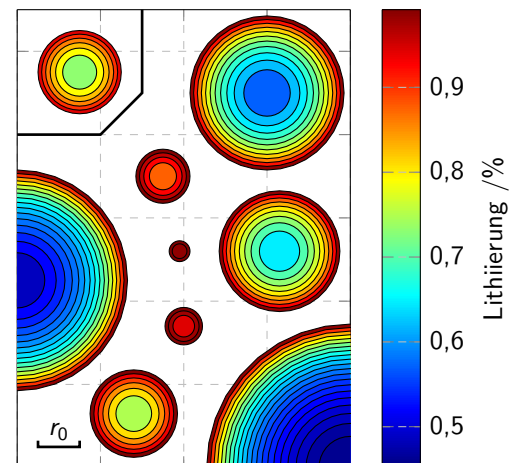
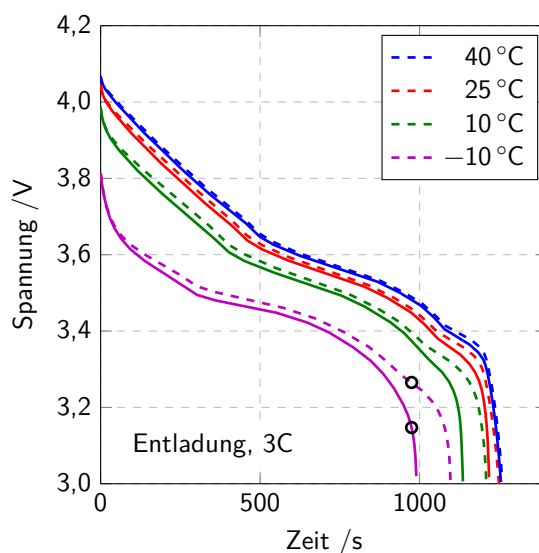


Johannes Schmalstieg

Physikalisch-elektrochemische Simulation von Lithium-Ionen-Batterien

Implementierung, Parametrierung und Anwendung



Physikalisch-elektrochemische Simulation von Lithium-Ionen-Batterien

Implementierung, Parametrierung und Anwendung

Von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Johannes Schmalstieg

aus
Schwalmstadt

Berichter:
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dirk Uwe Sauer
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Simon

Tag der mündlichen Prüfung:
19. Mai 2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten
der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Johannes Schmalstieg

**Physikalisch-elektrochemische Simulation
von Lithium-Ionen-Batterien**

Implementierung, Parametrierung und Anwendung

Bibliographische Informationen der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Veröffentlichung in der Deutschen Nationalbiografie. Detaillierte bibliographische Daten sind im Internet unter folgender URL abrufbar: <http://dnb.d-nb.de>.

Digitale Fassung auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek der RWTH

Die digitale Fassung dieser Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek der RWTH Aachen University unter <http://publications.rwth-aachen.de> abrufbar.

URN: urn:nbn:de:hbz:82-rwth-2017-046935

DOI: 10.18154/RWTH-2017-04693

AACHENER BEITRÄGE DES ISEA

Band 96

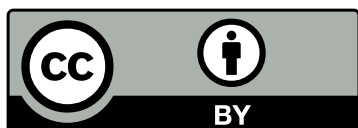
Herausgeber:

Univ.-Prof. Dr. ir. Rik W. De Doncker

Leiter des Instituts für Stromrichtertechnik und

Elektrische Antriebe der RWTH Aachen (ISEA)

52056 Aachen



Dieses Werk – mit Ausnahme des Covers sowie dem ISEA-Logo und Kapitel 1 (Grundlagen Lithium-Ionen-Batterien) – ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 3.0 Deutschland Lizenz (CC BY 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/de/>

ISSN 1437-675X

Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe

Jägerstr. 17/19 • D-52066 Aachen

Tel: +49 (0)241 80-96920 • Fax: +49 (0)241 80-92203

post@isea.rwth-aachen.de

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Stromrichtertechnik und elektrische Antriebe (ISEA) der RWTH Aachen. Während dieser Zeit habe ich viel über Lithium-Ionen-Batterien gelernt, aber auch die sonstige Institutsatmosphäre genossen.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei einigen Personen bedanken, die mich während meiner Zeit am Institut begleitet und zum Entstehen dieser Dissertation beigetragen haben.

Nach meinem Diplom in Physik suchte ich nach einer anwendungsbezogeneren Tätigkeit. Prof. Dirk Uwe Sauer gab mir die Möglichkeit, in ein ingenieurwissenschaftliches Themengebiet einzusteigen und darin zu promovieren. Hierfür, und für sein Vertrauen während der Zeit, möchte ich mich ganz herzlich bedanken. Durch die umfassenden Tätigkeiten des Instituts lernte ich auch über meine konkrete Arbeit hinaus viele Aspekte der Energiespeicherung kennen. Vielen Dank auch an Prof. Ulrich Simon für die Übernahme des Korreferats.

Während meiner Zeit am Institut habe ich neben dem interessanten Thema auch den kollegialen Zusammenhalt am ISEA schätzen gelernt. Kleine und große Aktivitäten – die gemeinsame Kaffeepause, die wöchentliche B12-Runde, Grillfeste oder Betriebsausflüge – machen aus dem Institut mehr als einen reinen Platz zum Arbeiten. Für die gemeinsame Zeit, für intensive fachliche Gespräche und sonstige gemeinsame Unternehmungen danke ich allen Kollegen sehr herzlich. Insbesondere danken möchte ich dabei meinen langjährigen Bürokollegen Stefan Käbitz, Heiko Witzenhausen, Madeleine Ecker, Julia Drillkens, Friedrich Hust, Fabian Frie und Christiane Rahe.

Teile dieser Arbeit entstanden in dem Projekt MEET Hi-EnD. Hier möchte ich Stefan Käbitz, Meinert Lewerenz und Jens Münnix für die gute Zusammenarbeit danken.

Für die Durchführung verschiedener Messungen im Rahmen der Zellparametrierung bedanke ich mich bei allen Beteiligten: Fabian Frie, Rita Graff, Izaro Laresgoiti, Meinert Lewerenz, Jens Münnix, Christiane Rahe, Jan-Hendrik Schöbel und Alexander Warnecke.

Für die Unterstützung bei meiner Forschung danke ich allen von mir betreuten Studierenden, besonders möchte ich mich bei Niklas Borchers bedanken.

Meinen Eltern danke ich für ihre dauerhafte Unterstützung auf dem Weg zum Studium und zur späteren Promotion. Zuletzt gilt mein Dank meiner Freundin Katharina, die mich insbesondere in der Zeit des Zusammenschreibens ausgehalten, motiviert und unterstützt hat.

Aachen, im Mai 2017
Johannes Schmalstieg

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen Lithium-Ionen-Batterien	5
1.1 Begriffsdefinition	5
1.2 Funktionsweise	6
1.3 Aufbau	7
1.4 Komponenten	8
1.5 Zellspannung	14
1.6 Stofftransport	17
1.7 Physikalisch-elektrochemische Modellierung	18
1.8 Alterung	23
1.9 Untersuchungsmethoden	24
2 Implementierung	29
2.1 Gitter	30
2.2 Volumenelemente	30
2.3 Elektrisches Netzwerk	33
2.4 Diffusion	37
2.5 Ladungstransfer	41
2.6 Thermisches Modell	41
3 Parametrierung	45
3.1 Zellöffnung	45
3.2 Elektrolytanalyse	45
3.3 Aktivmaterialanalyse	49
3.4 Vollzellenbetrachtung	65
3.5 Parameter aus der Literatur	74
3.6 Zusammenfassung	74
4 Validierung	77
4.1 Validierungsprofile	77
4.2 Reine Parametrierung	78
4.3 Angepasste NMC-Diffusion	81
4.4 Zusammenfassung	87
5 Modellgestützte Zellanalyse	89
5.1 EIS-Untersuchung	89
5.2 GITT	94
5.3 Poröse Struktur	95

5.4	Partikelgrößenverteilung	99
5.5	Zusammenfassung	107
6	Simulation von Alterungseffekten	109
6.1	Anodenüberstand	109
6.2	Deckschichtbildung	112
6.3	Kontaktverluste	118
6.4	Zusammenfassung	122
7	Zusammenfassung und Ausblick	123
A	Anhang	129
A.1	Knopfzelleninitialisierung	129
A.2	Thermische Berechnung	130
A.3	Aktivmaterial-OCV	131
A.4	Modellvalidierung: Angepasste NMC-Diffusion	134
	Symbolverzeichnis	145
	Abkürzungsverzeichnis	147
	Bildnachweise	149
	Literaturverzeichnis	151
	Aachener Beiträge des ISEA	163

Einleitung

Die mobile Nutzung elektrischer Energie erlebt durch den Fortschritt in der Batterietechnologie einen massiven Aufschwung. Lithium-Ionen-Batterien werden dabei, bedingt durch ihre herausragenden Energie- und Leistungsdichten sowie den starken Preisverfall vergangener Jahre, in immer mehr Anwendungen genutzt. Zuerst in mobilen Geräten der Unterhaltungs- und Kommunikationselektronik verwendet, werden sie inzwischen auch in deutlich größeren Batteriepacks für die Elektromobilität oder im Stromnetz eingesetzt. Bedingt durch die hohen gespeicherten Energiemengen, die Sicherheits- und Lebensdauerbetrachtung und den hohen Anteil der Batteriekosten am Gesamtpreis wird ein immer besseres Verständnis von Zellverhalten und -alterung in unterschiedlichsten Anwendungssituationen nötig. Auch ein Betrieb in Grenzbereichen wie z.B. die Schnellladung in der Elektromobilität ist nur bei genauer Kenntnis der internen Zustandsgrößen möglich, um schädliche Prozesse wie Lithium-Plating effektiv verhindern zu können.

Die mittlerweile erreichte hohe Qualität der Lithium-Ionen-Batterien sowie verschiedenste Anforderungsprofile erfordern umfangreiche Tests. Zudem sind, zumindest in nicht-destruktiven Tests, nur wenige Parameter der Zelle zugänglich: Spannung, Strom und Temperatur der Zelloberfläche. Viele relevante Informationen wie die Potentiale der beiden Elektroden sowie die Strom- und Lithiumverteilung im Inneren der Zelle lassen sich an kommerziellen Zellen nicht messen. Der Einsatz von Simulationsmodellen, welche Lithium-Ionen-Batterien durch grundlegende physikalische und elektrochemische Vorgänge abbilden, kann dabei helfen, den Testaufwand zu verringern. Sie ermöglichen den Blick auf die im Inneren stattfindenden Prozesse und damit die Identifikation der für den Betrieb der Zelle maßgeblichen internen Zustandsgrößen. Zur Nachbildung einer Batterie werden hierbei die Materialparameter der in der Zelle verwendeten Komponenten benötigt, welche im Allgemeinen nicht bekannt sind und deshalb selbst bestimmt werden müssen.

Physikalisch-elektrochemische Modelle helfen nicht nur, das wissenschaftliche Verständnis über Lithium-Ionen-Batterien sowie die internen Prozesse zu erhöhen. Im Bereich der Zellauslegung und -produktion ermöglichen sie eine Abstimmung und Optimierung von Energie- und Leistungsdichte. Auch in der späteren Anwendung ist die Nutzung von reduzierten Modellen in Batteriemanagementsystemen zur Überwachung und optimierten Steuerung des Batteriezustands denkbar.

Diese Arbeit beginnt mit einer kurzen Einführung in die Funktionsweise, den Aufbau und die Komponenten von Lithium-Ionen-Batterien. Ebenfalls erläutert werden die elektrischen Potentiale und Diffusionsprozesse in der Zelle. Darauf aufbauend erfolgt eine Zusammenfassung der physikalisch-elektrochemischen Modellierung nach Newman. Den Abschluss des ersten Kapitels bilden eine Kurzfassung der wichtigsten Alterungsprozesse sowie die Beschreibung dreier in dieser Arbeit genutzter Untersuchungs- bzw. Auswertemethoden: EIS, DRT und DVA.

Das zweite Kapitel beschreibt die Weiterentwicklung und Neuimplementierung eines bestehenden physikalisch-elektrochemischen Batteriemodells. Diese erhöht die Flexibilität stark und bietet die Möglichkeit zur Erweiterung um neue Effekte. Statt der sonst üblichen Abbildung einer Zelle als 1D-Querschnitt ermöglicht das Modell die Simulation von 2D- und 3D-Strukturen, wodurch unter anderem Inhomogenitäten abgebildet werden können. Es erlaubt die freie Variation und Zusammenstellung unterschiedlicher Materialeigenschaften. Dies ermöglicht die Simulation von Verteilungsfunktionen und Mischelektroden. Durch die Implementierung der Doppelschichtkapazität in das elektrische Modell können Impedanzspektren simuliert und damit die Auswirkungen von Parametervariationen genau betrachtet werden. Für die Berücksichtigung der Eigenerwärmung der Zelle wird ein einfaches thermisches Modell hinzugefügt.

Danach erfolgt die Parametrierung einer prismatischen Hochleistungszelle, welche im dritten Kapitel beschrieben ist. Es wird die Bestimmung von Materialparametern anhand eines vorliegenden Exemplars der Zelle gezeigt. Zunächst wird die Analyse des Elektrolyten auf seine Inhaltsstoffe und die Leitfähigkeit vorgestellt. Danach erfolgt die Untersuchung der Aktivmaterialien von positiver und negativer Elektrode: Ihre Zusammensetzung, die poröse Elektrodenstruktur sowie die elektrochemischen Eigenschaften werden entweder direkt oder durch Nutzung von Knopfzellen als Testsystem bestimmt. Für die Simulation der kompletten Zelle werden das Balancing zwischen positiver und negativer Elektrode bestimmt sowie die thermischen Eigenschaften wie Wärmekapazität und Wärmeableitung in die Umgebung analysiert.

Die Validierung der gemessenen Materialparameter wird im vierten Kapitel vorgenommen. Dazu werden die genutzten Validierungsprofile beschrieben. Diese bestehen aus Entlade- und Ladekurven, Pulstests, Impedanzspektren und einem realistischen Fahrprofil, jeweils bei verschiedenen Temperaturen. Zunächst werden Simulationen mit den reinen Parametrierungsdaten vorgenommen und mit den Messungen der Validierungsprofile verglichen. Anschließend wird eine Anpassung der bestimmten Parameter dargestellt und die Übereinstimmung dieses Parametersatzes mit den Messungen umfangreich gezeigt.

Das fünfte Kapitel umfasst die Analyse einzelner Aspekte der parametrisierten Zelle mit Hilfe des Modells. So werden die Komponenten von Impedanzspektren über die Abschaltung einzelner Prozesse in der Simulation getrennt. Diese Untersuchung wird für Kathode, Anode und Elektrolyt durchgeführt. Ebenfalls betrachtet wird die Simulation eines Strompulses für GITT-Untersuchungen in Bezug auf die Zusammensetzung der Spannungsantwort. Weiterhin wird anhand der Betrachtung der Spannung während der Entladung die Inhomogenität der Reaktion auf der Anode untersucht. Zum Abschluss dieses Kapitels werden die Auswirkungen einer Partikelgrößenverteilung am Beispiel von Impedanzspektren, Zyklen unterschiedlicher Entladetiefe, Entladekurven sowie dem realistischen Fahrprofil besprochen.

Im sechsten Kapitel wird das Modell zur Simulation verschiedener Effekte in Alterungstests genutzt. Es werden drei Effekte beschrieben, die bei am ISEA durchgeführten Alterungstests beobachtet wurden, und Simulationen entsprechend den dazu aufgestellten Theorien durchgeführt. Die Effekte sind die teilweise Erhöhung der Kapazität zu Beginn von kalendarischen Alterungstests, die Veränderung der Stromratenabhängigkeit der Kapazität über die Testdauer eines zyklischen Tests sowie die Abhängigkeit der

DVA vom vorherigen Lagerungszustand.

Insgesamt bietet die hier vorgestellte Arbeit einen Überblick über die physikalisch-elektrochemische Simulation von Lithium-Ionen-Batterien. Den Lesern werden die Grundlagen des Modells vorgestellt, daraus eine Implementierung abgeleitet und die nötigen Parameter anhand einer kommerziellen Zelle bestimmt. Nach der Validierung anhand vieler Testprofile wird die Anwendbarkeit des Modells für das bessere Verständnis der Prozesse in der Zelle, insbesondere für Alterungstests, gezeigt.

1 Grundlagen Lithium-Ionen-Batterien

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick zu den in späteren Teilen der Arbeit wichtigen Grundlagen von Lithium-Ionen-Batterien. Es beginnt mit der Definition einiger Begrifflichkeiten, um die exakte Bedeutung von in der Literatur teilweise unterschiedlich verwendeten Begriffen für diese Arbeit festzulegen. Danach folgt eine kurze Einführung in die grundlegende Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien und deren Aufbau. Zunächst werden die einzelnen verwendeten Komponenten für positive und negative Elektrode sowie den Elektrolyten vorgestellt, anschließend kurz die Grundlagen der Potentiale in der Zelle sowie des Transports von Lithium-Ionen. Diese dienen als Basis für die Einführung in die physikalisch-elektrochemische Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien nach Newman. Danach wird noch kurz auf die Alterungsprozesse von Lithium-Ionen-Batterien eingegangen, welche für die späteren Simulationen relevant sind. Zum Abschluss des Kapitels werden noch drei Untersuchungs- bzw. Auswertemethoden erklärt, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit genutzt werden.

1.1 Begriffsdefinition

Da in der Literatur teilweise unterschiedliche Begrifflichkeiten genutzt werden, werden zunächst einige im weiteren Verlauf der Arbeit genutzte Begriffe definiert.

Die Benennung der Elektroden erfolgt bei Lithium-Ionen-Batterien häufig nach ihrer elektrochemischen Reaktion bei einer Entladung, die Umkehrung der Reaktionen bei einer Ladung wird nicht betrachtet. Dem folgend sind in dieser Arbeit die Begriffe negative Elektrode und Anode synonym verwendet, ebenso positive Elektrode und Kathode.

Eine Batterie bestehend aus Interkalationsmaterialien als positive und negative Elektrode wird Vollzelle genannt, dies entspricht der Anordnung in einer normalen Lithium-Ionen-Batterie. Der Begriff Halbzelle referenziert hingegen auf eine Interkalationselektrode gegenüber Lithium-Metall.

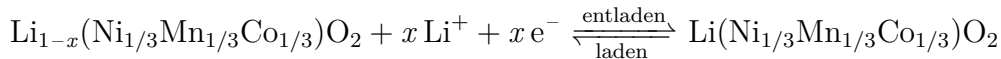
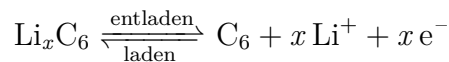
Bei beiden Zelltypen ist mit einer Entladung immer der Prozess gemeint, der zu einem Absinken der Spannung führt. Entladeströme werden mit einem negativen Vorzeichen versehen oder explizit als Entladung bezeichnet, wobei dann nur der Betrag des Stroms angegeben ist. Ladeströme erhalten ein positives Vorzeichen. Insbesondere bei Halbzellen ist dabei zu beachten, dass eine Entladung mit einer Einlagerung von Lithium-Ionen in die Interkalationselektrode einhergeht. Soll explizit auf die Veränderung des Lithiumgehalts eingegangen werden, so geschieht dies durch die Begriffe Interkalation oder Lithiierung (Einbau von Lithium-Ionen in das Aktivmaterial) bzw. Deinterkalation oder Delithiierung (Ausbau von Lithium-Ionen). Mit dem Begriff Lithiierung wird, sofern nicht explizit anders vermerkt, der relative Lithiierungsgrad bezeichnet.

1.2 Funktionsweise

Die Lithium-Ionen-Batterie ist ein wiederaufladbarer elektrochemischer Energiespeicher. Sie besteht aus zwei Elektroden, die als Speicher für die Lithium-Ionen wirken, sowie Elektrolyt als ionenleitende Verbindung zwischen den Elektroden. Die Speicherung des Lithiums in den Elektroden erfolgt dabei meistens als Einlagerung in bereits vorhandene Kristallgitter, dieser Vorgang wird als Interkalation bezeichnet. Das Lithium liegt somit in einer Lithium-Ionen-Batterie nie in metallischer Form vor, sondern immer nur als Ion im Elektrolyten bzw. eingebaut in die Gitter von positiver und negativer Elektrode. Die elektrochemischen Reaktionen finden jeweils an den Oberflächen der Elektroden als Kontaktfläche zum Elektrolyten statt.

Im vollständig geladenen Zustand befinden sich das gesamte für die Reaktion nutzbare Lithium in der negativen Elektrode. Beim Entladen der Zelle werden die Lithium-Ionen aus der negativen Elektrode ausgelagert, wandern durch den Elektrolyten zur Gegenelektrode und werden dort wieder eingelagert. Die Elektronen fließen dabei über den externen Stromkreis und verrichten dort Arbeit. Dies ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt.

