greenbattnutzung.kadi4mat.iwf.ing.tu-bs.de/>.
5. Cloos, L., Herberger, S., Queisser, O., Seegert, P. & Wetzel, T. Thermal Material Properties of Commercial NMC532 / Graphite Lithium-Ion Battery Cell. 8,2 kB Karlsruhe Institute of Technology <https://doi.org/10.35097/PBJZPQLKKWZAOJKN> (2024).
6. Carter, R. *et al.* Directionality of thermal gradients in lithium-ion batteries dictates diverging degradation modes. *Cell Reports Physical Science* **2**, 100351 (2021).
7. Cloos, L. *et al.* Thermal Transients to Accelerate Cyclic Aging of Lithium-Ion Batteries. *Batteries & Supercaps* **7**, e202300445 (2024).
8. Lewerenz, M., Warnecke, A. & Sauer, D. U. Introduction of capacity difference analysis (CDA) for analyzing lateral lithium-ion flow to determine the state of covering layer evolution. *Journal of Power Sources* **354**, 157–166 (2017).
9. Marconnet, A., Herberger, S., Paarmann, S., Seegert, P. & Wetzel, T. Impact of aging on the thermophysical properties of lithium-ion battery electrodes. *Journal of Power Sources* **603**, 234367 (2024).
10. Harris, S. J., Timmons, A., Baker, D. R. & Monroe, C. Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes. *Chemical Physics Letters* **485**, 265–274 (2010).
11. Ecker, M., Shafiei Sabet, P. & Sauer, D. U. Influence of operational condition on lithium plating for commercial lithium-ion batteries – Electrochemical experiments and post-mortem-analysis. *Applied Energy* **206**, 934–946 (2017).
12. Storch, M. *et al.* Temperature and Lithium Concentration Gradient Caused Inhomogeneous Plating in Large-format Lithium-ion Cells. *Journal of Energy Storage* **41**, 102887 (2021).
13. Arora, P., Doyle, M. & White, R. E. Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3543–3553 (1999).
14. Cloos, L., Langer, J., Schiffler, M., Weber, A. & Wetzel, Th. Challenges of Predicting Temperature Dependent Capacity Loss Using the Example of NMC-LMO Lithium-Ion Battery Cells. *J. Electrochem. Soc.* **171**, 040538 (2024).
15. Laakso, E. *et al.* Aging mechanisms of NMC811/Si-Graphite Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **599**, 234159 (2024).

Folgende Aufstellung zeigt den abschließenden zahlenmäßigen Nachweis wie an den Projektträger verbindlich abgesandt.

Karlsruher Institut für Technologie (Universitätsaufgabe)

GZ: BALd-TVT-B1

Verwendungsnachweis für Zuwendungen auf Ausgabenbasis mit PP

FKZ: 03XP0320D

Zuständig: NMT, Daniela Evertz

Laufzeit: 2020-12-01 bis 2024-04-30

Finanzdaten vom: 03.06.2024

Bundesanteil: 100.00 %

ESF-Anteil: 0.00 %

Bewilligte Zuwendung inkl. PP: 370.074,89 EUR

Projektpauschale:	61.679,15 EUR
-------------------	---------------

Gezahlte Bundesmittel: 370.074,89 EUR

Karlsruher Institut für Technologie (Universitätsaufgabe)
76128 Karlsruhe

Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ)
Projekträger Jülich (PTJ), Neue Materialien und Chemie

52425 Jülich

Alle Beträge in Euro (€)

1	2	3	4
Position Gesamtfinanzierungsplan	Entstandene Ausgaben insgesamt bis einschl. 2024	Anerkannte Ausgaben insgesamt bis einschl. 2024	Gesamtfinanzierungsplan
0812	212.681,96		210.566,48
0817	0,00		0,00
0820	0,00		0,00
0822	38.278,67		33.389,38
0831	0,00		0,00
0834	0,00		0,00
0835	0,00		0,00
0843	19.211,75		16.489,02
0846	4.258,74		10.996,00
0850	36.954,86		36.954,86
Summe:	311.385,98		308.395,74

		Nachgewiesen	Anerkannt
14	Entstandene Ausgaben insgesamt (Summe von Spalte 2)	311.385,98	
15	Anteil Eigenmittel lt. Finanzierungsplan	0,00	
16	Mittel Dritter und Einnahmen lt. Finanzierungsplan ohne Zeile 17	0,00	
17	Weitere Mittel Dritter und Einnahmen ohne Zeile 16 (gem. NB)	17a) Gesamt 0,00	17b) Bundesanteil ¹⁾ 0,00
18	Verbleibender Anteil des Bundes (14 ./ 15 ./ 16 ./ 17b)	311.385,98	
18a	Projektpauschale	61.679,15	
19	Zahlung auf Anteil des Bundes	370.074,89	
20	Kassenbestand am 2024-04-30 (19 ./ 18 / 18a)	-2.990,24	