Die Reaktionen an den Elektroden können durch die zwei Halbzellreaktionen, hier am Beispiel einer häufig genutzten Zelle mit Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC) als positiver und Graphit als negativer Elektrode, beschrieben werden:



Diese Reaktionen sind reversibel und lassen sich durch das Anlegen einer äußeren

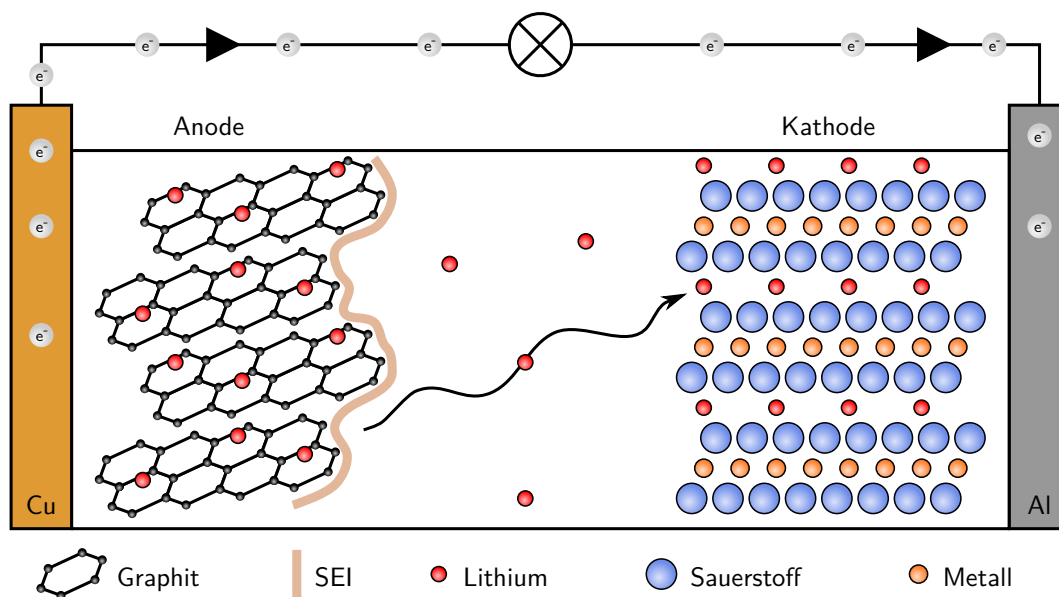


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Entladung einer Lithium-Ionen-Batterie. Angelehnt an [Tip16].

Spannung an die Zelle umkehren. Im Prinzip wird das Lithium beim Laden und Entladen nur von einer Elektrode in die andere geschoben, weshalb die Funktionsweise der Lithium-Ionen-Batterie auch als Rocking-Chair-Prinzip bekannt ist.

Da für die Funktion der Lithium-Ionen-Batterie keine Abscheide- und Auflösungsreaktionen stattfinden müssen, sondern nur eine Interkalation bzw. Deinterkalation, weist diese eine sehr hohe Reversibilität auf. Der Elektrolyt nimmt ebenfalls nicht an der Batteriereaktion teil, sondern dient nur der Ionenleitung zwischen den Elektroden.

Wichtig für die Nutzung von Graphit als Anodenmaterial ist der Aufbau einer dünnen Schutzschicht an den Kontaktflächen zum Elektrolyten. Dieser ist in der Regel bei den niedrigen Potentialen der negativen Elektrode elektrochemisch nicht mehr stabil. Die dauerhafte Funktion einer Lithium-Ionen-Batterie ist somit nur durch eine Passivierung der Anode möglich. Diese schützende Schicht wird Solid Electrolyte Interphase (SEI) genannt [Pel79].

1.3 Aufbau

Für eine hohe Leistung der Lithium-Ionen-Batterie werden eine große Kontaktfläche zwischen Aktivmaterial in den Elektroden und dem Elektrolyten sowie kurze Diffusionswege innerhalb des Aktivmaterials und im Elektrolyten benötigt. Deshalb sind die Elektroden jeweils als dünne und poröse Strukturen ausgeführt. Sie bestehen aus einzelnen Partikeln des Aktivmaterials, welche, vermischt mit Binder und Leitzusätzen, als dünne Schicht auf den Ableiter aufgetragen und deren Hohlräume mit Elektrolyt gefüllt sind. In Abbildung 1.2 ist ein beispielhafter Querschnitt durch eine Lithium-Ionen-Batterie dargestellt. Dabei sind an den Seiten jeweils die metallischen Ableiterfolien zu sehen. Darauf befinden sich die aus den Aktivmassepartikeln bestehenden Elektroden, wobei auf der Kathode zusätzlich noch Leitzusätze eingezeichnet sind. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich der Separator. Alle Hohlräume sind dabei durch den

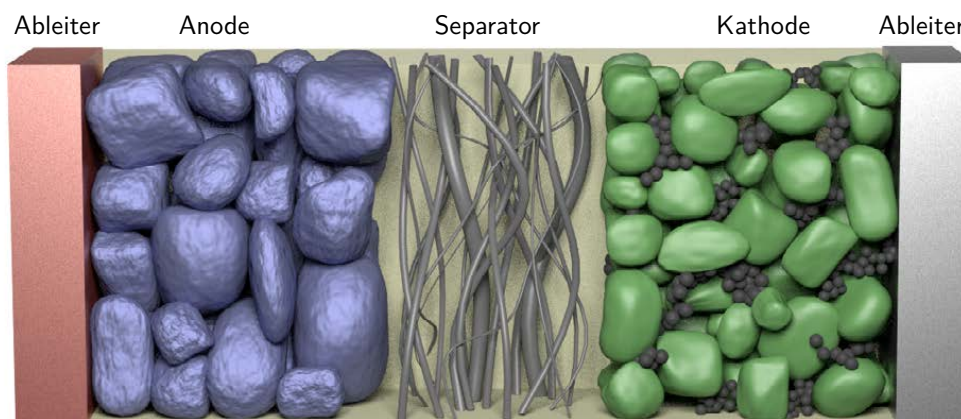


Abbildung 1.2: Beispielhafte Darstellung eines Querschnitts durch eine Lithium-Ionen-Batterie. In der Kathode sind neben den Aktivmassepartikeln noch die Leitzusätze eingezeichnet. Der Elektrolyt füllt alle Hohlräume der Elektroden und des Separators. Übernommen aus [End14].

flüssigen Elektrolyten gefüllt, welcher in der Grafik nicht eingezeichnet ist.

Zur Herstellung der Elektroden werden die Aktivmassepartikel zusammen mit Binder, Lösungsmittel für den Binder und eventuell weiteren Zusätzen zur Erhöhung der Leitfähigkeit als Paste angerührt und in dünnen Schichten auf die als Ableiter dienende Metallfolie aufgetragen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleiben die durch den Binder zusammengehaltenen Partikel auf dem Ableiter und bilden dort eine poröse Struktur. Diese wird üblicherweise noch einmal komprimiert, um eine einheitliche Schichtdicke sowie eine gewünschte Porosität einzustellen. Dieser Schritt wird Kalandrierung genannt. Aus den jeweils beidseitig beschichteten Elektrodenfolien sowie der Separatorfolie werden dann durch Wickeln oder Schichten die Zellen aufgebaut.

Nach dem Einbau des Zellwickels in ein Gehäuse wird Elektrolyt in die Zelle eingefüllt, welcher alle Hohlräume in den porösen Elektroden und dem Separator füllt. Die Zelle wird verschlossen und es werden noch in der Fabrik die ersten Lade- und Entladezyklen durchgeführt, die sogenannte Formierung. Bei der Herstellung ist das Kathodenmaterial komplett lithiiert, während die Anode kein Lithium enthält und deshalb noch ein hohes Potential aufweist. Im ersten Ladezyklus sinkt das Potential an der Anode dann durch die Interkalation von Lithium erstmals unter die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten und die SEI bildet sich durch Zersetzung von Teilen des Elektrolyts aus.

Bei der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien ist das Verhältnis zwischen Anoden- und Kathodenkapazität, das sogenannte Balancing, einer der Freiheitsgrade. Übliche Zellen werden dabei kathodenlimitiert ausgelegt, d.h. die nutzbare Kathodenkapazität ist geringer als die Kapazität der Anode. Somit kann die Anode (global betrachtet) nicht überladen werden, die Abschaltung des Ladevorgangs erfolgt über den Spannungsanstieg der Kathode während der Delithiierung.

Neben dem Balancing wird üblicherweise auch noch die Anode flächenmäßig größer dimensioniert als die Kathode. Dadurch entstehen am Rand Bereiche, in denen eine Anode, jedoch keine gegenüberliegende Kathode vorhanden ist. Dieser Anodenüberstand macht die Zelle unempfindlicher gegenüber Fehlpositionierungen beim Zusammenbau, da eine freie Kathode ohne gegenüberliegende Anode zu einer lokalen Überladung der Anode führen würde. Dies würde eine stärkere Alterung hervorrufen und ist deshalb zu vermeiden.

Das Verhältnis zwischen Energie- und Leistungsdichte der Zelle lässt sich durch Variation von Partikelgröße, Porosität und Schichtdicke der Elektroden steuern. Während niedrige Porosität und hohe Schichtdicken zu einem hohen Anteil an Aktivmasse und damit einer hohen speicherbaren Energie führen, lässt sich eine solche Zelle wegen langer Diffusionswege im Elektrolyten nur langsam be- und entladen. Demgegenüber können durch dünne Schichten hoher Porosität sehr hohe Leistungen erzielt werden, jedoch nimmt der Anteil der inaktiven Bestandteile wie Ableiter und Separator zu und verringert damit die Energiedichte.

1.4 Komponenten

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Komponenten einer Lithium-Ionen-Batterie genauer beschrieben. Der Begriff Lithium-Ionen-Batterie beschreibt keine genaue Zell-

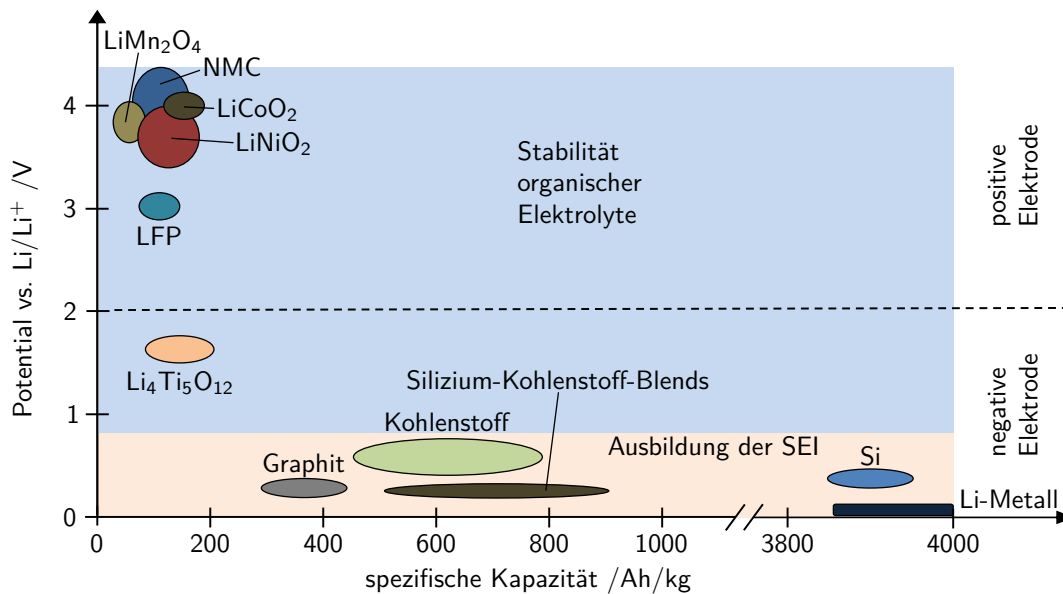


Abbildung 1.3: Übersicht über verschiedene Aktivmaterialien für positive und negative Elektrode mit spezifischer Kapazität und Potential. Ergänzend dazu noch das Stabilitätsfenster eines üblichen Elektrolyten. Übernommen aus [Tip16], dort kombiniert aus [WJ06; Wöh13].

chemie, sondern nur die zur Speicherung genutzten Lithium-Ionen. Für die Nutzung in Anode und Kathode stehen deshalb viele verschiedene Aktivmaterialien zur Verfügung, die sich jeweils in ihrem Potential gegenüber Li/Li⁺ und ihrer Aufnahmekapazität für Lithium-Ionen unterscheiden. In Abbildung 1.3 sind verschiedene Aktivmaterialien mit ihrer spezifischen Kapazität und dem Potential gegenüber Li/Li⁺ dargestellt, um einen Überblick über die Vielzahl an möglichen Kombinationen zu geben. Neben der Spannungslage und Kapazität sind auch weitere Eigenschaften der Materialien wie Preis, Verfügbarkeit und Sicherheit wichtige Aspekte bei der Auswahl. Neben den reinen Materialeigenschaften ist zudem die Kompatibilität mit dem Elektrolyt wichtig. Die verwendeten organischen Elektrolyte sind nur in einem gewissen Potentialbereich stabil. Für neue Kathodenmaterialien mit höheren Spannungen sind deshalb auch Weiterentwicklungen im Elektrolyt nötig, während Materialien für die Anode üblicherweise außerhalb des Stabilitätsfensters liegen und deshalb zwingend eine schützende Deckschicht benötigen. Das Stabilitätsfenster eines üblichen organischen Elektrolyts ist zur Orientierung ebenfalls in Abbildung 1.3 eingezeichnet.

Soweit nicht anders angegeben, sind die Informationen dieses Abschnitts den Büchern [Kor13; WJ06] entnommen.

1.4.1 Anode

Graphit ist das kommerziell am meisten verwendete Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien. Es speichert Lithium nahezu verlustfrei mit einer Kapazität von 372 mAh/g, ausgehend von einem Lithium- auf sechs Kohlenstoffatome im voll lithiierten Zustand.

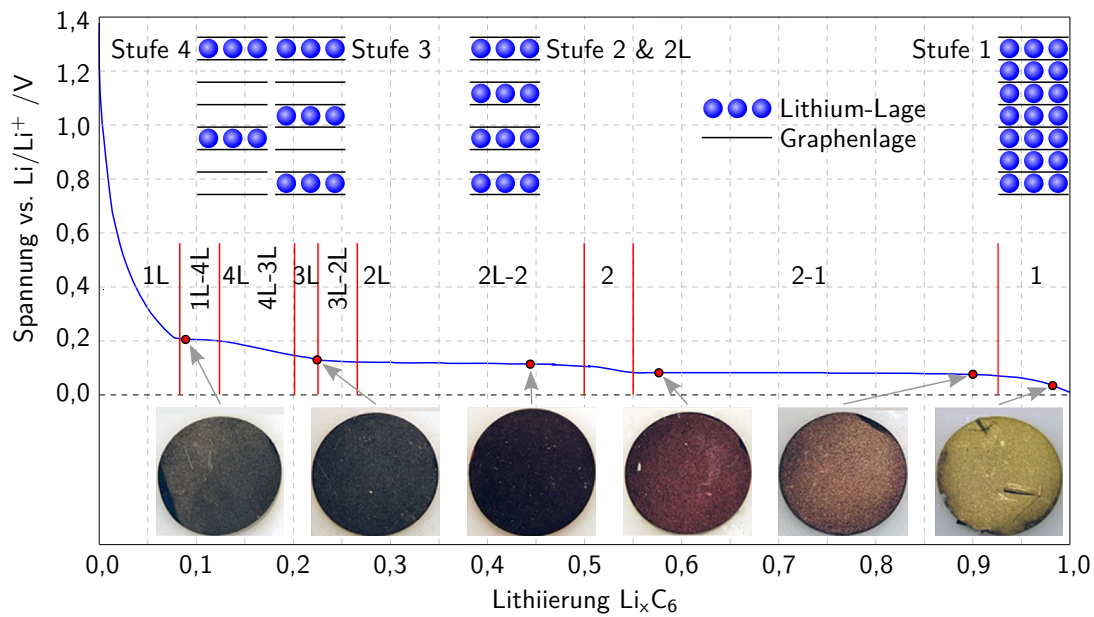


Abbildung 1.4: Spannungsverlauf von Graphit über der Lithiierung zusammen mit den jeweiligen Phasen und der Farbveränderung. Zusammenstellung aus [UIE+15] sowie [Käb17] nach [Dah91; HN13].

Das Potential gegenüber Li/Li^+ liegt über einem großen Bereich der Lithiierung zwischen 0,1 V und 0,25 V, es ist in Abbildung 1.4 dargestellt. Zum einen ist dieses Potential damit niedrig genug, um eine hohe Zellspannung zu erreichen, zum anderen ist es aber weit genug vom Potential metallischen Lithiums entfernt, um eine metallische Abscheidung im normalen Betrieb zu verhindern.

Das Lithium lagert sich im Graphit zwischen den Graphenlagen ein, wobei dies in Stufen mit unterschiedlicher Anzahl von Graphenlagen zwischen den Einlagerungsebenen geschieht. Deutlich zu erkennen im Potentialverlauf sind die durch diese diskrete Einlagerung entstehenden Wechsel zwischen Plateaus und Bereichen mit Steigung. In den Bereichen der Potentialänderung sind reine Phasen vorhanden, während bei den Plateaus koexistierende Phasen vorliegen. Die Bereiche der einzelnen Phasen sind ebenfalls in Abbildung 1.4 eingezeichnet, sie werden im Folgenden auch als Stufen bezeichnet.

Durch die Schichtstruktur des Graphits ist eine gute zweidimensionale Diffusion des Lithiums möglich. Die Einlagerung von Lithium zwischen den Graphenlagen führt dabei zu einer Volumenänderung von insgesamt bis zu 10 %.

Eine weitere Eigenschaft des Graphits ist die Farbänderung in Abhängigkeit von der Lithiierung. Während komplett unlithiiertes Graphit schwarz ist, verfärbt es sich mit zunehmender Lithiierung über dunkelblau und rot bis hin zu goldfarben [HTB+10]. Damit kann auf einfachem Wege die Lithiierung einer geöffneten Zelle bestimmt werden.

Neben Graphiten werden teilweise auch amorphe Kohlenstoffe, sogenannte Hard Carbons und Soft Carbons, verwendet. Diese besitzen zwar bei industriell relevanten Stromraten eher geringere nutzbare Kapazitäten, zeigen jedoch eine bessere Strombelastbarkeit und eignen sich somit für Hochleistungsanwendungen. Durch die im Vergleich zu Graphit fehlende Ordnung in der Struktur zeigen sich im Potentialverlauf keine

Plateaus.

Eine deutliche Erhöhung der spezifischen Kapazität verspricht die Verwendung von Silizium als Anodenmaterial. Dies führt jedoch zu einer deutlich erhöhten Volumenänderung (bis zu 400 %) während der Lithium-Einlagerung, wodurch der nutzbare Interkalationsbereich eingeschränkt wird. Zudem ist die Haltbarkeit der Gesamtelektrode stark eingeschränkt, weshalb zunächst Mischelektroden aus Graphit mit Anteilen von Siliziumverbindungen verwendet werden.

SEI

Da das Potential von Graphit deutlich unter dem Stabilitätsbereich der verwendeten Elektrolyte liegt, ist die Ausbildung einer Passivierungsschicht, der sogenannten SEI [Pel79], sehr wichtig. Diese besteht aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und wird bereits während der ersten Ladung aufgebaut. Durch den Einsatz geeigneter Elektrolytadditive sowie Oberflächenmodifikationen des Graphits wird versucht, eine gleichmäßige und robuste SEI aufzubauen, da diese maßgeblich die Lebensdauer der Zelle bestimmt. Eine weitere Eigenschaft der SEI ist die Verhinderung der Kointerkalation von Lösemittelmolekülen, die zu einer Zerstörung des Graphitgitters führen würden. Die SEI soll zwar ein guter Leiter für Lithium-Ionen sein, aber nur nachdem diese ihre Solvathülle abgestreift haben. Für Lösemittel sollte sie undurchdringlich sein. Eine tiefer gehende Übersicht über die Eigenschaften und Bestandteile der SEI ist in [VMN10] zu finden.

1.4.2 Kathode

Zur Verwendung auf der Kathode gibt es, wie bereits Abbildung 1.3 entnommen werden kann, eine Vielzahl an Materialien. Wichtige Eigenschaften sind dabei die nutzbare Kapazität, die Arbeitsspannung, die Sicherheit sowie die Preise der verwendeten Grundstoffe. Es werden dabei Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen verwendet, deren Lithium-Ionen aus der Kristallstruktur aus- bzw. eingebaut werden können.

Die Kathodenmaterialien können dabei nach ihrer Kristallstruktur in drei Klassen unterschieden werden (M=Metall): Schichtoxide LiMO_2 sowie deren binäre und ternäre Verbindungen, Spinelle LiM_2O_4 sowie Phosphate LiMPO_4 . Ein Überblick über die Entladekurven unterschiedlicher Kathodenmaterialien sowie ein Vergleich der Eigenschaften sind in Abbildung 1.5 dargestellt.

Die Schichtoxide sind aktuell die am häufigsten verwendeten Materialien. Die 1991 von Sony auf den Markt gebrachte erste wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterie enthielt Lithium-Cobalt-Oxid (LCO) als Kathodenmaterial. LCO hat eine hohe Arbeitsspannung sowie eine hohe theoretische Kapazität, die jedoch auf Grund von Instabilitäten des Kristallgitters bei zu starker Delithiierung nur teilweise genutzt werden kann. Seiner hohen Energiedichte stehen jedoch Schwächen im Bereich der Sicherheit sowie hohe Kosten für das Cobalt gegenüber. Weiterentwicklungen substituierten das Cobalt durch Nickel (Lithium-Nickel-Oxid (LNO)), teilweise unter Zusatz von Aluminium (Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (NCA)), oder führten zu Mischoxiden wie Lithium-Nickel-Cobalt-Oxid (NCO). Inzwischen häufig zu finden ist das 2003 entdeckte Mischoxid

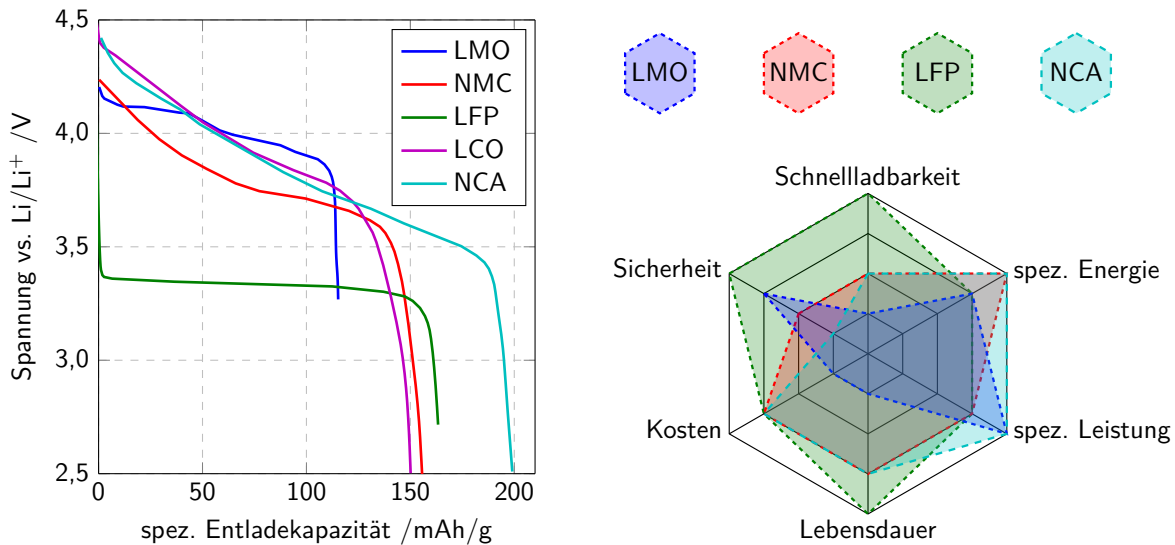


Abbildung 1.5: Spannungsverlauf der Entladung über der spezifischen Kapazität für unterschiedliche Kathodenmaterialien (links), Daten aus [MHZ+11] und [KD12]. Vergleich der Eigenschaften verschiedener Kathodenmaterialien (rechts), angelehnt an [Gra13, S. 42].

NMC [YO03], welches verglichen mit den reinen Oxiden höhere nutzbare Kapazitäten und bessere Zyklenstabilität zeigt.

Spinelle weisen hohe Arbeitsspannungen von über 4 V auf und sind deshalb insbesondere für zukünftige Hochvoltzellen von Interesse. LiMn_2O_4 wird bereits kommerziell genutzt, es hat eine Arbeitsspannung von 4,1 V und ermöglicht hohe Entladeströme, zeigt jedoch schlechtes Zyklenverhalten.

Das meistgenutzte Phosphat LiFePO_4 wurde 1997 erstmals beschrieben [Pad97]. Es zeichnet sich durch das breite Plateau der Ruhespannung (OCV) bei 3,4 V aus. Da es eigentlich nur geringe elektrische und ionische Leitfähigkeit hat, werden sehr kleine Partikel ($< 1 \mu\text{m}$) verwendet, die eine dünne Kohlenstoffbeschichtung haben und als größere Agglomerate verwendet werden. So lassen sich auch hohe Stromraten erreichen. Die verwendeten Elemente sind zudem sehr günstig und ermöglichen eine hohe Lebensdauer. Durch die niedrige Spannung ist die erzielbare Energiedichte begrenzt.

1.4.3 Elektrolyt

Der Elektrolyt sorgt für den Transport der Lithium-Ionen zwischen den zwei Elektroden. Dazu wird in konventionellen Lithium-Ionen-Batterien ein flüssiger Elektrolyt eingesetzt, welcher aus drei Komponenten zusammengesetzt ist: Lösungsmittel, Leitsalz und Additive. Im Gegensatz zu anderen Batterietechnologien nimmt der Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien selbst nicht an der Batteriereaktion teil, somit ändert sich die gemittelte Leitsalzkonzentration über die Ladezustände nicht.

Aufgrund der hohen Spannungen in der Zelle kann kein wässriger Elektrolyt genutzt werden, stattdessen kommen organische Lösemittel zum Einsatz. Diese müssen Lithium-

Salze in genügend hohen Konzentrationen lösen können und eine hohe Leitfähigkeit für die Lithium-Ionen gewährleisten. Über den gesamten angestrebten Temperaturbereich der Lithium-Ionen-Batterie sollten sie dazu im flüssigen Zustand vorliegen. Die Lösungsmittel sollten, abgesehen von Formierungsprozessen, inert sein gegenüber den eingesetzten Elektrodenmaterialien und den dort auftretenden Potentialen. Für heutige Kathodenmaterialien wird dies auch erreicht, auf der Anodenseite hingegen wird die Funktionsfähigkeit durch die bereits erklärte SEI gewährleistet. Häufig kommen als Lösemittel organische Carbonate wie Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) bzw. Mischungen daraus zum Einsatz.

Als Leitsalz wird fast ausschließlich Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) eingesetzt. Dieses zeigt in Verbindung mit den organischen Carbonaten eine sehr gute Leitfähigkeit um die 10 mS/cm bei Raumtemperatur und der üblicherweise verwendeten Konzentration von 1 mol/l. Zudem ist es elektrochemisch ausreichend stabil und verhindert die Korrosion von Aluminium-Ableitern der Kathode. Problematisch ist die hohe Empfindlichkeit gegenüber Spuren von Wasser, welche zu einer Zersetzung des LiPF_6 unter Bildung von Flusssäure führt. Eine sehr gute Übersicht über die Eigenschaften eines LiPF_6 enthaltenden Elektrolyten ist in [VR05] zu finden.

Additive dienen der Optimierung von Elektrolyteigenschaften wie z.B. die Bildung einer stabilen und dauerhaften SEI durch den Einsatz von Vinylencarbonat (VC). Sie werden sehr individuell für die unterschiedlichen Zellchemien zugesetzt, basieren häufig auf Erfahrungen und sind Geschäftsgeheimnis der Hersteller. Zum Teil sind sie in der fertigen Zelle auch nicht mehr nachweisbar, weil sie bereits bei der SEI-Bildung zersetzt wurden. Ein Review-Artikel zu Elektrolytadditiven ist unter [Zha06] zu finden.

1.4.4 Separator

Der Separator einer Lithium-Ionen-Batterie ist eine dünne und poröse Struktur und verhindert nur den direkten elektrischen Kontakt zwischen Anode und Kathode. Er ist dabei eine rein passive Komponente und nimmt nicht an der Zellreaktion teil, trotzdem trägt er maßgeblich zur Leistungsfähigkeit und Sicherheit der Zelle bei. Während er für eine möglichst hohe Zelleistung sehr dünn und porös sein sollte, muss er gleichzeitig robust gegenüber mechanischer Beschädigung und dem Durchwachsen von Lithium-Dendriten sein. Übliche verwendete Separatoren bestehen aus Polypropylen (PP) oder dreilagig aus PP/Polyethylen (PE)/PP, wobei die mittlere Lage im Fehlerfall schmelzen und die poröse Struktur verschließen soll. Ebenfalls genutzt werden keramisch beschichtete Separatoren, die eine erhöhte Temperaturbeständigkeit aufweisen. Für einen genauen Überblick über in Lithium-Ionen-Batterien verwendete Separatoren sei auf [Zha07] verwiesen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch nur die Dicke und der Einfluss auf die Diffusion und Leitfähigkeit des Elektrolyten relevant sein, die übrigen Eigenschaften des Separators werden im Modell momentan noch nicht eingebunden.

1.4.5 Binder, Leitruß

Binder und Leitruß zählen zu den sogenannten inaktiven Anteilen der Elektrode. Dies bedeutet, dass sie elektrochemisch keine Funktion für die Batterie haben, sie sind jedoch trotzdem notwendig für den Zusammenbau und Betrieb. Der genaue Anteil von Binder und Leitruß sind Produktionswissen der Hersteller, als grobe Abschätzung dürften beide Zusätze in der Größenordnung von maximal 5 % bis 10 % liegen.

Der Binder dient dabei dem Zusammenhalt der Elektrode, er hält die einzelnen Aktivmassepartikel zusammen und sorgt für eine gute Haftung auf der Ableiterfolie. Häufig verwendet wird dabei Polyvinylidendifluorid (PVDF). Da dieses nicht wasserlöslich ist, wird während der Zellproduktion N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel verwendet. Es gibt Bestrebungen, aus Umweltschutz- und Kostengründen Wasser als Lösungsmittel einzusetzen, wofür unter anderem Carboxymethylcellulose (CMC) [LSB+10] und Polyacrylsäure (PAA) [CLL+09] untersucht werden.

Leitruß wird zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Elektrodenstruktur zugesetzt.

1.4.6 Ableiter

Die Ableiter dienen der mechanischen Stabilität der Elektroden während der Herstellung und der Stromverteilung innerhalb der Zelle im Betrieb. Sie sollen deshalb gut leitfähig, dabei jedoch aus Kosten- und Gewichtsgründen möglichst dünn sein. Sie müssen elektrochemisch stabil sein und einen guten elektrischen und mechanischen Kontakt zum Aktivmaterial haben. Zum Einsatz kommen hier Metallfolien mit Dicken zwischen 10 µm und 20 µm. Auf der Kathodenseite kann hierbei Aluminium verwendet werden, welches in der Zelle bei Einsatz von LiPF_6 durch eine Passivierungsschicht aus Aluminiumfluorid geschützt wird. Auf der Anode ist das Potential für den Einsatz von Aluminium jedoch zu niedrig, hier würde es zu einer Legierungsbildung mit Lithium kommen. Stattdessen wird dort Kupfer eingesetzt, welches bei den für eine Graphitelektrode nötigen Potentialen stabil ist [MHS11].

1.5 Zellspannung

Die an den Polen einer Batterie messbare Spannung bestimmt sich ohne äußeren Stromfluss durch die Ruhespannung $U_{0, \text{Zelle}}$. Durch einen Stromfluss wird die Zelle aus dem elektrochemischen Gleichgewicht ausgelenkt und das Zellpotential ändert sich bedingt durch mehrere Überspannungen η :

$$U_{\text{Zelle}} = U_{0, \text{Zelle}} - \eta_{\text{Durchtritt}} - \eta_{\text{ohmsch}} - \eta_{\text{Diffusion}} \quad (1.1)$$

Die Ruhespannung und die einzelnen Überspannungen werden im Folgenden näher betrachtet.

1.5.1 Ruhespannung

Die Ruhespannung einer Lithium-Ionen-Batterie beruht auf der Potentialdifferenz beider Elektroden.

$$U_{0, \text{Zelle}} = \phi_{\text{Kathode}} - \phi_{\text{Anode}} \quad (1.2)$$

Die Elektrodenpotentiale ϕ hängen dabei von ihrer Lithiierung bzw. exakter von der Lithiierung ihrer Kontaktfläche zum Elektrolyten ab. Ergänzt wird dies noch durch die Konzentrationsspannung nach Nernst, da sich im Betrieb der Zelle ein Konzentrationsgradient im Elektrolyten bildet und damit eine Konzentrationszelle entsteht.

$$\phi = \phi_0(\delta_{\text{Oberfl.}}) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_e}{c_{e, \text{ref}}} \right) \quad (1.3)$$

Dabei ist $\phi_0(\delta)$ das von der Oberflächenlithiierung $\delta_{\text{Oberfl.}}$ abhängige Ruhepotential des Elektrodenmaterials, R bzw. F sind die allgemeine Gas- bzw. Faraday-Konstante, T ist die absolute Temperatur, z die Ladungszahl ($=1$ für Lithium-Ionen-Batterien) und c_e bzw. $c_{e, \text{ref}}$ sind die Lithium-Konzentrationen im Elektrolyten an der Elektrode bzw. bei der Referenzmessung von $\phi_0(\delta)$.

Bedingt durch das reine Verschieben der Lithium-Ionen zwischen den beiden Elektroden sind deren Lithiierungen miteinander gekoppelt. Es ergibt sich somit für die gesamte Zelle eine Spannungskurve über die Ladung bzw. Entladung. Diese hängt, neben den reinen Verläufen der Elektrodenpotentiale, noch von der Dimensionierung beider Elektroden und dem noch im System zur Verfügung stehenden Lithium ab. Dies ist

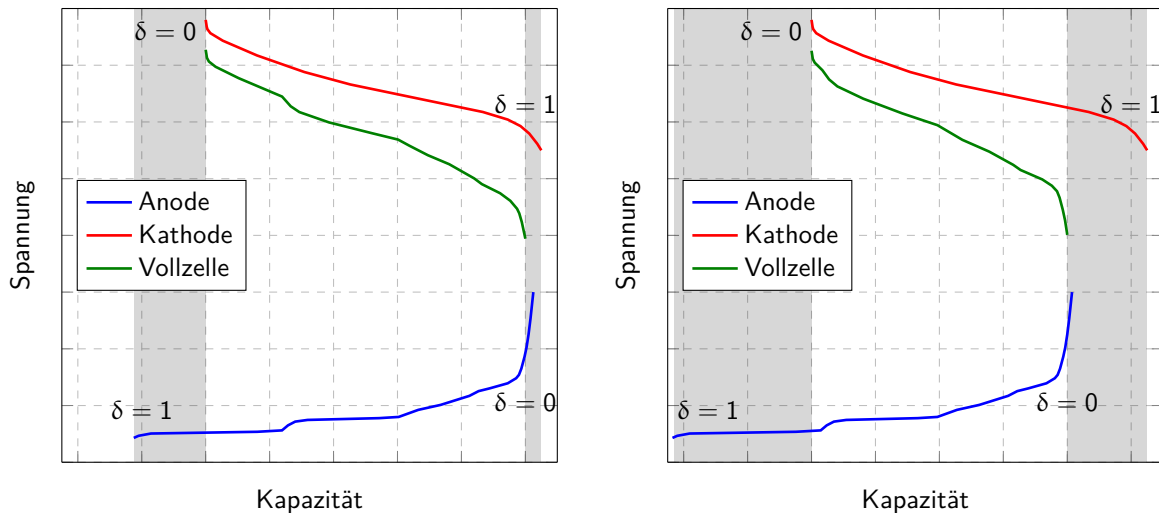


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der Vollzell-Spannungskurve über der Kapazität, zusammen mit den jeweiligen Elektrodenpotentialen. Dargestellt ist der Zusammenhang mit geringem Verlust (links) und hohem Verlust (rechts) an zyklisierbarem Lithium. Die grau hinterlegten Bereiche können nicht genutzt werden. Angelehnt an [End14].

schematisch in Abbildung 1.6 dargestellt. Zu erkennen sind dort die Potentialverläufe von Anode und Kathode über der Kapazität und der sich daraus ergebende Spannungsverlauf der Zelle. Grau hinterlegt sind die für den Betrieb der Zelle nicht nutzbaren Bereiche. Links ist dabei die Situation mit nur geringem Lithiumverlust durch die Formierung dargestellt. Durch den Lithiumverlust kann die Kathode nicht mehr komplett lithiiert werden (rechter grauer Bereich). Die Anode ist gegenüber der Kathode überdimensioniert und wird somit nicht komplett gefüllt (linker grauer Bereich). Geht durch Alterung weiteres zyklisierbares Lithium verloren, so ergibt sich die rechts dargestellte Situation: Die nicht mehr nutzbaren Bereiche beider Elektroden sind deutlich gewachsen.

1.5.2 Überspannungen

Durchtrittsüberspannung

Für Lithium-Ionen-Batterien wird die Kinetik der Interkalations- und Deinterkalationsreaktion im allgemeinen durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben [Vet61, S. 122]. Diese stellt den Zusammenhang zwischen der Durchtrittsüberspannung $\eta_{\text{Durchtritt}}$ und dem fließenden Strom I her:

$$I = i_0 \cdot A \cdot \left[\exp \left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{\text{Durchtritt}} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{\text{Durchtritt}} \right) \right] \quad (1.4)$$

Die Butler-Volmer-Gleichung besteht aus zwei Termen, wobei der erste Term die anodische Reaktion, also die Deinterkalation von Lithium-Ionen, und der zweite Term die kathodische Reaktion (Interkalation von Lithium-Ionen) beschreibt. Dabei ist i_0 die Austauschstromdichte, also die Reaktionsrate für sowohl anodische und kathodische Reaktion im elektrochemischen Gleichgewicht. A ist die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, z die Ladungszahl der Reaktion, F und R die Faraday- bzw. allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. α ist der Durchtrittsfaktor, er beschreibt die Beeinflussbarkeit der anodischen und kathodischen Reaktion von der angelegten Überspannung. Für Batterien wird der Durchtrittsfaktor häufig auf $\alpha = 0,5$ gesetzt.

Ohmsche Überspannung

Sowohl im Ableiter als auch in der Elektrodenstruktur und dem Elektrolyten kommt es zu Überspannungen η_{ohmsch} auf Grund der begrenzten Leitfähigkeit der Materialien für Elektronen bzw. Ionen. In der Elektrode gibt es neben dem reinen Materialwiderstand auch noch die Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Partikeln der Elektrodenstruktur. Zu den ohmschen Überspannungen gehört weiterhin auch der Kontaktwiderstand zwischen der Ableiterfolie und der Elektrode.

Diffusionsspannung

Stehen zwei Elektrolytlösungen miteinander im Kontakt, so entsteht an der Phasengrenze eine Potentialdifferenz. Diese Diffusionsspannung tritt auch auf, wenn es sich um einen Elektrolyten in unterschiedlicher Konzentration handelt. Beim Betrieb einer Lithium-

Ionen-Batterie werden Lithium-Ionen an der einen Elektrode ein- und an der entgegengesetzten Elektrode ausgelagert. Bedingt durch die Überföhrungszahl des Elektrolyten $t_+ < 1$ treten dabei Konzentrationsgradienten in diesem auf. Die, wenn auch recht geringe, dadurch entstehende Diffusionsspannung $U_1 - U_2$ lässt sich über

$$U_1 - U_2 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot (1 - 2 \cdot t_+) \cdot \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (1.5)$$

berechnen [Mil80, S. 173]. R , F , z und T sind dabei wieder die allgemeine Gaskonstante, die Faraday-Konstante, die Ladungszahl und die absolute Temperatur. t_+ ist die Überföhrungszahl des Elektrolyten. Diese gibt an, wie groß der Anteil der positiv geladenen Lithium-Ionen am gesamten Migrationsstrom ist. a_1 und a_2 sind die Aktivitäten des Elektrolyten, für die Betrachtung von Lithium-Ionen-Batterien werden diese üblicherweise durch die Elektrolytkonzentrationen c_e ersetzt.

1.5.3 Doppelschicht

An der Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht aus. Dies geschieht durch eine Aufladung der Elektrodenoberfläche und die Anlagerung entgegengesetzt geladener Ionen im Elektrolyten. Durch die Solvathölle der Ionen im Elektrolyten ist ihr Abstand zur Elektrodenoberfläche fest vorgegeben, die entstehende Ladungs- und Potentialverteilung gleicht somit einem Plattenkondensator. Dieses einfachste Modell einer Doppelschicht wird Helmholtz-Doppelschicht genannt. Darüber hinaus gibt es viele Erweiterungen dieses Modells. Eine gute Einführung liefert [Vet61, S. 68 ff.].

1.6 Stofftransport

Die Geschwindigkeit des Transports von Lithium-Ionen im Elektrolyten zwischen den Elektroden sowie im Aktivmaterial ist entscheidend für die Leistungsfähigkeit einer Lithium-Ionen-Batterie.

In verdünnten Elektrolyten kann die Teilchenstromdichte $\vec{N}_i$ einer Spezies i über

$$\vec{N}_i = -z_i \cdot u_i \cdot F \cdot c_i \cdot \nabla \phi - D_i \cdot \nabla c_i + c_i \cdot \vec{v} \quad (1.6)$$

beschrieben werden. Der erste Term beschreibt die Teilchenmigration durch Potentialdifferenzen $\nabla \phi$, wobei z_i die Ladungszahl der betrachteten Teilchen ist, u_i ihre Ionenbeweglichkeit, c_i die Konzentration und F die Faraday-Konstante. Im mittleren Term wird die Diffusion auf Grund von Konzentrationsgradienten ∇c_i mit einem Diffusionskoeffizienten D_i beschrieben. Der letzte Term fügt noch die Teilchenbewegung durch eine Strömung des Lösungsmittels mit Geschwindigkeit $\vec{v}$ hinzu. Die lokale Konzentrationsänderung kann daraus mittels Mengenbilanz als differentielle Erhaltungsgleichung

formuliert werden

$$\frac{dc_i}{dt} = -\nabla N_i + Y_i, \quad (1.7)$$

wobei Y_i hier eine Quelle bzw. Senke darstellt [NT04, S. 271 ff.], wie sie an der Oberfläche zum Aktivmaterial auftritt.

In Lithium-Ionen-Batterien ist eine Lithium-Ionen-Konzentration im Elektrolyten von 1 mol/l üblich, demnach muss eigentlich die Theorie konzentrierter Elektrolyte angewandt werden, in der auch Interaktionen zwischen den Ionen berücksichtigt werden. Eine Beschreibung dazu ist in [NT04, S. 297 ff.] zu finden. Obwohl die Betrachtung über die Theorie konzentrierter Elektrolyte korrekter ist, erfordert sie die Einführung vieler Größen, die experimentell nicht oder nur sehr schwer zu bestimmen sind, weshalb üblicherweise viele Annahmen zur Vereinfachung der entstehenden Gleichungen getroffen werden. Die sich so ergebenden Gleichungen sind denen der verdünnten Lösungen ähnlich.

Der Stofftransport im Festkörper erfolgt über Lithium-Ionen, welche sich im festen Kristallgitter des Elektrodenmaterials bewegen. Bedingt durch die sehr hohe Leitfähigkeit und die feste Struktur des Materials erfolgt der Transport nur per Diffusion. Diese kann durch das zweite Ficksche Gesetz abgebildet werden:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \nabla (D_s \cdot \nabla c_s) \quad (1.8)$$

Die Kopplung zwischen den Lithium-Ionen in Elektrolyt und Aktivmasse erfolgt über die Interkalations- bzw. Deinterkalationsreaktion. Diese führt jeweils zu Quell- bzw. Senkentermen an der Oberfläche des Aktivmaterials und dem angrenzenden Elektrolyten, wobei diese betragsmäßig gleich groß sind.