- Nachweispflichtige Gegenstände: ☐ wurden nicht angeschafft oder hergestellt. ☒ sind mit allen erforderlichen Angaben in der beigefügten Liste vollständig erfasst. Bescheinigung der eigenen Prüfungseinrichtung - gem. NB - bitte auf der Rückseite. - Nur bei öffentlich-rechtlichen Zuwendungsempfängern: Die rechnerische Richtigkeit wird bestätigt. - Die Bestimmungen des Zuwendungsbescheides sind beachtet worden. Die Ausgaben waren notwendig. Es ist wirtschaftlich und sparsam verfahren worden. Die vorstehenden Eintragungen sind richtig und vollständig und stimmen mit den Büchern und Belegen überein. Datum: Entwurf (Rechtsverb. Unterschrift/elektronische Signatur des Empfängers)	- Nachweispflichtige Gegenstände: ☐ wurden nicht angeschafft oder hergestellt. ☒ sind mit allen erforderlichen Angaben in der beigefügten Liste vollständig erfasst. Bescheinigung der eigenen Prüfungseinrichtung - gem. NB - bitte auf der Rückseite. - Nur bei öffentlich-rechtlichen Zuwendungsempfängern: Die rechnerische Richtigkeit wird bestätigt. - Die Bestimmungen des Zuwendungsbescheides sind beachtet worden. Die Ausgaben waren notwendig. Es ist wirtschaftlich und sparsam verfahren worden. Die vorstehenden Eintragungen sind richtig und vollständig und stimmen mit den Büchern und Belegen überein. Datum: Entwurf (Rechtsverb. Unterschrift/elektronische Signatur des Empfängers)
volker.schaefer@kit.edu Unterschrift durch Benutzerkennung Absenders	volker.schaefer@kit.edu Unterschrift durch Benutzerkennung Absenders

Wird das in profi-online erzeugte Dokument qualifiziert elektronisch gezeichnet, liegt das Original-Dokument im Projektförder-Informationssystem (profi)

¹⁾ Bei Anteil- oder Vollfinanzierung: Feld 17a multipliziert mit Förderquote

Bei Fehlbedarfsfinanzierung: Summe Feld 17a

Bei Festbetragsfinanzierung: Bundesanteil entfällt.

²⁾ Ergänzung in Klammern gilt nur für die rechnerische Feststellung eines geänderten Betrages in Zeile 20.

Gegenüber der Bewilligung des Projektes wurden Mittelumwidmungen beantragt und bewilligt zugunsten der Beschäftigungsentgelte im Ansatz 0822, resultierend in einer Erhöhung von ursprünglich 18.389,38 € auf letzten Endes 33.389,38 €. Grund war eine kurzzeitige Nichtbesetzung der wissenschaftlichen Mitarbeitendenstelle (Ansatz 0812). Die Umwidmung wurde kompensiert durch Mittelverschiebung aus den anderen Positionen, die Gesamtsumme des Projektes ist gegenüber der Bewilligung unverändert geblieben.

Für die Mittel im Ansatz 0850 wurde eine Klimakammer zur Durchführung der im Antrag beschriebenen Versuche beschafft.

3. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die geplante Verwertung der Ergebnisse hat sich im Vergleich zum Projektstart nicht geändert.

4. Während der Laufzeit bekannt gewordene, relevante Ergebnisse Dritter

Es sind keine relevanten FE-Ergebnisse bekannt geworden.

5. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Fachartikel

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Volume, Issue, Page	DOI	Datum
1	L. Cloos, O. Queisser, A. Chahbaz, S. Paarman, D.U. Sauer, T. Wetzel	Thermal Transients to Accelerate Cyclic Aging of Lithium-Ion Batteries	Batteries & Supercaps, 7, 3, e202300445	10.1002/batt.202300445	12.12.2023 (accepted)
2	A. Marconnet, S. Herberger, S. Paarman, P. Seegert, T. Wetzel	Impact of aging on the thermophysical properties of lithium-ion battery electrodes	Journal of Power Sources, 603, -, 234367	10.1016/j.jpowsour.2024.234367	13.03.2024 (accepted)

Konferenzbeitrag

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Typ (Poster, Präsentation)	Konferenz/Tagung	Datum
1	L. Cloos, O. Queisser, T. Wetzel	Cyclic Aging Study of Commercial Li-ion Batteries Focussing on Temperature	Präsentation	244 th ECS Meeting	08.-12.10.2023
2	L. Cloos, O. Queisser, T. Wetzel	Thermal Acceleration of Li-ion Battery Aging	Poster	Kraftwerk Batterie	27.-28.04.2023