1.7 Physikalisch-elektrochemische Modellierung

Für die Abbildung einer Lithium-Ionen-Batterie in einem Modell werden zunächst die einzelnen zu simulierenden Mechanismen und Reaktionen vorgestellt. Eine sehr gute Beschreibung der Vorgänge für einen Entladevorgang einer Lithium-Ionen-Batterie hat M. Ender in seiner Dissertation [End14] gegeben, diese ist in Abbildung 1.7 dargestellt. Im ersten Schritt muss Lithium aus der Anode an die Grenzfläche zum Elektrolyten diffundieren. Im zweiten Schritt erfolgt dann die Deinterkalation, welche die Ladungstransferreaktion und die Solvatisierung im Elektrolyten beinhaltet. Das freiwerdende Elektron wird dabei im dritten Schritt über die Elektrode und den Ableiter abgeführt. Das solvatisierte Lithium-Ion wandert durch den Elektrolyten von der Anode zur Grenzschicht der Kathode (vierter Schritt). An der Kathode finden die zur Anode entgegengesetzten Reaktionen statt. Im fünften Schritt wird ein Elektron über den Ableiter und die Elektrode zur Grenzfläche transportiert. Dort findet im sechsten Schritt das Abstreifen der Solvathülle, die Ladungstransferreaktion und die Interkalation in das Gitter der Kathode statt. Im siebten und letzten Schritt wird das Lithium in das Innere der Kathode transportiert. Durch die Symmetrie dieser Reaktionen ist, gleiche physikalische und elektrochemische Gesetzmäßigkeiten jeweils an Anode und Kathode

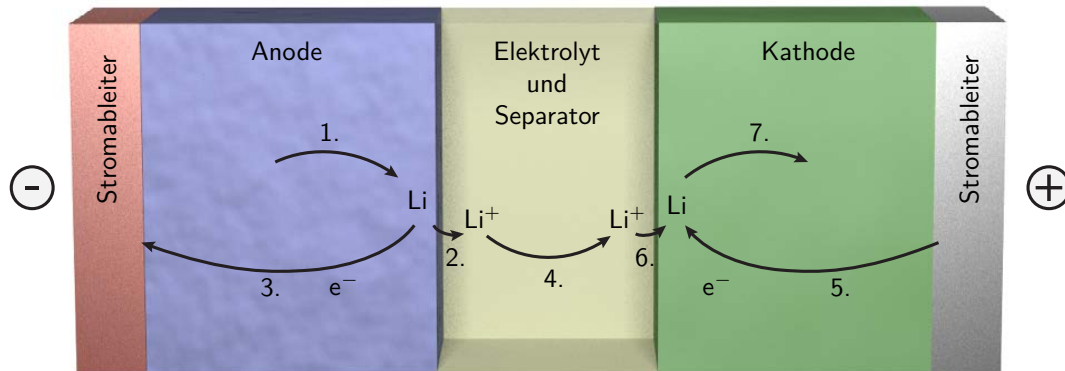


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie mit den für die Entladung relevanten Prozessen. Übernommen aus [End14].

vorausgesetzt, nur die Implementierung der Schritte eins, zwei, drei und vier im Modell nötig.

1.7.1 Grundlagen

Die physikalisch-elektrochemische Modellierung von Batterien mit porösen Elektroden geht zurück auf Arbeiten von Newman und Tiedemann [NT75]. Diese wurde seitdem in der Berkeley-Gruppe um Newman immer mehr erweitert, so auch durch Fuller auf Lithium-Ionen-Batterien mit Interkalationselektroden [FDN94]. Grundlage der Modellierung ist die Potential- und Stromverteilung in Aktivmasse und Elektrolyt sowie der Übergang dazwischen. Eine sehr ausführliche Abhandlung zu den elektrochemischen Prozessen ist in [NT04] zu finden, hier wird stattdessen eine zusammenfassende Version [NTD02] genutzt.

Die effiziente Berechnung der in der Zelle ablaufenden Prozesse wird erreicht durch die Abstraktion der mikroskopischen Vorgänge auf makroskopische Volumenelemente. Dabei wird die genaue Elektrodenstruktur, die aus einzelnen unregelmäßig geformten Aktivmassepartikeln, Leitruf und Binder besteht, nicht mehr im Detail aufgelöst, sondern über ein gewisses Volumen gemittelt. Dieses Volumen sollte groß sein gegenüber der mikroskopischen Struktur, die gesamte geometrische Abmessung der Zelle jedoch noch angemessen auflösen. Innerhalb eines solchen Volumenelements gibt es keine geometrische Auflösung, alle Bestandteile der Elektrode sind gleichmäßig darin verteilt, weshalb Reaktionen darin auch homogen stattfinden. Die Partikel des Aktivmaterials werden dabei als Kugeln angenommen, von denen exemplarische eine pro Volumenelement berechnet wird. Der Elektrolyt, der die Hohlräume der Elektrode und des Separators füllt, wird ebenso gemittelt betrachtet. Der Kontakt zwischen Aktivmaterial und Elektrode wird über die Oberfläche der angenommenen Kugeln und einer potentialabhängigen Reaktionsrate für den Übergang berechnet. Die Simulation erfolgt dabei entlang eines Querschnitts durch die Zelle (1D) sowie radial in den Partikeln (1D), sie wird deshalb häufig als Pseudo-2D (P2D) bezeichnet.

1.7.2 Poröse Struktur

Die Homogenisierung der porösen Struktur erfordert die Anpassung einiger Elektrolytparameter, da die genaue Struktur der mit Elektrolyt gefüllten Hohlräume nicht mehr abgebildet wird, sondern nur noch die Porosität ε der Elektrode. Die im freien Elektrolyten gemessene Leitfähigkeit σ_e und der Diffusionskoeffizient D_e müssen als effektive Größen umgesetzt werden, die den verminderten Volumenanteil sowie die Verwundenheit (auch Tortuosität genannt) berücksichtigen. Dies wird durch die Einführung einer Größe p wie folgt umgesetzt:

$$\sigma_{e,\text{eff}} = \sigma_e \cdot \varepsilon^p \quad (1.9)$$

$$D_{e,\text{eff}} = D_e \cdot \varepsilon^p \quad (1.10)$$

Diese Formulierung hängt dabei über die Porosität ε und die Verwundenheit τ

$$\frac{X_{\text{eff}}}{X} = \frac{\varepsilon}{\tau} \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \quad (1.11)$$

mit der verallgemeinerten Bruggeman-Beziehung $\tau = \varepsilon^{-\alpha}$ zusammen [ECG+14].

1.7.3 Potentiale

Das Potential ϕ_s im Festkörper berechnet sich über das ohmsche Gesetz:

$$\nabla \phi_s = -\frac{I_s}{\sigma_s} \quad (1.12)$$

Dabei ist I_s der durch den Festkörper fließende Strom und σ_s die Leitfähigkeit der Elektrode. Teilweise werden auch die Leitfähigkeiten der Aktivmaterialien und eventueller Leitruße genutzt, welche dann wie der Elektrolyt in der porösen Struktur nach Volumenanteil und Elektrodenstruktur umgerechnet werden.

Im Elektrolyten kommt zur Berechnung des Potentials ϕ_e neben dem ohmschen Anteil durch I_e und $\sigma_{e,\text{eff}}$ noch ein Anteil durch die Konzentrations- und Diffusionsspannung, siehe Gleichungen (1.3) und (1.5), hinzu.

$$\nabla \phi_e = -\frac{i_e}{\sigma_{e,\text{eff}}} + \frac{2 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot (1 - t_+) \cdot \nabla \ln(c_e) \quad (1.13)$$

R , F , z und T sind dabei wieder die allgemeine Gaskonstante, die Faraday-Konstante, die Ladungszahl und die absolute Temperatur. t_+ ist die Überföhrungszahl des Elektrolyten. In der Beschreibung nach Newman werden die Konzentrations- und Diffusionsspannung im Potential des Elektrolyten zusammengefasst. Wie im folgenden Kapitel beschrieben, erfolgt in dieser Arbeit jedoch eine Aufteilung.

1.7.4 Transportprozesse

Die Aktivmaterialpartikel werden als Kugel modelliert. Aus diesem Grund wird die Diffusion (1.8) in Kugelkoordinaten berechnet [BS10, S. 227]:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(D_s \cdot r^2 \cdot \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \quad (1.14)$$

Als Randbedingungen ergibt sich dabei aus Symmetriegründen das Verschwinden des Teilchenflusses im Kern des Partikels. Die Konzentrationsänderung an der Oberfläche wird durch den Strom des Ladungstransfers I_{ct} im betrachteten Volumenelement vorgegeben:

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{und} \quad -D_s \cdot \left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{I_{ct}}{z \cdot F} \quad (1.15)$$

Die Konzentrationsänderung der Lithium-Ionen im Elektrolyten wird in [NTD02, S. 349 ff.] aus der Theorie konzentrierter Elektrolyte hergeleitet, unter Annahme einiger Vereinfachung ergibt sich [Tip16]:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial c_e}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{e, \text{eff}} \cdot \nabla c) + \frac{1 - t_+}{z \cdot F} \cdot \nabla I_e \quad (1.16)$$

Im Prinzip ergibt sich somit eine einfache Diffusion der Lithium-Ionen, mit einem zusätzlichen Quell- bzw. Senkenterm für Delithiierung bzw. Lithiierung des Aktivmaterials. Bei einer Deinterkalation von x Lithium-Ionen erhöht sich die Konzentration im Elektrolyten jedoch nur um $(1 - t_+) \cdot x$, da der Stromfluss durch den Elektrolyten durch wegführende Migration von $t_+ \cdot x$ Lithium-Kationen und hinführende Migration von $(1 - t_+) \cdot x$ Anionen erfolgt. Als weitere Randbedingung ergibt sich an den Wänden der Simulation, im eindimensionalen Fall also an den Ableiterfolien, ein verschwindender Teilchenfluss:

$$\left. \frac{\partial c_e}{\partial x} \right|_{x=0 \text{ und } x=l} = 0 \quad (1.17)$$

1.7.5 Reaktionsrate

Die Lithiierung bzw. Delithiierung koppelt die Transportprozesse und Ströme durch Elektrode und Elektrolyte. Der Zusammenhang zwischen der Überspannung η und der Strom durch die Ladungstransferreaktion I_{ct} wird dabei üblicherweise durch die Butler-Volmer-Gleichung (1.4) hergestellt:

$$I_{ct} = i_0 \cdot A \cdot \left[\exp \left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right) - \exp \left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right) \right] \quad (1.18)$$

Dabei ist i_0 die Austauschstromdichte, A ist die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, z die Ladungszahl der Reaktion, F bzw. R die Faraday- bzw. allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. α ist der Durchtrittsfaktor. Die

Butler-Volmer-Gleichung betrachtet jedoch nur die lokalen Potentiale, nicht jedoch die Lithium-Konzentrationen in Elektrode und Elektrolyt. Diese Abhängigkeit wird durch die Variation der Austauschstromdichte erreicht [NTD02, S. 354]:

$$i_0 = F \cdot k \cdot c_e^\alpha \cdot c_s^\alpha \cdot (c_{s,\max} - c_s)^{1-\alpha} \quad (1.19)$$

Diese berücksichtigt die Elektrolyt- und Aktivmaterialkonzentrationen c_e bzw. c_s und die noch freien Gitterplätze im Aktivmaterial $c_{s,\max} - c_s$. Die Reaktionsrate k ist dabei bereits eine Zusammenfassung der anodischen und kathodischen Reaktionsraten.

1.7.6 Temperaturabhängigkeiten

Bei vielen der zu messenden Parameter ist eine Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Sofern nicht explizit andere Abhängigkeiten angegeben werden, wird hierzu die Arrhenius-Gleichung genutzt:

$$X = X_{\text{ref}} \cdot \exp\left(\frac{E_{A,X}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (1.20)$$

Diese berechnet den Wert einer Größe X bei absoluter Temperatur T aus dem Referenzwert X_{ref} bei Referenztemperatur T_{ref} über die Aktivierungsenergie $E_{A,X}$. Da die Aktivierungsenergie im Allgemeinen nicht bekannt ist, muss diese ebenso wie die Größe selbst über Messungen bestimmt werden.

1.7.7 Nutzung

Modelle des Newman-Typs werden vielfach genutzt und um verschiedene Effekte erweitert. Häufig ist dabei die Implementierung von Alterungseffekten, um die Kapazitätsabnahme und Innenwiderstandserhöhung über die Lebensdauer der Zelle abzubilden. SEI-Wachstum als wichtigster Prozess für den Verlust von aktivem Lithium in der Zelle ist dabei unter anderem in [RHG+04; CN04; SMT+09; PB13; XLY14] betrachtet worden. Das Hinzufügen eines Prozesses an der Anode zum Verbrauch von Lithium für die SEI-Bildung in Abhängigkeit des lokalen Potentials ist vergleichsweise einfach umzusetzen, es fehlt jedoch fast durchgehend an sinnvollen Parametrierungen zur Geschwindigkeit dieses Prozesses. Weitere Erweiterungen des Modells betreffen den mechanischen Stress während Lade- und Entladeprozessen [RSS+10; LKE+15] oder die Betrachtung von Lithium-Plating als zu vermeidender Betriebsbedingung [ADW99; Eck16; Tip16].

In [Ong99] wird die Integration der elektrochemischen Doppelschicht in das Modell beschrieben, es werden jedoch nur die Auswirkungen auf Strompulse betrachtet. Die Simulation von Impedanzspektren erfolgt in [DMN00], dort werden Parametervariationen betrachtet, es findet jedoch keine Validierung statt. Eine Parametrierung eines physikalisch-elektrochemischen Modells mit Doppelschicht über die Anpassung an gemessene elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)-Spektren wird in [TWB+14] beschrieben.

Das ursprüngliche Modell sah nur die Simulation aktiven Materials eines Typs pro Volumenelement vor. Dies wurde verschiedentlich erweitert. So betrachtete [DN97] die

Auswirkungen zweier Partikelgrößen, [End14] nutzte für einzelne Simulationen eine gemessene Partikelgrößenverteilung. Eine Blend-Elektrode aus der Mischung zweier verschiedener Aktivmaterialien wurde von [ACN09] durchgeführt. Eine Erweiterung des Modells von einem eindimensionalen Querschnitt durch die Zelle hin zu zweidimensionalen Effekten wurde von [TAN09; EGJ+10] für die Betrachtung von Lithium-Plating durchgeführt. [Tip16] koppelte ein normales P2D-Modell mit einem thermischem 3D-Modell, um Temperaturgradienten innerhalb der Zelle abzubilden.

Eine Fortan-Implementierung des homogenisierten Modells nach Newman ist auf der Homepage seiner Arbeitsgruppe verfügbar. Inzwischen ist es auch Bestandteil einiger kommerzieller Simulationsprogramme, wie z.B. COMSOL.

Neben der Homogenisierung der porösen Struktur sind, bedingt durch die steigenden Rechenkapazitäten, auch Simulationen der elektrochemischen Prozesse unter Auflösung der Elektrodenstruktur in einzelne Partikel möglich geworden. Zur Rekonstruktion können dabei Nano-Computertomographie [YLY+12] oder Elektronenmikroskopie unter Einsatz von Ionenstrahlschneiden [HTP+14] genutzt werden, hier in beiden Fällen für LiCoO₂-Kathoden. In [LZ11; LZ13] aufgestellte Formulierungen für Transport- und Ladungstransferprozesse für 3D-Simulationsmodelle werden in [LSH+12] sowie [HL16] genutzt, letztere untersuchen damit die orts aufgelöste Entstehung von Lithium-Plating sowie dessen Auswirkungen im Entladevorgang. Solche räumlich aufgelösten Simulationen erfordern jedoch gegenüber homogenisierten Modellen sehr hohe Rechenleistungen und werden deshalb nur begrenzt eingesetzt, wenn Effekte der exakten Elektrodenstruktur untersucht werden sollen.

1.8 Alterung

Die Alterung von Lithium-Ionen-Batterien ist ein vielschichtiger Prozess, der immer noch nicht vollumfänglich verstanden ist. Auswirkungen der Zellalterung sind Kapazitätsverlust und ein Anstieg des Innenwiderstands, was zu einer verminderten Leistungsfähigkeit führt. Bedingt durch die unterschiedlichen Umgebungsbedingungen wird häufig zwischen kalendarischer und zyklischer Alterung unterschieden. Kalendarische Alterung tritt schon bei der Lagerung der Zelle auf, während die zyklische Alterung den beim Gebrauch der Zelle hinzukommenden Alterungsanteil beschreibt.

Der am häufigsten zu beobachtende Alterungsprozess ist das Anwachsen von Deckschichten unter Verbrauch von Lithium-Ionen. Wie bereits im Abschnitt 1.4.1 erläutert, ist der Elektrolyt bei den Potentialen der Anode nicht mehr stabil, es bildet sich daher bereits im ersten Zyklus eine schützende Deckschicht (SEI) auf der Kontaktfläche zwischen Anode und Elektrolyt aus. Diese ist jedoch nicht perfekt undurchlässig, sondern wächst mit der Zeit weiter an. Dies trägt durch den Verbrauch von Lithium-Ionen zur kalendarischen Alterung bei, zugleich führt das Wachstum der Deckschicht häufig zu einer Erhöhung des Innenwiderstandes. Zum genauen Wachstum der SEI gibt es unterschiedliche Theorien [BHB+01; PRW04], beide führen jedoch zu einer $\sqrt{t}$ -Abhängigkeit des Kapazitätsverlustes. Bei einer Zyklisierung der Zelle kann es durch Volumenänderungen des Aktivmaterials während der Be- und Entladung zu mechanischem Stress in der SEI kommen. Wird diese z.B. durch ein Aufreißen beschädigt, so erhält der Elektrolyt

Kontakt mit der Anode und es kommt zu einer sofortigen Neubildung der SEI. Dieser Prozess wird als crack-and-repair bezeichnet und trägt zur zyklischen Alterung bei.

Neben dem Verlust von aktivem bzw. zyklisierbarem Lithium kann es auch zu einer Verschlechterung des Kontaktes zwischen einzelnen Aktivmassepartikeln oder sogar größeren Bereichen kommen, was zu einem Verlust von verfügbarem Aktivmaterial führt. Sind die nicht mehr kontaktierten Partikel lithiiert, so kommt es gleichzeitig zu einem Verlust von aktivem Lithium. Im Allgemeinen ist der Aktivmaterialverlust jedoch deutlich schwächer ausgeprägt als der Verlust an zyklisierbarem Lithium.

Ein weiterer Alterungseffekt bzw. eine stark schädigende Betriebsweise ist Lithium-Plating, die metallische Abscheidung von Lithium auf der Anode anstatt einer Interkalation. Dies erfolgt, wenn das Potential an der Anode unter 0 V gegenüber Li/Li⁺ fällt. Ursachen dafür sind üblicherweise hohe Ladeströme bei niedrigen Temperaturen.

Eine umfassende Übersicht über die verschiedenen Alterungseffekte in Lithium-Ionen-Batterien kann in [VNW+05] gefunden werden.

1.9 Untersuchungsmethoden

Für die Analyse von Lithium-Ionen-Batterien und deren Alterungsverhalten werden verschiedene Untersuchungs- bzw. Auswertemethoden genutzt, die hier kurz eingeführt werden sollen.

1.9.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die EIS ist eine wichtige und zerstörungsfreie Untersuchungsmethode für Lithium-Ionen-Batterien. Durch die Kleinsignalanregung der Zelle mit verschiedener Frequenzen und der Auswertung der Impedanz können unterschiedlich schnelle Prozesse in der Batterie untersucht werden. Die Charakterisierung erfolgt dabei häufig bei verschiedenen Temperaturen und Ladezuständen, um die Abhängigkeiten einzelner Prozesse zu analysieren. Durch die Anpassung eines elektrischen Ersatzschaltbildes an den gemessenen Impedanzverlauf lassen sich impedanzbasierte Modelle zur Vorhersage des Strom-Spannungs-Verhaltens einer Zelle parametrieren.

Für die Impedanzspektroskopie wird an die Zelle im einfachsten Fall ein Wechselstrom oder eine Wechselspannung angelegt und jeweils die Spannung bzw. der Strom dazu gemessen. Aus Anregung und Antwort der Zelle wird dann eine komplexe Impedanz für diese Frequenz berechnet. Die Vermessung wird bei mehreren Frequenzen, üblicherweise im Bereich Kilohertz bis Millihertz, durchgeführt. Ein Beispiel für ein Impedanzspektrum einer Zelle bei 15 °C und verschiedenen Ladezuständen ist in Abbildung 1.8 dargestellt, welche von 6 kHz bis zu 1 mHz vermessen wurde. Zu sehen ist links die Nyquist-Darstellung, in der jedoch keinerlei Frequenzinformationen mehr vorhanden sind. Deshalb sind rechts der Real- und Imaginärteil der Impedanz noch einmal über der Frequenz aufgetragen.

Die Prozesse in einer Lithium-Ionen-Batterie sind unterschiedlich schnell und können deshalb teilweise unterschieden werden, es kommt im Impedanzspektrum jedoch auch

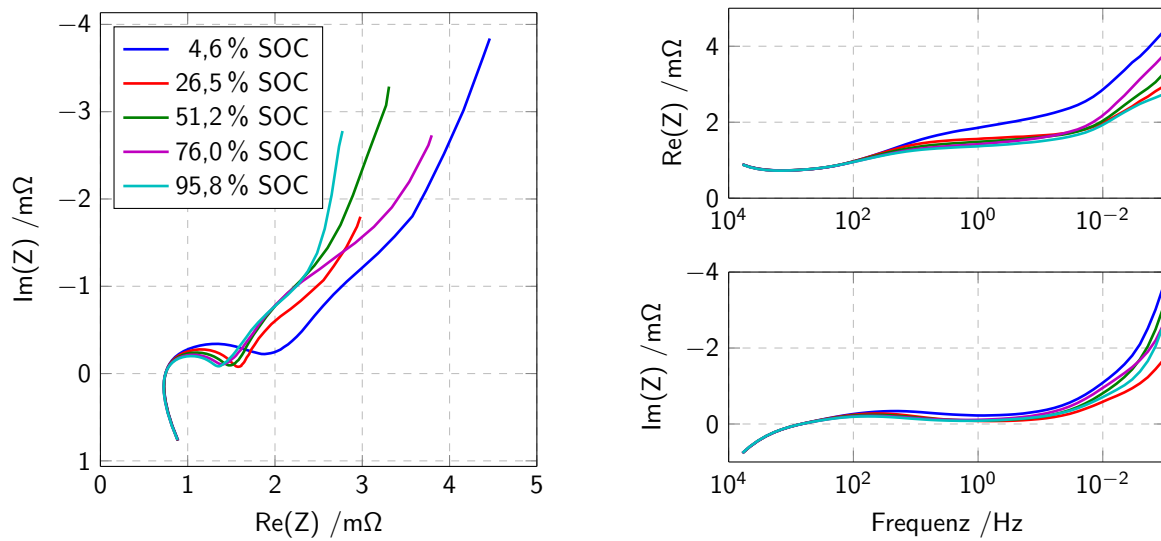


Abbildung 1.8: Impedanzspektren einer Lithium-Ionen-Batterie bei 15 °C und verschiedenen Ladezuständen in Nyquist-Darstellung (links) sowie jeweil der Real- und Imaginärteil über der Frequenz (rechts).

häufig zu einer Überlappung mehrere Prozesse. Eine gängige Unterteilung des Frequenzbereichs nimmt für die hohen Frequenzen Beiträge von elektrischer Kontaktierung, der Ableiter und Elektroden sowie des Elektrolyten an. Es handelt sich hierbei vor allem um ohmsche Beiträge, da die Frequenzen zu hoch sind für die Anregung von elektrochemischen Reaktionen. Dies geschieht jedoch im mittleren Frequenzbereich, hier ist der Beitrag der porösen Elektrodenstruktur sowie des Ladungstransfers in Verbindung mit der Doppelschichtkapazität sichtbar. Auch Beiträge der SEI werden diesem Frequenzbereich zugeordnet. Die langsamen Frequenzen regen dann die Diffusionsprozesse in Elektrolyt und Elektrode an.

1.9.2 Verteilung der Relaxationszeitkonstanten

Die Verteilung der Relaxationszeitkonstanten (DRT) bezeichnet ein Verfahren zur exakteren Auswertung von Impedanzspektren. Wie bereits zuvor erwähnt, kommt es häufig zu einer Überlappung verschiedener Prozesse. Da diese bei zu ähnlichen Frequenzen angeregt werden, können sie nicht mehr unterschieden werden. Die DRT führt eine Entfaltung, ähnlich der Korrelation des Impedanzspektrums mit RC -Gliedern, durch und bildet diese als eine Verteilungsfunktion $g(f)$ von RC -Gliedern unterschiedlicher Zeitkonstanten ab. Hiermit kann eine höhere Auflösung nahe beieinanderliegender Prozesse erreicht werden. In Abbildung 1.9 ist der Vergleich zwischen dem Imaginärteil nach Abzug der Diffusionskapazität und der Verteilungsfunktion der DRT abgebildet. Durch die DRT wird die Analyse trennschärfer, was sich durch die schmalere Ausprägung der Signale gegenüber dem reinen Imaginärteil zeigt.

Durch die numerische Umsetzung der DRT muss eine Filterung der Signale erfolgen, die Ergebnisse sind somit immer von der Wahl der Filterparameter abhängig. Zudem

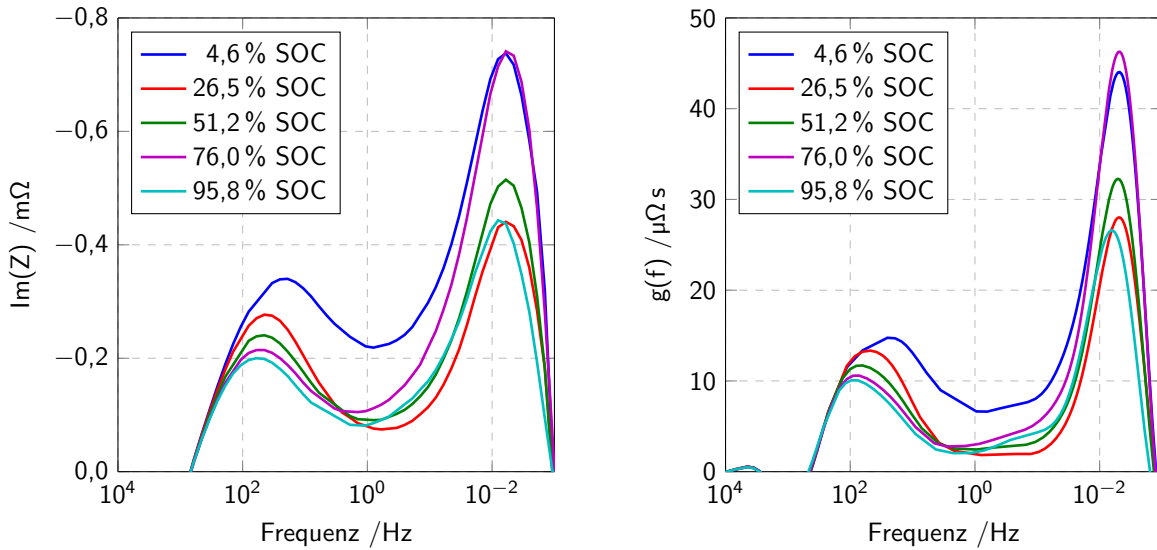


Abbildung 1.9: Imaginärteil nach Abzug der Diffusionskapazität (links) sowie Verteilungsfunktion der DRT (rechts) für die in Abbildung 1.8 gezeigten Spektren über der Frequenz.

muss das Spektrum integrierbar sein, weshalb eine Kompensation um den Diffusionsast im niederfrequenten Bereich des Spektrums erfolgen muss. Möglichkeiten hierzu sind der Abzug einer Kapazität, berechnet aus dem letzten Frequenzmesspunkt, oder eine modellbasierte Bestimmung dieser Kapazität. Da die DRT in dieser Arbeit, außer im hier dargestellten Beispiel, nur an simulierten Impedanzspektren durchgeführt wird, werden die aus der Ruhespannungskurve berechneten Diffusionskapazität entsprechend dem untersuchten Ladezustand zur Kompensation genutzt.

Eine umfangreiche Betrachtung zur Anwendung der DRT an Brennstoffzellen ist in [Sch03] zu finden, die hier verwendete Implementierung ist in [Wit17] beschrieben.

1.9.3 Differentielle Spannungsanalyse

Mit der differentiellen Spannungsanalyse (DVA) werden langsame Entlade- bzw. Ladevorgänge untersucht, um auch ohne Referenzelektrode die Einzelelektroden, insbesondere die Anode aus Graphit, zu analysieren. Die DVA bezeichnet dabei die Auftragung der Ableitung der Spannung nach dem Ladungsdurchsatz über der Restkapazität, üblicherweise von einer Entladung mit konstantem Strom. Die Anwendung auf einen Ladevorgang wäre prinzipiell auch möglich. Wichtig ist die Nutzung einer geringen Stromstärke, um eine homogene Reaktion in den porösen Elektroden zu erreichen. Eine schematische Darstellung der DVA ist in Abbildung 1.10 zu finden.

Bei der DVA wird der charakteristische Verlauf des Graphitpotentials (siehe Abb. 1.4) genutzt. Zur Analyse der Kathode eignet sie sich, bedingt durch das Fehlen starker Charakteristika des Spannungsverlaufs, nur bedingt. Die Spannungsänderung der Graphits zwischen den Plateaus der Phasen 2L-2 und 2-1 zeigt sich in der DVA als deutliches Minium, auch die niedrigen Lithiierungen des Graphits sind häufig als weitere

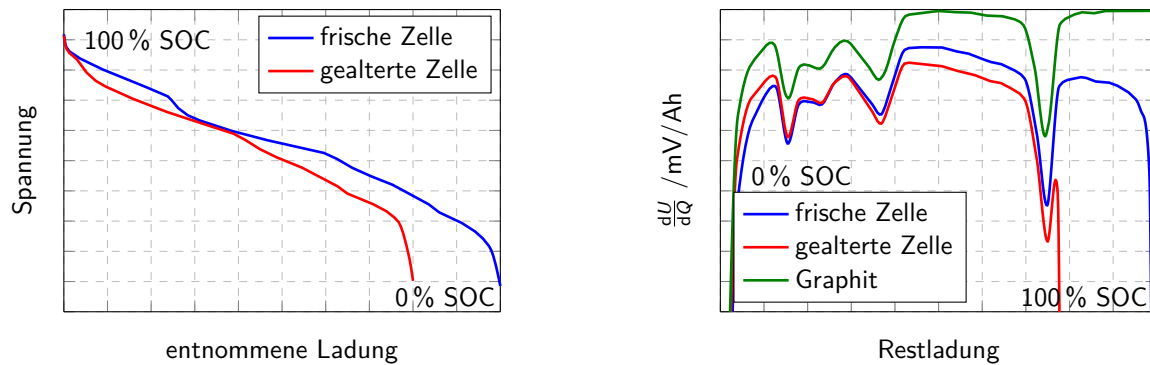


Abbildung 1.10: Vollzellspannungskurven aus 1.6 sowie daraus abgeleitete DVA (rechts). Zusätzlich eingezeichnet zum Verständnis ist noch der Anteil der Graphit-Anode an der DVA.

Minima sichtbar. Ein weiterer markanter Punkt der Graphit-OCV ist der steile Anstieg bei vollständiger Delithierung, bis die Entladeschlussspannung der Zelle erreicht ist. Der Abstand zwischen den durch die Graphit-OCV verursachten Minima ist somit ein Indikator für die Kapazität der Graphitanode. Sind die Minima des Graphits nicht gut sichtbar, kann ebenfalls der Abstand zwischen dem Ende der Entladung und dem durch Phase 2 des Graphits verursachten Minimum genutzt werden. Wird die DVA vom Punkt vollständiger Entladung aus aufgetragen, so lassen sich die zwei mittels DVA gut identifizierbaren Alterungseffekte erkennen: Eine Verschiebung des Minimums der Graphit-Phase 2 zeigt den Verlust von Aktivmaterial auf der Anode, während eine Verschiebung des Endpunktes der DVA eine Abnahme des zyklisierbaren Lithiums bedeutet. Diese Art der Auftragung wird umfangreicher in [Käb17] beschrieben und angewandt. Bei dem in Abbildung 1.10 dargestellte Beispiel ändert sich der Abstand zwischen den Minima nicht, dies deutet auf einen reinen Verlust von verfügbarem Lithium hin.

2 Implementierung

Die Implementierung des Modells basiert auf einer am Institut für Stromrichtertechnik und elektrische Antriebe (ISEA) angefertigten Diplomarbeit von S. Käbitz [Käb10], in welcher ein Newman-Modell in MATLAB und Simulink programmiert wurde. Bedingt durch einige Restriktionen der Softwareumgebung war die Flexibilität des Modells z.B. in der geometrischen Auflösung sehr gering. In der Dissertation von M. Ecker [Eck16] wurde das Modell noch um den Effekt des Lithium-Platings erweitert, danach jedoch nicht mehr weiter verwendet.

Für diese Arbeit wurde deshalb eine Neuimplementierung des Modells in C++ durchgeführt. Auch wenn Newman-Modelle mittlerweile in kommerziellen Simulationsprogrammen wie z.B. COMSOL vorhanden sind, ist eine eigene Implementierung besser. Diese ist zwar durch Details wie z.B. einen Gleichungslöser und die Datenverwaltung aufwändiger, erlaubt jedoch den höchsten Grad an Freiheiten in der Abbildung sämtlicher Effekte und Zusammenhänge.

Die Grundstruktur besteht weiterhin wie in [Käb10] aus einer geometrischen Unterteilung der Zelle in einzelne Volumenelemente und einer Darstellung des Problems als elektrisches Netzwerk.

Der Ablauf der Simulation erfolgt dabei in einer Schleife. Als Eingangssignal wird entweder ein Strom oder eine Spannung vorgegeben. Daraus werden mittels des elektrischen Netzwerks die lokalen Ströme in den einzelnen Volumenelementen berechnet. In diesen wird dann, basierend auf den lokalen Strömen, ein Austausch von Lithium zwischen der äußeren Kugelschale der Partikel und dem Elektrolyten vorgenommen. Dadurch entstehen Konzentrationsgradienten im Aktivmaterial sowie im Elektrolyten, welche sich mittels Lithium-Diffusion ausgleichen können. Die lokalen Lithium-Konzentrationen werden für die Bestimmung der Komponenten des elektrischen Netzwerks genutzt, so ergibt sich z.B. die OCV über die Lithiierung der Partikeloberfläche und der Elektrolytkonzentration. Mit diesem angepassten elektrischen Netzwerk erfolgt dann die Berechnung des nächsten Zeitschritts.

Im Folgenden werden die einzelnen Abschnitte der Implementierung vorgestellt. Dazu wird zunächst die geometrische Unterteilung durch ein dreidimensionales Gitter beschrieben. Danach werden die verschiedenen Volumenelementtypen, die in dem Gitter positioniert werden können, vorgestellt. Es folgt eine Beschreibung des elektrischen Netzwerks sowie der dafür genutzten Lösungsmethodik. Anschließend wird die Implementierung von Aktivmasse- und Elektrolytdiffusion sowie des Ladungstransfers beschrieben. Abschließend wird noch ein einfaches thermisches Modell gezeigt, das für die Simulation der Eigenerwärmung der Zelle genutzt wird.

2.1 Gitter

Grundlage des geometrischen Aufbaus ist ein dreidimensionales Gitter, in welches später die einzelnen Volumenelemente eingesetzt werden. Dazu können jeweils in x-, y- und z-Richtung beliebige Abstände und Unterteilungen für das Gitter angegeben werden. Dieses Gitter unterteilt das gesamte Volumen in quaderförmige Gitterplätze, in die im nächsten Schritt die Volumenelemente positioniert werden. Eine schematische Darstellung eines solchen Gitters ist in Abbildung 2.1 zu sehen.

Es ist dabei nicht nötig, alle Gitterplätze auch mit Volumenelementen zu besetzen. Ungefüllte Plätze verhalten sich in der späteren Simulation wie ideale Wände.

Um für die Elektrolytdiffusion eine genauere Diskretisierung zu ermöglichen, kann ein zusätzliches Untergitter mit höherem Detaillierungsgrad verwendet werden. Auf den Plätzen dieses Untergitters erfolgt dann die Simulation der Elektrolytkonzentration.

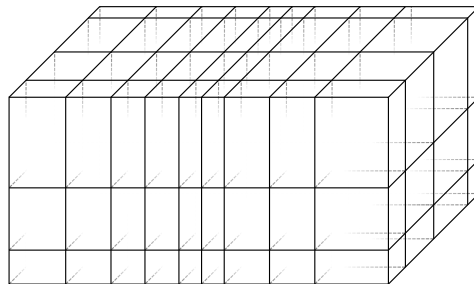


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines dreidimensionalen Gitters mit unterschiedlichen Unterteilungen und Abständen.

2.2 Volumenelemente

Die einzelnen Volumenelemente stellen die verschiedenen Komponenten der Batterie wie Elektrode, Separator und Ableiter dar, aus ihnen wird das Zellmodell zusammengestellt. Bislang sind vier verschiedene Volumenelementtypen implementiert, diese sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Jedes Volumenelement hat dabei zur Verknüpfung untereinander im elektrischen Netzwerk maximal zwei nach außen relevante Knoten, einen elektrischen

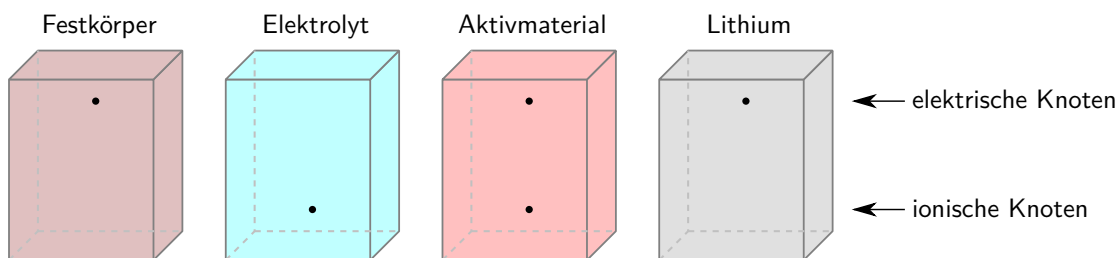


Abbildung 2.2: Die vier im Modell implementierten Volumenelementtypen mit den für die Verknüpfung im elektrischen Netzwerk relevanten Knoten.

Knoten für die elektrische Verbindung und einen ionischen Knoten für die ionische Leitfähigkeit im Elektrolyten.

- Das Festkörper-Volumenelement ist ein kompakter Festkörper, welcher nur eine elektrische Leitfähigkeit erhält. Mit diesem können Ableiter nachgebildet werden.
- Das Elektrolyt-Volumenelement bildet den Elektrolyten in einer porösen Struktur ab. Es stellt seine Verbindungen über die ionische Leitfähigkeit her. Nötige Parameter für dieses Element sind die Eigenschaften der porösen Struktur. Die Eigenschaften des Elektrolyten werden global festgelegt. Mit diesem Element werden elektrolytgetränkte inaktive Bereiche wie der Separator nachgebildet.
- Das Aktivmaterial-Volumenelement bildet normale Elektrodenstrukturen ab. Es enthält alle Eigenschaften eines Elektrolyt-Volumenelements. Zusätzlich hat es noch eine elektrische Leitfähigkeit durch die Elektrodenstruktur. Einem solchen Volumenelement können beliebig viele Aktivmaterialklassen hinzugefügt werden, diese enthalten dann jeweils die elektrochemischen Eigenschaften und stellen über den Ladungstransfer eine Verbindung zwischen elektrischer und ionischer Leitfähigkeit her.
- Das Lithium-Metall-Volumenelement ähnelt dem Festkörper-Volumenelement, es hat jedoch zusätzlich noch elektrochemische Eigenschaften und bildet mit benachbarten Elektrolyt enthaltenden Volumenelementen einen Ladungstransferprozess aus.

Aus diesen vier Volumenelementtypen können Modelle elektrochemischer Systeme aufgebaut werden. Ein Beispiel für die elektrischen Verbindungsmöglichkeiten zwischen den Elementen ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Zwischen dem Festkörper- und dem Aktivmasse-Volumenelement entsteht eine elektrische Verbindung, da beide Volumenelemente elektrisch leitfähig sind. Ebenso entsteht eine ionische Verbindung zwischen dem Aktivmasse- und dem Elektrolyt-Volumenelement. Im Aktivmasse-Volumenelement entsteht ein Ladungstransferzweig, da hier ein elektrochemisch aktives Material angelegt wurde. Hier kann Lithium zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten in der

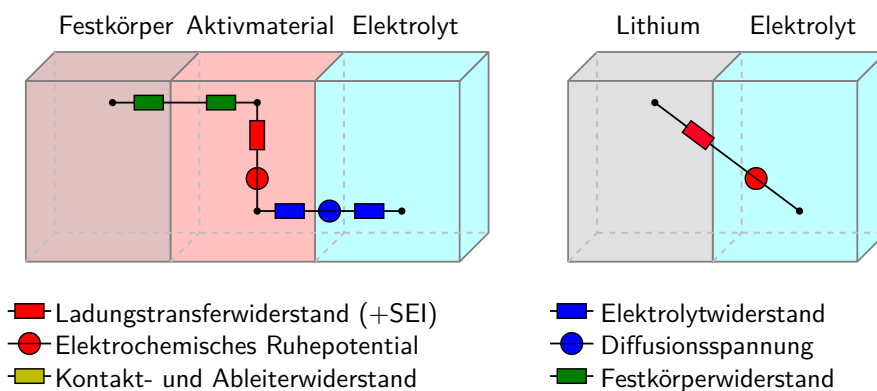


Abbildung 2.3: Beispiele für die Zusammenstellung verschiedener Volumenelemente und die entstehenden elektrischen Verknüpfungen.

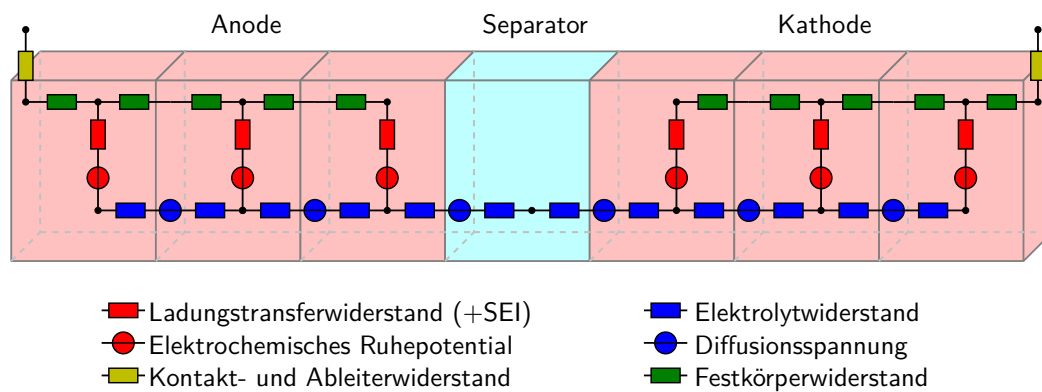


Abbildung 2.4: Beispiel für die Simulation einer Lithium-Ionen-Batterie mit einer Auflösung von jeweils drei Volumenelementen pro Elektrode. Auf die explizite Simulation von Ableitern wurde hier verzichtet, diese werden durch zusätzliche Widerstände eingebunden.

porösen Struktur ausgetauscht werden. Rechts ist noch die Verbindung zwischen einem Lithium-Metall und einem Elektrolyt-Volumenelement abgebildet. Da das Lithium-Metall-Volumenelement keinen Elektrolyten enthält, kann ein Ladungstransfer nur in benachbarte Volumenelemente mit Elektrolyt erfolgen.

Eine beispielhafte Zusammenstellung für eine komplette Lithium-Ionen-Batterie ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Dabei ist jede Elektrode durch drei Volumenelemente abgebildet sowie der Separator durch ein Volumenelement. Die Ableiter wurden hier nicht explizit mit abgebildet, sie werden durch zusätzliche Widerstände simuliert. Die hier genutzte Auflösung ist nur ein Beispiel, es sind auch beliebige andere Auflösungen möglich. Ebenso ist hier jedes Volumenelement in gleicher Breite dargestellt, in der Simulation wird die Größe der Volumenelemente durch das Gitter bestimmt und kann jeweils unterschiedlich sein.

Neben der Nutzung nur einer Aktivmaterialklasse, wie im vorherigen Beispiel abgebildet, können dort auch weitere Verschaltungen verwendet werden. Eine Auswahl davon ist in Abbildung 2.5 dargestellt. So kann das elektrische Netzwerk für die Simulation von Impedanzspektren um die Doppelschichtkapazität erweitert werden. Auch ist es möglich, mehr als eine Art Aktivmaterial zu simulieren, wobei die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften beliebig variiert werden können. So kann z.B. nur der jeweilige Radius verändert werden, um Untersuchungen zur Auswirkungen von Partikelgrößenverteilungen durchzuführen. Es können jedoch auch komplett unterschiedliche Aktivmaterialien (z.B. Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) und NMC) in Mischelektroden simuliert werden. Die einzelnen Ladungstransferreaktionen können dabei entweder direkt parallel geschaltet werden oder durch weitere Anbindungswiderstände unterschiedlich gut an die sonstige Elektrodenstruktur angeschlossen sein. Natürlich sind auch beliebige Kombinationen, also z.B. die Nutzung von Anbindungswiderständen zusammen mit Doppelschichtkapazitäten, möglich.

Die Verknüpfung von im Gitter direkt benachbarten Volumenelementen erfolgt automatisch vor dem Start der Simulation. Hierbei werden alle drei Dimensionen berücksichtigt, es erfolgt also eine vollständige Verknüpfung.

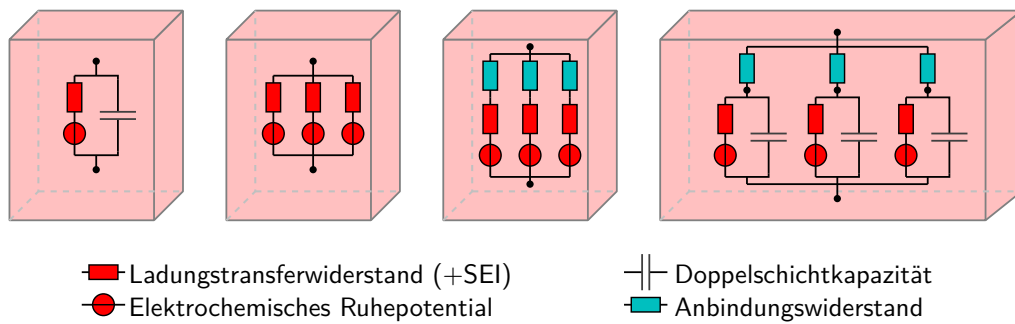


Abbildung 2.5: Netzwerk mit Doppelschichtkapazität für die Simulation von Impedanzspektren (links) sowie Kombination mehrerer Aktivmaterial-Partikel in einem Volumenelement. Zur unterschiedlich guten elektrischen Anbindung kann hier noch eine Variation über Anbindungswiderstände durchgeführt werden.

2.3 Elektrisches Netzwerk

Aus der geometrischen Zusammenstellung der Volumenelemente im Gitter wird automatisch ein elektrisches Netzwerk generiert. Durch das Zusammenfassen einiger Widerstände wird aus der in Abbildung 2.4 gezeigten Anordnung das in Abbildung 2.6 dargestellte Netzwerk. Der Kontakt- und Ableiterwiderstand ersetzt eine detaillierte Abbildung der Ableiter. Er beinhaltet den ohmschen Widerstand der Ableiterfolie, aber auch die Übergangswiderstände an den Verschweißungen der Ableiter sowie vor allem den Übergangswiderstand zwischen Aktivmaterial und Ableiterfolie. Der Festkörperwiderstand stellt den elektrischen Widerstand der Elektrodenstruktur dar. Er wird direkt als spezifische Leitfähigkeit übergeben und hängt somit nur noch von der geometrischen Größe der zu simulierenden Zelle ab. Der Ladungstransferwiderstand bildet die Ladungstransferreaktion ab. Der Wert berechnet sich über die Butler-Volmer-Gleichung, deren genaue Implementierung im Modell in Abschnitt 2.5 besprochen wird. Das elektrochemische Potential berechnet sich über die von der Lithiierung abhängige OCV des genutzten Aktivmaterials sowie die Konzentrationsüberspannung nach Nernst (Gleichung (1.3)), wobei als Referenzkonzentration für den Elektrolyten die für die

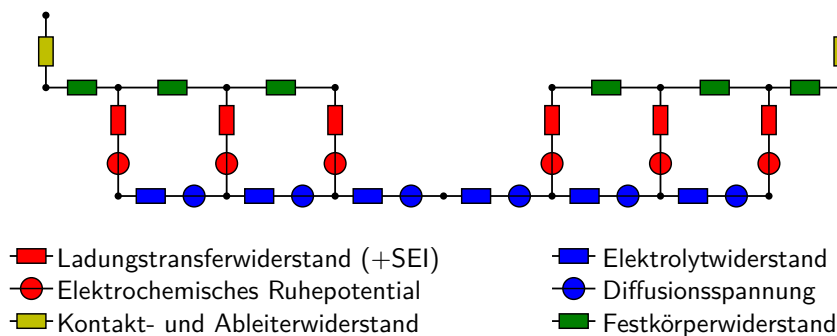


Abbildung 2.6: Zu berechnendes Netzwerk aus einer einfachen Simulation einer Lithium-Ionen-Batterie nach der Zusammenfassung einiger Widerstände.

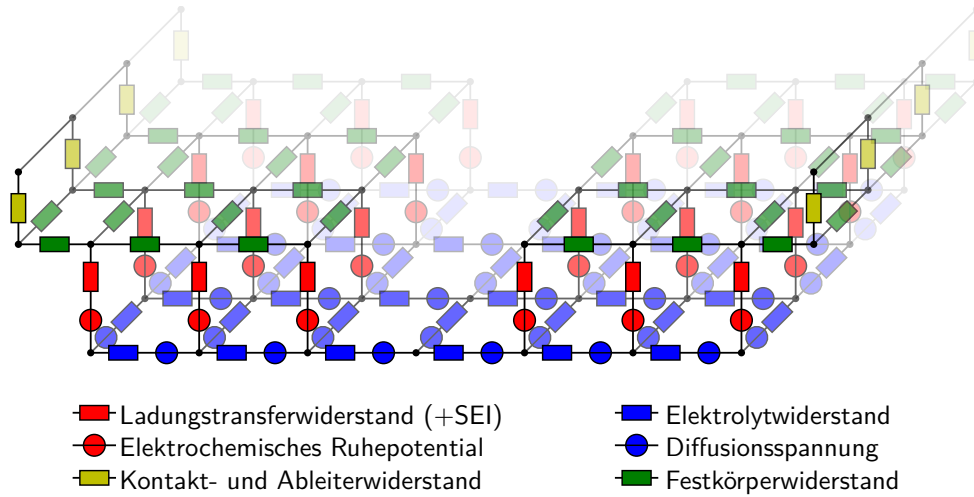


Abbildung 2.7: Netzwerk zu einer einfachen 2D-Simulation.

Vermessung der OCV verwendete Konzentration von 1 mol/l genutzt wird. Dies weicht insofern vom ursprünglichen Newman-Modell (siehe Abschnitt 1.7.3) ab, als dass dort die Konzentrationsüberspannung zusammen mit der Diffusionsspannung des Elektrolyten berechnet wird. Bei Berechnungen ohne Doppelschichtkapazität hat die Positionierung der Konzentrationsüberspannung keinen Einfluss. Wird jedoch die Kapazität im Ersatzschaltbild ergänzt (siehe Abbildung 2.5), so muss die Konzentrationsüberspannung der Ruhespannung zugeschlagen werden [LRK+14]. Im Elektrolyt verbleibt damit nur noch die Diffusionsspannung, welche über Gleichung (1.5) berechnet wird. Der Elektrolytwiderstand bildet die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten ab, sein Wert bestimmt sich aus der effektiven Leitfähigkeit (Gleichung (1.9)), welche die Porosität und Verwundenheit beinhaltet, und den geometrischen Abmessungen des Volumenelements.

In dem einfachen Fall aus Abbildung 2.6 handelt es sich um ein planares Netzwerk, bei 2D- oder 3D-Anordnung von Volumenelementen entstehen jedoch deutlich verzweigtere Netzwerke. Als Beispiel ist in Abbildung 2.7 das sich aus einer einfachen 2D-Simulation ergebende Netzwerk dargestellt.

2.3.1 Knotenpotentialverfahren

Für eine gut automatisierbare Aufstellung des Netzwerks wird hier statt des im vorherigen Modell genutzten Maschenstromverfahrens das Knotenpotentialverfahren [Wik15] verwendet. Dabei wird über die Leitwertmatrix $\mathbf{G}$ und den Knotenstromvektor $\vec{I}$ die Potentialverteilung $\vec{\phi}$ berechnet:

$$\mathbf{G} \cdot \vec{\phi} = \vec{I} \quad (2.1)$$

Sofern das Netzwerk nur aus Zweigen mit Widerständen sowie Zweigen mit Spannungsquellen in Kombination mit Widerständen besteht, wie es hier der Fall ist, können mit der Kenntnis aller Knoten (in Abbildung 2.6 als schwarze Punkte dargestellt) sowie den dazwischen bestehenden Verbindungen mit wenigen einfachen Regeln $\mathbf{G}$ und $\vec{I}$

aufgestellt werden. Dazu werden aus den Widerständen R die Leitwerte G gebildet und die Spannungsquellen U werden in Ersatzstromquellen I umgewandelt:

$$G = \frac{1}{R} \quad \text{und} \quad I = -U \cdot G \quad (2.2)$$

Anschließend erfolgt die Iteration über alle Knoten zur Aufstellung der Leitwertmatrix. In das Diagonalelement G_{ii} wird die Summe der Leitwerte aller Zweige eingetragen, die am Knoten i beginnen oder enden. Die anderen Elemente G_{ij} erhalten die negative Summe der Leitwerte, welche sich in Zweigen zwischen den Knoten i und j befinden. Der Knotenstrom I_i ist die Summe aller angrenzenden (Ersatz-)Stromquellen, wobei ausgehende Ströme negativ und eingehende Ströme positiv gezählt werden.

Das Potential eines Knotens kann beliebig gesetzt werden, die übrigen Potentiale werden dann relativ dazu berechnet. In der hier implementierten Version wird daher der negative Pol der Batterie als erster Knoten gesetzt. Vor dem Lösen des Gleichungssystems werden daher die erste Zeile und Spalte der Leitwertmatrix und die erste Zeile des Knotenstromvektors gelöscht (hier in grau dargestellt), und nur das restliche Gleichungssystem gelöst:

$$\begin{pmatrix} G_{11} & -G_{12} & -G_{13} & \dots & -G_{1n} \\ -G_{21} & G_{22} & -G_{23} & \dots & -G_{2n} \\ -G_{31} & -G_{32} & G_{33} & \dots & -G_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ -G_{n1} & -G_{n2} & -G_{n3} & \dots & G_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \dots \\ \phi_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \\ \dots \\ I_n \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Obwohl das Knotenpotentialverfahren weit verbreitet ist und an vielen Stellen erläutert wird, fehlt doch eine Betrachtung der Eigenschaften der Leitwertmatrix, welche wichtig sind für die Auswahl eines möglichst effizienten Lösungsverfahrens. Die Eigenschaften für den hier betrachteten Fall sind:

- Reell: Alle Leitwerte von ohmschen Widerständen sind reell.
- Symmetrisch: Dies ergibt sich direkt aus dem Verfahren, da G_{ij} und G_{ji} beide jeweils die identischen Verbindungen zwischen den Knoten i und j nutzen.
- Positive Diagonaleinträge: Leitwerte sind immer positiv. Die Diagonaleinträge sind als reine Summe von Leitwerten somit auch positiv. Knoten, welche nur über ideale Stromquellen mit dem restlichen Netzwerk verbunden sind, treten nicht auf.
- (Schwach) diagonaldominant: Die Beträge der Diagonalelemente G_{ii} sind gleich der Summe der Beträge der restlichen Zeileneinträge [Kan05, S. 142]. Jede Verbindung zu einem anderen Knoten trägt betragsmäßig gleich zum Diagonalelement und genau einem sonstigen Element in der Zeile bei.

Damit ist die Leitwertmatrix positiv semidefinit. Dies gilt jedoch nur, solange keine idealen Spannungsquellen im Netzwerk vorhanden sind. Für die Vorgabe eines äußeren Stroms ist dies auch der Fall, wird jedoch eine Spannungsvorgabe gemacht (z.B. in der Konstantspannungs (CV)-Phase der Ladung), so muss das Verfahren leicht angepasst

werden. Die dadurch entstehende Matrix ist dann nicht mehr symmetrisch:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ -G_{32} & G_{33} & \dots & -G_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -G_{n2} & -G_{n3} & \dots & G_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \phi_2 \\ \phi_3 \\ \dots \\ \phi_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{\text{batt}} \\ I_3 \\ \dots \\ I_n \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Zur Lösung der entstehenden linearen Gleichungssystems wird die C++-Bibliothek Eigen [GJ+10] in der Version 3.2.5 verwendet. Diese beinhaltet verschiedenste Lösungsverfahren für dicht- und dünnbesetzte Matrizen. Die meisten Einträge der hier verwendeten Matrizen sind Null, da die Knoten immer nur Verbindungen zu wenigen anderen Knoten haben. Es werden deshalb dünnbesetzte Matrizen zur Berechnung verwendet. Zur Lösung der Netzwerke mit externer Stromquelle wird das Verfahren SimplicialLDLT verwendet, eine Cholesky-Zerlegung. Als Voraussetzung benötigt dieses eigentlich eine symmetrische und positiv definite Matrix. Auch wenn hier nur eine positiv semidefinite Matrix vorliegt, hat sich das Verfahren in der Praxis als stabil erwiesen. Nach jeder Lösung des Gleichungssystems wird diese geprüft. Für eventuelle Fehlerfälle wurde ein Rückfall auf das Verfahren SparseLU implementiert, hierbei handelt es sich um das gaußsche Eliminationsverfahren, welches nur eine quadratische Matrix voraussetzt. Dieses Verfahren wird ebenfalls für die Berechnung des Netzwerks mit externer Spannungsquelle genutzt.

2.3.2 Integration von Kapazitäten

Für die Integration der Doppelschichtkapazitäten in das elektrische Netzwerk muss eine lineare Formulierung der Kapazität gefunden werden. In [Göb14, S. 407-410] wird eine Umsetzung durch die Parallelschaltung eines Widerstands und einer Stromquelle beschrieben. Die für eine Kapazität relevante Gleichung ist:

$$I = C \cdot \frac{dU}{dt} \quad (2.5)$$

Diese kann zeitlich diskretisiert und durch den Differenzenquotienten ausgedrückt werden, wobei Δt die Zeitschrittweite ist:

$$I^k = C \cdot \frac{U^k - U^{k-1}}{\Delta t} = \frac{1}{\frac{\Delta t}{C}} \cdot U^k - \frac{C \cdot U^{k-1}}{\Delta t} \quad (2.6)$$

Der Index k steht dabei für den aktuellen, der Index $k - 1$ für den vorhergehenden Zeitpunkt. Der erste Term der auseinandergezogene Form kann dabei als ein Widerstand mit Wert $\frac{\Delta t}{C}$ betrachtet werden, über welchem die zu ermittelnde Spannung U^k abfällt. Der zweite Term beschreibt eine Stromquelle, deren Wert berechnet werden kann, da die Spannung U^{k-1} aus dem vorherigen Zeitschritt bekannt ist. Das so entstehende Ersatzschaltbild ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

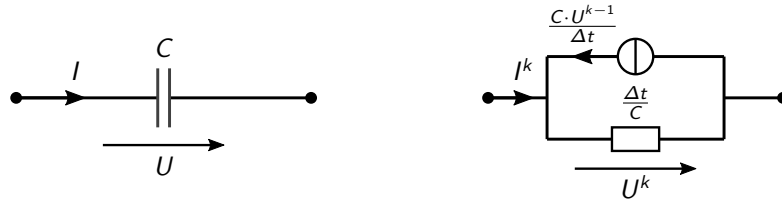


Abbildung 2.8: Kapazität (links) sowie das genutzte Ersatzschaltbild (rechts), nach [Göb14].

2.4 Diffusion

Die Diffusion sowohl im Aktivmaterial als auch im Elektrolyten wird, wie bereits im vorherigen Kapitel erläutert, über das zweite Ficksche Gesetz abgebildet. Sie wird dabei über Finite-Differenzen auf den Mittelpunkten der Volumenelemente bzw. der Kugelschalen berechnet. In den folgenden Abschnitten wird die Diskretisierung sowohl für die Partikel im Aktivmaterial als auch den Elektrolyten gezeigt. Zur zeitlichen Berechnung der Konzentrationen wird ein explizites Einschrittverfahren genutzt [BS10, Kapitel 2.4]. Dabei wird der vorwärtige Differenzenquotient genutzt:

$$\frac{\partial c_i^k}{\partial t} = \frac{c_i^{k+1} - c_i^k}{\Delta t} \quad (2.7)$$

Dabei ist c_i^k eine Konzentration am Ort i zum Zeitpunkt k und Δt ist die Zeitschrittweite. Durch einfaches Umstellen ergibt sich

$$c_i^{k+1} = c_i^k + \Delta t \cdot \frac{\partial c_i^k}{\partial t}, \quad (2.8)$$

die Änderung der Konzentration berechnet sich somit nur über den Gradienten im aktuellen Zeitschritt. Eine solche explizite Differenzengleichung ermöglicht eine einfache Implementierung sowie die Parallelisierung der Berechnung, ist jedoch nur für kleine Zeitschrittweiten stabil. Im Modell ist deshalb eine automatische Berechnung der maximalen Zeitschrittweite zu Beginn der Simulation implementiert, so dass immer mit einer maximalen Leistung gerechnet wird. In einer Erweiterung der Implementierung könnten hier implizite Verfahren genutzt werden, in denen für jeden Zeitschritt ein Gleichungssystem gelöst werden muss, dafür jedoch größere Schrittweiten verwendet werden können.

2.4.1 Aktivmassediffusion

Das Aktivmaterial in den Volumenelementen wird durch kugelförmige Partikel dargestellt, in denen eine radiale Diffusion stattfindet. Die Partikel sind dabei so in Kugelschalen unterteilt, dass alle Kugelschalen identische Volumen haben. Dies ist exemplarisch in Abbildung 2.9 dargestellt. Der äußere Radius $r_{i,\text{außen}}$ jeder Kugelschale bei einer Kugel

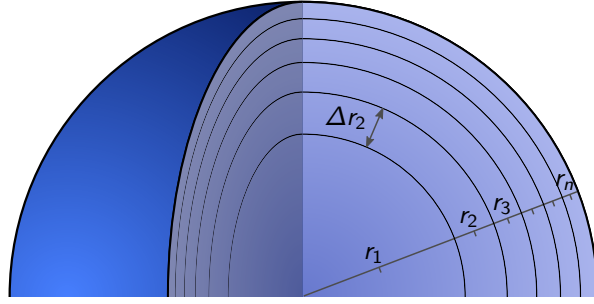


Abbildung 2.9: Darstellung eines Partikels mit Unterteilung in verschiedene Schalen. Die Kugelschalen sind dabei so gewählt, dass sie jeweils identische Volumen haben.

mit Radius R und Unterteilung in n Schalen lässt sich über

$$r_{i, \text{außen}} = \sqrt[3]{R^3 - \frac{i-1}{n} \cdot R^3} \quad (2.9)$$

berechnen. Für die weiteren Rechnungen sind jedoch der mittlere Schalenradius r_i und die Schalendicke Δr_i relevant

$$\Delta r_i = r_{i, \text{außen}} - r_{i-1, \text{außen}} \quad \text{und} \quad r_i = r_{i, \text{außen}} - 0,5 \cdot \Delta r_i, \quad (2.10)$$

die ebenfalls in Abbildung 2.9 eingezeichnet sind.

Um die Übersichtlichkeit mit den räumlichen und zeitlichen Indices i und k zu verbessern, wird in diesem und dem nächsten Abschnitt auf die Indices s und e für das Aktivmaterial bzw. den Elektrolyten verzichtet. Die behandelte Konzentration ergibt sich jeweils aus der Überschrift des Abschnitts.

Die radiale Diffusion in den Partikeln wird durch eine Darstellung des zweiten Fickschen Gesetzes in Kugelkoordinaten nach Gleichung (1.14) berechnet:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(D_s \cdot r^2 \cdot \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \quad (2.11)$$

Diese wird unter zweifacher Nutzung des zentralen Differenzenquotienten diskretisiert zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} &= \frac{1}{r_i^2} \cdot \frac{1}{\Delta r_i} \cdot \left(D_{i+\frac{1}{2}} \cdot r_{i+\frac{1}{2}}^2 \cdot \frac{\partial c_{i+\frac{1}{2}}}{\partial r} - D_{i-\frac{1}{2}} \cdot r_{i-\frac{1}{2}}^2 \cdot \frac{\partial c_{i-\frac{1}{2}}}{\partial r} \right) \\ &= \frac{1}{r_i^2 \cdot \Delta r_i} \cdot \left(\frac{D_{i+1} + D_i}{2} \cdot \left(r_i + \frac{\Delta r_i}{2} \right)^2 \cdot \frac{c_{i+1} - c_i}{\frac{\Delta r_{i+1} + \Delta r_i}{2}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{D_i + D_{i-1}}{2} \cdot \left(r_i - \frac{\Delta r_i}{2} \right)^2 \cdot \frac{c_i - c_{i-1}}{\frac{\Delta r_i + \Delta r_{i-1}}{2}} \right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Die zwei Terme dieser Gleichungen bilden die Diffusion in weiter außen und weiter innen

liegende Kugelschalen ab. Bei der Betrachtung der Diffusion von Schale i nach Schale $i + 1$ und umgekehrt fällt jedoch auf, dass sich hierbei unterschiedliche Werte ergeben:

$$\frac{\partial c_{i \rightarrow i+1}}{\partial t} = \frac{1}{r_i^2 \cdot \Delta r_i} \cdot \left(\frac{D_{i+1} + D_i}{2} \cdot \left(r_i + \frac{\Delta r_i}{2} \right)^2 \cdot \frac{c_{i+1} - c_i}{\frac{\Delta r_{i+1} + \Delta r_i}{2}} \right) \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial c_{i+1 \rightarrow i}}{\partial t} = -\frac{1}{r_{i+1}^2 \cdot \Delta r_{i+1}} \cdot \left(\frac{D_{i+1} + D_{i+1-1}}{2} \cdot \left(r_{i+1} - \frac{\Delta r_{i+1}}{2} \right)^2 \cdot \frac{c_{i+1} - c_{i+1-1}}{\frac{\Delta r_{i+1} + \Delta r_{i+1-1}}{2}} \right) \quad (2.14)$$

Die Terme in den Klammern sind zwar bei beiden Ausdrücken identisch, die Vorfaktoren unterscheiden sich jedoch. Da die Volumina beider Schalen identisch sind, sollten sich vom Betrag her gleiche Konzentrationsänderungen für beide Schalen ergeben. Bei der Diffusionsberechnung würde es nach diesen Gleichungen zu einem Lithiumzuwachs oder -verlust kommen, da die Konzentrationsänderungen beider Schalen unterschiedlich sind. Dieses Verhalten wurde auch im vorherigen Modell [Käb10] beobachtet. Zur Behebung dieses Problems werden die beiden Diffusionsrichtungen gemittelt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{i \leftrightarrow i+1}}{\partial t} &= \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{r_i^2 \cdot \Delta r_i} + \frac{1}{r_{i+1}^2 \cdot \Delta r_{i+1}} \right) \cdot \left(\frac{D_{i+1} + D_i}{2} \cdot \left(r_i + \frac{\Delta r_i}{2} \right)^2 \cdot \frac{c_{i+1} - c_i}{\frac{\Delta r_{i+1} + \Delta r_i}{2}} \right) \\ &= (D_{i+1} + D_i) \cdot (c_{i+1} - c_i) \cdot X_{i \leftrightarrow i+1} \end{aligned} \quad (2.15)$$

X ist dabei ein über die Simulation fester Faktor, der nur vom Partikelradius und der Unterteilung abhängt. Er muss nur einmalig zu Simulationsbeginn berechnet werden:

$$X_{i \leftrightarrow i+1} = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{1}{r_i^2 \cdot \Delta r_i} + \frac{1}{r_{i+1}^2 \cdot \Delta r_{i+1}} \right) \cdot \left(r_i + \frac{\Delta r_i}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{\frac{\Delta r_{i+1} + \Delta r_i}{2}} \quad (2.16)$$

In Abwandlung von Gleichung (2.8) ergibt sich damit die folgende Berechnungsvorschrift für den Zeitverlauf der Diffusion:

$$\begin{aligned} c_i^{k+1} &= c_i^k + \Delta t \cdot \left(\frac{\partial c_{i \leftrightarrow i+1}}{\partial t} - \frac{\partial c_{i-1 \leftrightarrow i}}{\partial t} \right) \\ &= c_{i+1} \cdot \Delta t \cdot (D_{i+1} + D_i) \cdot X_{i \leftrightarrow i+1} \\ &\quad + c_i \cdot (1 - \Delta t \cdot ((D_{i+1} + D_i) \cdot X_{i \leftrightarrow i+1} + (D_i + D_{i-1}) \cdot X_{i-1 \leftrightarrow i})) \\ &\quad + c_{i-1} \cdot \Delta t \cdot (D_i + D_{i-1}) \cdot X_{i-1 \leftrightarrow i} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Um die Stabilität des Berechnungsverfahrens zu erhalten, darf eine gewisse Zeitschrittweite nicht überschritten werden. Nach [BS10, S. 230] ist die Stabilität gewährleistet, wenn die Vorfaktoren aller c_i bei maximalem Diffusionskoeffizient $D_{\max}$ positiv sind. Dies führt auf:

$$\Delta t_{\max} \leq \frac{1}{2 \cdot D_{\max} \cdot (X_{i \leftrightarrow i+1} + X_{i-1 \leftrightarrow i})} \quad (2.18)$$

Um eine gute Stabilität zu erreichen, läuft die Simulation mit einer Zeitschrittweite von höchstens 66 % von $\Delta t_{\max}$. Eine Erhöhung der Zelltemperatur führt zu einer Beschleunigung der Diffusion, dies senkt die maximale Zeitschrittweite. Momentan ist dies noch nicht implementiert, so dass nur gewisse temperaturbedingte Erhöhungen von $D_{\max}$ möglich sind. Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen konnten mit der aktuellen Implementierung ohne Probleme durchgeführt werden.

2.4.2 Elektrolytdiffusion

Die Elektrolytdiffusion wird ebenfalls über das zweite Ficksche Gesetz abgebildet. Es wird für die Übersichtlichkeit hier nur die eindimensionale Diffusion in x-Richtung erläutert, das Vorgehen für die beiden zusätzlichen Dimensionen ist analog. An dieser Stelle wird nur der Diffusionsterm aus Gleichung (1.16) betrachtet, der Deinterkalationsterm wird nachträglich wieder hinzugefügt:

$$\frac{\partial c_e}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(\varepsilon^p \cdot D_e \cdot \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) \quad (2.19)$$

Die Diskretisierung erfolgt wieder wie bei der Partikeldiffusion unter zweifacher Nutzung des zentralen Differenzenquotienten, wobei Δx die Breite des Elements ist:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} &= \frac{1}{\varepsilon_i} \cdot \frac{1}{\Delta x_i} \cdot \left(\varepsilon_{i+\frac{1}{2}}^p \cdot D_{i+\frac{1}{2}} \cdot \frac{\partial c_{i+\frac{1}{2}}}{\partial x} - \varepsilon_{i-\frac{1}{2}}^p \cdot D_{i-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\partial c_{i-\frac{1}{2}}}{\partial x} \right) \\ &= \frac{1}{\varepsilon_i \cdot \Delta x_i} \cdot \left(\underbrace{\frac{\varepsilon_{i+1}^{p_{i+1}} + \varepsilon_i^{p_i}}{2} \cdot \frac{D_{i+1} + D_i}{2} \cdot \frac{c_{i+1} - c_i}{\frac{\Delta x_{i+1} + \Delta x_i}{2}}}_{\text{rechtsseitige Diffusion}} \right. \\ &\quad \left. - \underbrace{\frac{\varepsilon_i^{p_i} + \varepsilon_{i-1}^{p_{i-1}}}{2} \cdot \frac{D_i + D_{i-1}}{2} \cdot \frac{c_i - c_{i-1}}{\frac{\Delta x_i + \Delta x_{i-1}}{2}}}_{\text{linksseitige Diffusion}} \right) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Es ergeben sich ein rechts- und ein linksseitiger Diffusionsterm. Einsetzen in Gleichung (2.8) führt dann direkt zur implementierten Funktion.

Für die Elektrolytdiffusion muss ebenfalls eine maximale Zeitschrittweite berechnet werden. Das Vorgehen hierbei ist analog zur Berechnung bei der Partikeldiffusion, weshalb hier nur das Ergebnis angegeben wird:

$$\Delta t_{\max} \leq \frac{\varepsilon_i}{D_{\max}} \cdot \left(\frac{1}{\Delta x_i} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{i+1}^{p_{i+1}} + \varepsilon_i^{p_i}}{\Delta x_{i+1} + \Delta x_i} + \frac{\varepsilon_i^{p_i} + \varepsilon_{i-1}^{p_{i-1}}}{\Delta x_i + \Delta x_{i-1}} \right) + \dots \right)^{-1} \quad (2.21)$$

An Stelle der ... werden die entsprechenden Terme der anderen beiden Dimensionen eingefügt.

2.5 Ladungstransfer

Der Symmetriefaktor α der Butler-Volmer-Gleichung (1.18) ergibt sich für Lithium-Ionen-Batterien meistens zu Werten nahe 0,5 und wird deshalb fest auf diesen Wert gesetzt. Dies hat insbesondere Vorteile bei der Berechnung des Ladungstransferwiderstandes aus dem Strom, weil für $\alpha = 0,5$ eine analytische Funktion existiert, während bei abweichenden Werten numerische Verfahren genutzt werden müssen. Für dieses Modell wurde daher ein Symmetriefaktor von 0,5 fest implementiert. Damit vereinfacht sich die Butler-Volmer-Gleichung zu:

$$I = 2 \cdot i_0 \cdot A \cdot \sinh \left(\frac{0,5 \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) \quad (2.22)$$

Dabei ist I der fließende Strom, i_0 die Austauschstromdichte und A die Kontaktfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt. F und R sind die Faraday- bzw. die allgemeine Gaskonstante, η ist die Abweichung von der Ruhespannung und T die absolute Temperatur. Der Ladungstransferwiderstand R_{ct} berechnet sich daraus zu:

$$R_{ct} = \frac{\eta}{I} = \frac{R \cdot T}{0,5 \cdot F \cdot I} \cdot \sinh^{-1} \left(\frac{I}{2 \cdot i_0 \cdot A} \right) \quad (2.23)$$

Für sehr geringe Ströme und für Pausen kann diese Gleichung nicht genutzt werden, stattdessen wird der nach der Regel von de l'Hospital berechnete Grenzwert genutzt:

$$\lim_{I \rightarrow 0} R_{ct} = \frac{R \cdot T}{F \cdot i_0 \cdot A} \quad (2.24)$$

Die Abhängigkeit des Ladungstransfers von den Konzentrationen des Aktivmaterials und des Elektrolyten wird wie in Gleichung (1.19) angegeben implementiert. Durch die Wahl von $\alpha = 0,5$ vereinfacht sich dies zu:

$$i_0 = F \cdot k \cdot \sqrt{c_e \cdot c_s \cdot (c_{s, \max} - c_s)} \quad (2.25)$$

2.6 Thermisches Modell

Zur Berücksichtigung der Eigenerwärmung der Zelle wird ein einfaches thermisches Modell implementiert. Dieses berechnet die Wärmeerzeugung in der Zelle sowie die Wärmeabgabe an die Umgebung. Auf Grund des geringen Einflusses der reversiblen Wärme wird diese nicht weiter betrachtet. Da keine genauen Informationen über die thermischen Eigenschaften in der Zelle bekannt sind, beschränkt sich das Modell auf die Unterteilung der Zelle in den Wickel und das Gehäuse. Die Wärmeerzeugung bewirkt eine Temperaturerhöhung des Wickels, von diesem wird Wärme an das Gehäuse und von dort an die Umgebungsluft übertragen. Für die Temperatur T_{Wickel} gilt dann:

$$\frac{dT_{\text{Wickel}}}{dt} = \frac{1}{C_{\text{Wickel}}} \cdot (\dot{Q}_{\text{erzeugt}} - \dot{Q}_{\text{abgeführt}}) \quad (2.26)$$

Dabei ist C_{Wickel} die Wärmekapazität des Wickels und $\dot{Q}_{\text{erzeugt}}$ sowie $\dot{Q}_{\text{abgeföhrt}}$ sind die in der Zelle erzeugte Wärme bzw. die aus dem Wickel abgeföhrt Wärme.

Zur Berechnung der Wärmegeneration müssen alle Vorgänge betrachtet werden, die zu einer Abweichung der Klemmenspannung von der Leerlaufspannung föhren. Dazu werden im Modell drei Quellen für die Wärmegeneration $\dot{Q}_{\text{erzeugt}}$ genutzt:

$$\dot{Q}_{\text{erzeugt}} = \dot{Q}_{\text{Widerstand}} + \dot{Q}_{\text{Elektrolyt}} + \dot{Q}_{\text{Partikel}} \quad (2.27)$$

Dabei ist $\dot{Q}_{\text{Widerstand}}$ die an den Widerständen des elektrischen Netzwerks entstehende Wärme. Damit werden unter anderem der elektrische und ionische Widerstand in Aktivmasse bzw. Elektrolyt abgebildet, aber auch die Ladungstransferreaktion durch den Butler-Volmer-Widerstand. $\dot{Q}_{\text{Elektrolyt}}$ ist die durch die Polarisation des Elektrolyten entstehende Wärme, $\dot{Q}_{\text{Partikel}}$ bildet die Polarisation der Aktivmaterial-Partikel ab. Die Wärmeerzeugung an physikalischen Modellen wird auch von [CW11] und [TWB+14] betrachtet, dort wird jedoch die in den Partikeln entstehende Wärme nicht betrachtet, dafür jedoch die reversible Wärme.

Auch wenn es sich bei einigen der Reaktionen nicht um eine instantane Wärmeerzeugung im physikalischen Sinn handeln mag, sondern z.B. um den Aufbau eines Ungleichgewichtes, dessen Abbau erst zu einer Wärmeentwicklung föhrt, so werden die berechneten Werte direkt dem aktuellen Zeitschritt zugeschlagen. Dies liegt vor allem in der so deutlich vereinfachten Handhabung begründet, bei der nicht die einzelnen Wärmeerzeugungsmechanismen und ihre Zeitkonstanten betrachtet werden müssen, die größtenteils nicht bekannt sind. Es erfolgt dadurch nur eine zeitliche Verschiebung der entstehenden Wärme, die gesamte Wärmemenge ändert sich nicht. Die so entstehenden Abweichungen sind auf Grund der hohen thermischen Kapazitäten nur sehr gering.

Die Berechnung der einzelnen Beiträge erfolgt wie folgt:

$$\dot{Q}_{\text{Widerstand}} = R \cdot I^2 \quad (2.28)$$

Die resistive Wärme berechnet sich trivial aus dem durch den Zustand des physikalisch-elektrochemischen Modell sich ergebenden Widerstand R des elektrischen Netzwerks sowie dem darüber fließenden Strom I . Dies geschieht im Modell für die Ableiterwiderstände, die elektrische Leitung im Aktivmaterial sowie die ionische Leitung im Elektrolyten, zudem noch für den über die Butler-Volmer-Gleichung berechneten Ladungstransferwiderstand.

Die im Elektrolyt zusätzlich durch den Konzentrationsgradienten entstehende Wärme wird über die bereits im elektrischen Netzwerk vorliegende Diffusionsspannung $U_{\text{Diffusion}}$ berechnet, multipliziert mit dem Strom I durch diesen Elektrolytbereich.

$$\dot{Q}_{\text{Elektrolyt}} = U_{\text{Diffusion}} \cdot I = \frac{2 \cdot R \cdot T}{F} \cdot (0,5 - t_0^+) \cdot \ln \left(\frac{c_{e,i+1}}{c_{e,i}} \right) \cdot I \quad (2.29)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, F die Faraday-Konstante und t_+ die Überföhrungszahl für Lithium im Elektrolyten. $c_{e,i}$ und $c_{e,i+1}$ sind die Elektrolytkonzentrationen der beiden Volumenelemente, zwischen denen die

Spannung berechnet wird.

Die im Partikel entstehende Wärme wird aus der Differenz der Aktivmaterial-Ruhe-spannung U_{OCV} für die Lithiumkonzentration an der Partikeloberfläche $\delta_{\text{Oberfläche}}$ und die über den Partikel gemittelte Lithiierung $\delta_{\text{gemittelt}}$ multipliziert mit dem Interkalationsstrom I berechnet. Darüber hinaus wird auch noch die durch Konzentrationsänderungen im Elektrolyt entstehende Spannungsabweichung U_{Nernst} berücksichtigt.

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{\text{Partikel}} &= [U_{OCV}(\delta_{\text{Oberfläche}}) - U_{OCV}(\delta_{\text{gemittelt}})] \cdot I + U_{\text{Nernst}} \cdot I \\ &= [U_{OCV}(\delta_{\text{Oberfläche}}) - U_{OCV}(\delta_{\text{gemittelt}})] \cdot I + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_e}{c_{e, \text{ref}}} \right) \cdot I\end{aligned}\quad (2.30)$$

Sowohl bei der Berechnung der Wärmegeneration von Elektrolyt und Partikeln kann es, bedingt durch die Berechnungsmethodik, zu negativen Werten kommen. Dies geschieht, wenn kurz nach dem Aufbau größerer Konzentrationsgradienten die Stromrichtung umgekehrt wird. Solange der Konzentrationsgradient noch nicht verschwunden bzw. in umgekehrter Richtung wieder aufgebaut ist, ändert sich nur das Vorzeichen des Stroms und es ergibt sich eine negative Wärme. Dieser zunächst sehr unphysikalische Sachverhalt ist eine direkte Folge der Berechnungsmethode, die die Wärme direkt im Zeitschritt der Spannungsabweichung entstehen lässt. Wird ein Konzentrationsgradient aufgebaut, so wird die durch den Gradienten und dessen Relaxation entstehende Wärme direkt eingerechnet. Baut sich der Gradient jetzt jedoch nicht durch normale Relaxation ab, sondern wird aktiv durch einen umgekehrten Strom verringert, so muss die vorweggenommene Wärme der Relaxationsphase wieder abgezogen werden. Dies führt dann zu kurzzeitig negativer Wärmeentwicklung.

Die vom Wickel an das Gehäuse abgegebene Wärme $\dot{Q}_{\text{abgeführt}}$ wird mittels einfacher Wärmeleitung modelliert.

$$\dot{Q}_{\text{abgeführt}} = \lambda_{\text{Wickel-Geh.}} \cdot (T_{\text{Wickel}} - T_{\text{Geh.}}) \quad (2.31)$$

Dabei ist $\lambda_{\text{Wickel-Geh.}}$ die experimentell zu bestimmende Wärmeleitfähigkeit zwischen Wickel und Gehäuse. Die Wärmeleitung vom Gehäuse an die Umgebungsluft wird analog berechnet.

Zur Verifikation des Modells wird eine 50 % Ladung und Entladung mit 2C simuliert. Als Parameter für die Simulation werden die im folgenden Kapitel bestimmten Werte verwendet. Die Simulation wird dabei ohne Wärmeableitung vom Gehäuse an die Umgebung durchgeführt, somit führt sämtliche entstehende Wärme zu einer Temperaturerhöhung. Die simulierte Spannung sowie die Temperaturen von Wickel und Gehäuse sind in Abbildung 2.10 dargestellt. Ebenfalls dort dargestellt ist die Spannung während der Ladung- und Entladung aufgetragen über dem Ladezustand der Zelle. Während der Ladung und Entladung tritt ein geringer Temperaturunterschied zwischen Wickel und Gehäuse auf, welcher sich aber zum Ende der Simulation bereits ausgeglichen hat. Insgesamt kommt es zu einer Temperaturerhöhung von ca. 9,2 °C. Aus der Differenz von Lade- und Entladespannung über den Zyklus ergibt sich ein Verlust von 7481,5 J, dieser ist in der rechten Grafik als hellrote Fläche eingezeichnet. Aus der Temperaturerhöhung

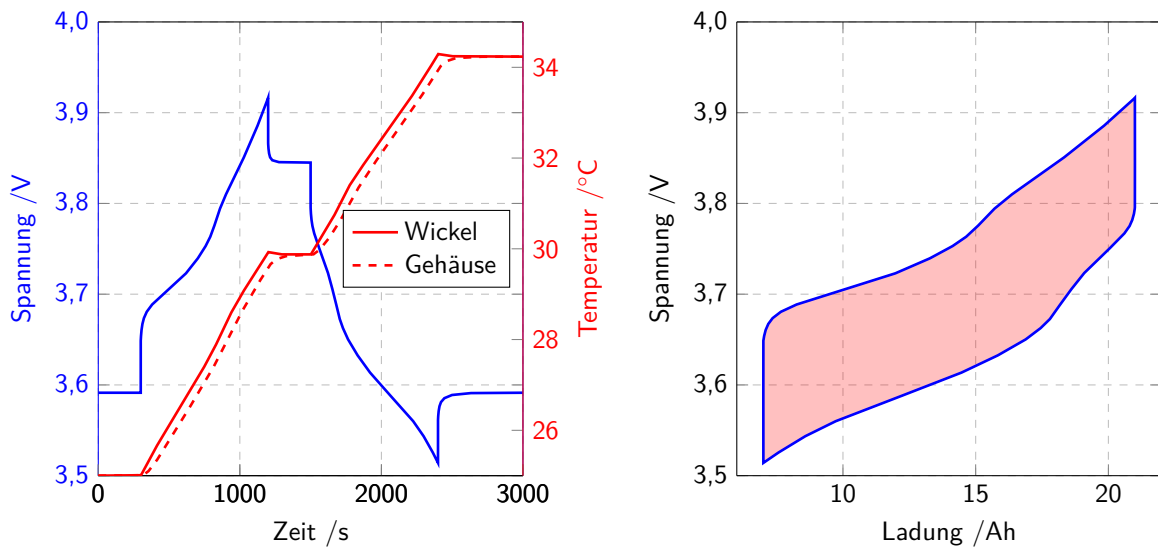


Abbildung 2.10: Spannung und Temperaturen einer simulierten 50 % Ladung und Entladung mit 2C über der Zeit (links) sowie Spannung aufgetragen über der Ladung (rechts). In hellrot eingezeichnet sind dabei die als Wärme in der Batterie verbleibende Verluste.

und der Wärmekapazität der Zelle ergeben sich 7480,2 J, dies entspricht 99,98 % der Verluste. Die gewählten Gleichungen eignen sich somit sehr gut als thermisches Modell.

3 Parametrierung

Für die Simulation von Lithium-Ionen-Batterien werden zu dem im vorherigen Kapitel erklärten Modell noch entsprechende Materialparameter benötigt. Da diese in aller Regel nicht vom Hersteller zur Verfügung gestellt werden, müssen sie durch eigenen Messungen ermittelt werden. Während in der Literatur eine Vielzahl von einzelnen Messungen beschrieben wird, fehlte doch sehr lange die vollständige Parametrierung einer Zelle. Eine solche wurde von Ecker et al. [ETD+15; EKL+15] für eine Hochenergiezelle im Pouch-Format durchgeführt. Ergänzend dazu wird in dieser Arbeit eine prismatische Hochleistungszelle betrachtet, die eine zusätzliche thermische Betrachtung benötigt.

Im Folgenden werden dazu die durchgeführten Messungen sowie die Parameterbestimmung beschrieben. Nach einer kurzen Beschreibung der Zellöffnung wird die Analyse des Elektrolyten vorgestellt. Anschließend werden die Parameter der Elektroden bzw. des Aktivmaterials wie Porosität, OCV, Diffusion und Austauschstromdichte bestimmt. Die Betrachtung der kompletten Zelle ergibt das Balancing sowie die thermischen Parameter. Abschließend werden für mit der vorhandenen Laborausstattung nicht bestimmbare Parameter Literaturwerte verwendet.

3.1 Zellöffnung

Für die Parametrierung wurden zwei Zellen geöffnet¹. Die erste Zelle wurde dabei zuvor auf 0 V tiefentladen, an dieser wurden nur die Abmessungen und Gewichte bestimmt sowie eine Elektrolytprobe entnommen. Die zweite Zelle wurde stufenweise mit abnehmender Stromstärke jeweils bis zur Entladeschlussspannung entladen. Vor der Öffnung wurde eine Ruhespannung von 3,171 V gemessen. Aus dieser Zelle wurden alle weiteren Proben für spätere Untersuchungen entnommen. Die Öffnungen sowie die weitere Probennahme fanden in einer Argon-gefüllten Glovebox statt.

3.2 Elektrolytanalyse

Grundlegendes Problem der Elektrolytanalyse von kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien ist die geringe Menge an verfügbarem Elektrolyt. Der Elektrolyt trägt schätzungsweise 9,9 % [WLD15] bzw. 16 % [CES16] zu den Materialkosten einer Lithium-Ionen-Batterie bei. Daher wird er, wie alle anderen Materialien auch, so sparsam wie möglich verwendet. Es wird nur eine minimale Menge in die Zelle eingebracht, die gerade für das Tränken der porösen Struktur von Elektroden und Separator ausreicht. Freier Elektrolyt für eine

¹Die Zellöffnung und Probenentnahme wurden von Alexander Warnecke und Meinert Lewerenz durchgeführt.

größere Probennahme ist nur sehr selten zu finden, üblicherweise müssen hier Wischproben vom Zellwickel oder dem Gehäuse ausreichen. Für diese Arbeit wurden daher die Lösemittelbestandteile des Elektrolyten aus einer Wischprobe bestimmt. Anschließend wurden zur Vermessung der Leitfähigkeit größere Mengen angemischt.

3.2.1 Bestandteile

Die Probennahme erfolgte möglichst früh im Öffnungsprozess, nachdem das Gehäuse geöffnet und die Wickel entnommen waren. Sie erfolgte als Wischprobe von feuchten Stellen im Gehäuse sowie auf dem Wickel. Anschließend wurden die Wischtücher luftdicht verpackt und später über eine Gaschromatographie² (Perkin Elmer Clarus 680 + Clarus 600C) analysiert.

Die Gaschromatographie wurde zuvor auf die vier häufig verwendete Lösemittel DMC, EMC, DEC sowie EC kalibriert. Zum Vergleich wurde neben den Wischproben der beiden geöffneten Zellen auch noch ein kommerzieller Elektrolyt bekannter Zusammensetzung, LP71 von BASF (EC/DEC/DMC 1:1:1, [BAS15]), vermessen. In den beiden Proben der untersuchten Zelle konnten die Lösemittel DMC, EMC sowie EC nachgewiesen werden, die jeweiligen Anteile können Tabelle 3.1 entnommen werden. Alle drei Komponenten waren in ähnlicher Menge vorhanden und tragen 30 % bis 40 % zum Gesamtgewicht bei. Unter der Annahme, dass bei der Mischung des Elektrolyten vor allem ganzzahlige Mischungsverhältnisse verwendet werden (siehe hierzu die Übersicht der verfügbaren Elektrolyte von BASF [BAS15]), wurde die hier analysierte Mischung als EC/DMC/EMC 1:1:1 klassifiziert.

Zur Bestimmung des verwendeten Leitsalzes wurden Leitsalzablagerungen im Separator mit Wasser und etwas Salpetersäure ausgewaschen, anschließend erfolgte eine Elementanalyse mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)³. Die Messung ergab ein Verhältnis von Lithium zu Phosphor von 95,5 %, somit kann von LiPF_6 als Leitsalz ausgegangen werden.

	1. Zellöffnung (tiefentladen)	2. Zellöffnung	BASF LP71
DMC	39,4 %	35,9 %	32,8 %
EMC	30,8 %	30,9 %	
DEC			32,1 %
EC	29,8 %	33,2 %	35,1 %

Tabelle 3.1: Mittels Gaschromatographie bestimmte Lösemittelanteile (Gewichtsprozent) der Proben zweier Zellöffnungen sowie eines kommerziellen Elektrolyten.

²Die Gaschromatographie-Messungen wurden von Rita Graff durchgeführt.

³Die ICP-OES-Messungen wurden von Rita Graff durchgeführt.

3.2.2 Leitfähigkeit

Da für die Messung der Elektrolytleitfähigkeit größere Mengen des Elektrolyts mit unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationen benötigt wurden, konnten diese nicht aus den geöffneten Zellen extrahiert werden, sondern wurden gemäß den ermittelten Bestandteilen im vorherigen Abschnitt 3.2.1 angemischt⁴. Dabei wurden jeweils 15 ml Elektrolyt in Konzentrationen von 0,1 mol/l, 0,25 mol/l, 0,5 mol/l, 0,75 mol/l, 1,0 mol/l, 1,25 mol/l, 1,5 mol/l und 2 mol/l produziert. Die Mischung der Komponenten erfolgte in Gloveboxen unter Argonatmosphäre.

Die Proben wurden zur Leitfähigkeitsmessung nacheinander in einer Temperatorkammer (BINDER MK 53) unter Stickstoffatmosphäre vermessen. Verwendet wurde als Messgerät ein SevenMulti von Mettler Toledo, welches gleichzeitig Leitfähigkeit und Temperatur aufzeichnete. Für jede Leitsalzkonzentration wurde mittels der Temperatorkammer eine Temperaturrampe mit 10 °C/h von 5 °C bis 50 °C durchfahren, während der kontinuierlich Temperatur und Leitfähigkeit der Elektrolytprobe vermessen wurden⁵.

Die aus den aufgenommenen Temperatur-Leitfähigkeits-Kurven extrahiert Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Konzentration für verschiedene Temperaturen kann Abb. 3.1 entnommen werden. Die Temperaturabhängigkeit bei 1 mol/l zeigen eine gute Übereinstimmung mit [Ue09, S. 83], wo ein sehr ähnlicher Elektrolyt (EC/EMC/DMC, 30:35:35 Volumenprozent, 1 mol/l LiPF₆) vermessen wurde. Auch Valøen et al. [VR05] maßen für einen Elektrolyt aus Propylencarbonat (PC)/EC/DMC (10:27:63 Volumenprozent) mit LiPF₆ als Leitsalz vergleichbare Konzentrations- und Temperaturabhängigkeiten.

Zur Modellimplementierung und Extrapolation hin zu höheren Leitsalzkonzentrationen

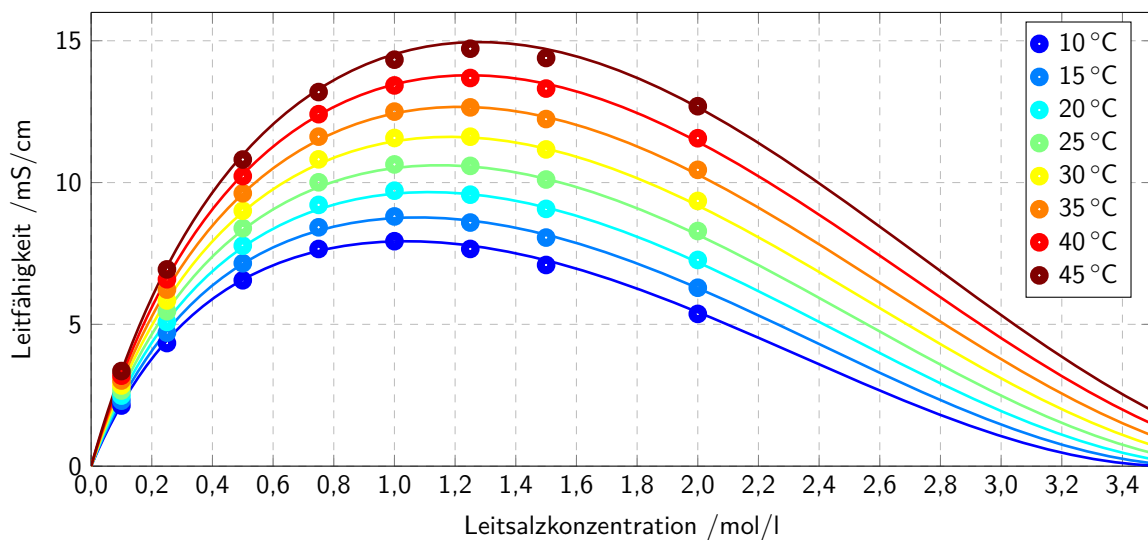


Abbildung 3.1: Abhängigkeit der Elektrolytleitfähigkeit von Leitsalzkonzentration und Temperatur. Gemessene Werte sind als Punkt dargestellt, die Linien entsprechen der genutzten Regressionsfunktion nach Gleichung (3.1).

⁴Das Anmischen des Elektrolyts erfolgte durch Jens Münnix.

⁵Die Leitfähigkeitsmessungen wurden von Alexander Warnecke durchgeführt.

wurde eine Regressionsfunktion in Anlehnung an [VR05] gewählt:

$$\sqrt{\frac{\sigma_e(c_e, T)}{c}} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot c_e \cdot T + a_4 \cdot \exp(a_5 \cdot c_e) \quad (3.1)$$

Dabei ist σ_e die Elektrolytleitfähigkeit sowie c_e die Leitsalzkonzentration und T die absolute Temperatur. Wird die Elektrolytleitfähigkeit in mS/cm, die Leitsalzkonzentration in mol/l sowie die Temperatur in K eingesetzt, so ergeben sich folgende Parameter für die Regressionsfunktion:

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
-5,384	0,03213	-0,003677	1,320	-2,235

3.2.3 Diffusion

Da die Elektrolytdiffusion mit der verfügbaren Laborausstattung nicht direkt gemessen werden konnte, wird sie, wie auch in [ETD+15], über die Einstein-Beziehung aus der Leitfähigkeit abgeleitet [CSW07, S. 220, 212 f.]:

$$D_e = \frac{\sigma_e \cdot R \cdot T}{F^2 \cdot z^2 \cdot c_e} \quad (3.2)$$

Dabei ist D_e der gesuchte Diffusionskoeffizient, σ_e die gemessene Leitfähigkeit, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, F die Faraday-Konstante, z die Ladungszahl und c_e die Lithium-Konzentration im Elektrolyten. Die Einstein-Beziehung ist generell nur für hoch verdünnte Lösungen gültig, für die in Lithium-Ionen-Batterien verwendeten konzentrierten Elektrolyte kann sie somit nur eine Abschätzung darstellen.

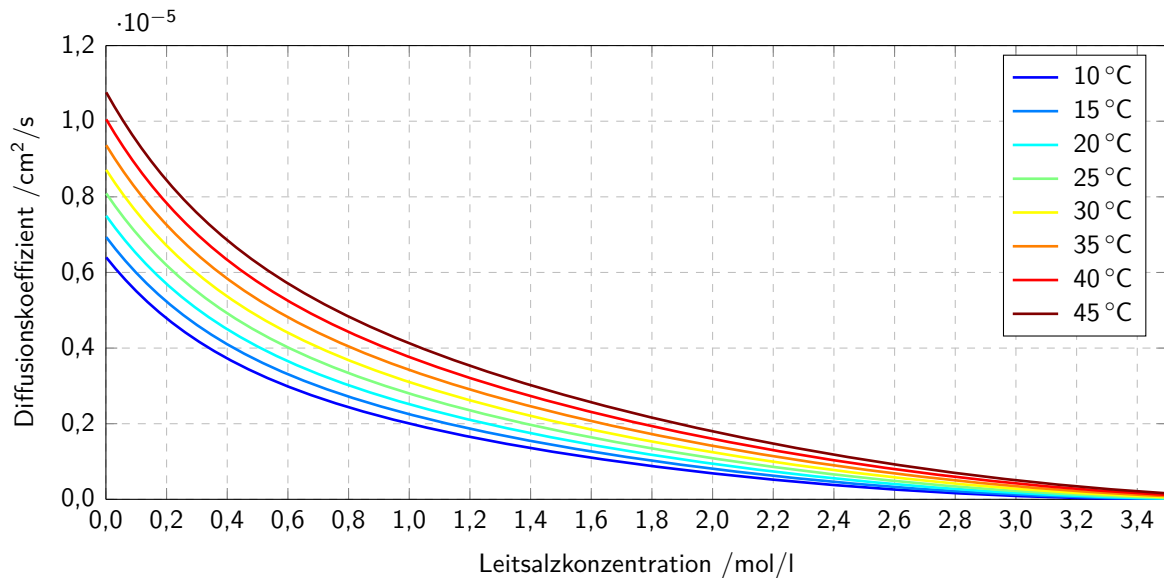


Abbildung 3.2: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Leitsalzkonzentration und Temperatur.

Die sich so ergebenden Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Die berechneten Werte liegen für den relevanten Konzentrationsbereich um 1 mol/l in der gleichen Größenordnung wie die bereits im vorherigen Abschnitt erwähnten Messungen von Valøen et al. [VR05]. Dies stärkt die Annahme, dass trotz der hohen vorliegenden Konzentrationen eine gute Abschätzung des Diffusionskoeffizienten über die Einstein-Beziehung möglich ist.

3.3 Aktivmaterialanalyse

3.3.1 Bestandteile

Die Zusammensetzung von positiver und negativer Elektrode wurde über ICP-OES analysiert. Es wurden jeweils 5 kreisrunde Proben doppelseitig beschichteter Elektrode mit je 2 cm Durchmesser vermessen. Die Proben der negativen Elektrode wurden dabei zuvor mit DMC gewaschen. Der Probenaufschluss erfolgte jeweils in 12 ml heißem Königswasser, anschließend wurden die Proben auf 100 ml verdünnt und mittels ICP-OES (Varian 725-ES) vermessen⁶.

Die auf diesem Weg bestimmten löslichen Bestandteile der Elektroden sind in Tabelle 3.2 aufgelistet⁷. In der Anode wurde vor allem der Kupfer-Ableiter gemessen, daneben noch Lithium sowie geringe Mengen Phosphor. Die unlöslichen Anteile wie Kohlenstoff, Leitruf und Binder können über die ICP-OES nicht gemessen werden. In der Kathode zeigten sich neben dem Aluminium-Ableiter die Bestandteile des Aktivmaterial: Nickel, Cobalt und Mangan im Verhältnis 1:1:1. Es liegt somit ein klassisches 111 NMC vor. Wird von einer vollständigen Lithiierung dieses Materials beim Zusammenbau ausgegangen, so können 95 % des erwartbaren Lithiums auf der Kathode und 4,2 % auf der Anode gefunden werden.

Da sich im entladenen Zustand alles nutzbare Lithium auf der Kathode befindet, handelt es sich bei dem auf der Anode gefunden Lithium vermutlich um in der SEI gebundenes Lithium. Wie sich später ergeben wird, sind 55 % bis 60 % des in der Kathode befindlichen Lithiums nutzbar. Damit ergibt sich ein Formierungsverlust von ca. 7,3 % des zyklisierbaren Lithiums. In [EKL+15] wird ein Lithiumverlust während der Formierung

	Al	Co	Cu	Li $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$	Mn	Ni	P
Anode (gew.)	0,02	0,00	70,34	5,14	0,00	0,00	0,56
Kathode	54,69	41,94	0,03	116,6	39,30	41,24	0,15

Tabelle 3.2: Mittels ICP-OES bestimmte Aktivmaterialanteile von Anode und Kathode. Die Fläche bezieht sich auf eine einseitige Beschichtung, bei Aluminium und Kupfer jeweils auf die Ableiterfläche.

⁶Die ICP-OES-Messungen wurden von Rita Graff durchgeführt.

⁷Die Umrechnung auf flächenbezogene Werte wurden von Alexander Warnecke durchgeführt.

von 6,8 % berechnet bei einer Kathodennutzung von 74 %, damit ergibt sich dort ein leicht höherer Formierungsverlust von 9,2 %.

Unter der Annahme, dass beide Ableiter aus kompakter Folie bestehen, kann die Ableiterdicke auf 10 μm für die Anode und 11 μm für die Kathode berechnet werden. Diese Werte stimmen gut mit Elektronenmikroskopieaufnahmen von Elektrodenquerschnitten überein (vgl. Abb. 3.3)⁸, wobei diese jeweils nur eine lokale Dicke abbilden, während die Bestimmung über die ICP-OES einen Mittelwert über die untersuchte Probenfläche darstellt.

3.3.2 Poröse Struktur

Die Analyse der porösen Struktur von Elektroden und Separator erfolgte mittels Quecksilberporosimetrie. Genutzt wurden das Niederdruckmodul Pascal 140 in Kombination mit dem Hochdruckmodul Pascal 440, beide von Thermo Fischer Scientific⁹. Die Auswertung erfolgt über die zugehörige Messsoftware SOLID (Version 1.3.4). Die Probengröße für Anode und Kathode lag bei 42 mm $\times$ 90 mm (doppelseitig beschichtet), für die Vermessung des Separators wurden drei Probenstücke dieser Größe verwendet.

Die Messungen der Elektroden beinhalten nicht nur die poröse Struktur der Beschichtung, sondern zudem auch noch den massiven Ableiter. Dazu wird nach der Messung, aber noch vor der Analyse der Daten, eine Korrektur vorgenommen. Das Gewicht der Probe m_{Probe} wird um das Ableitergewicht m_{Ableiter} reduziert, zudem wird das Gesamtgewicht m_{Total} des mit Quecksilber und Probe gefüllten Dilatometers um die Dichtedifferenz von Ableiter ρ_{Ableiter} und Quecksilber ρ_{Hg} des Ableitervolumens V_{Ableiter} korrigiert.

$$m_{\text{Probe, korr.}} = m_{\text{Probe}} - m_{\text{Ableiter}} \quad (3.3)$$

$$m_{\text{Total, korr.}} = m_{\text{Total}} + V_{\text{Ableiter}} \cdot (\rho_{\text{Hg}} - \rho_{\text{Ableiter}}) \quad (3.4)$$

Die Messung ergab bereits bei niedrigen Drücken signifikant intrudiertes Volumen, wobei diese Drücke Poren in der Größenordnung der Schichtdicken und größer entsprechen. Hierbei handelt es sich um Zwischenräume zwischen den Lagen der Probe, da diese aufgerollt werden musste, um in den Probenbehälter zu passen. Die weitere Analyse erfolgte deshalb eingeschränkt auf den Druckbereich von 0,1 MPa bis 400 MPa, dies umfasst alle Poren kleiner als 15 μm .

Die Porosität ε der Probe berechnet sich als Verhältnis zwischen dem Porenvolumen V_{Poren} im gewählten Druckbereich und dem Probenvolumen V_{Probe} , welches ebenfalls aus den Daten der Quecksilberporosimetrie entnommen werden kann.

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Pore}}}{V_{\text{Probe}}} \quad (3.5)$$

⁸Die Elektronenmikroskopieaufnahmen wurden von Chengge Jiao (Thermo Fischer Scientific, Eindhoven, Niederlande) durchgeführt.

⁹Die Porosimetrie-Messungen der Anode und Kathode wurden von Björn Kleinsteinberg durchgeführt.

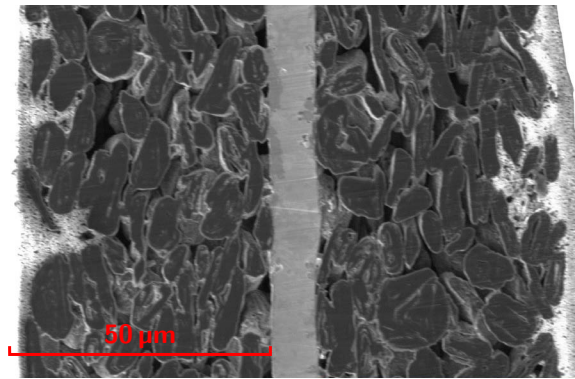


Abbildung 3.3: Elektronenmikroskopieaufnahme eines Querschnitts durch die Anode. Die feine Struktur auf den Oberflächen der Elektrode ist eine dünne keramische Beschichtung.

Die Porosität der Aktivmaterialsicht der Anode ergab sich aus der Analyse zu 29,2 % und die der Kathode zu 20,9 %. Für den Separator errechnete sich eine Porosität von 39,5 %. Weiterhin konnte über die Quecksilberporosimetrie das gesamte Probenvolumen und, da die verwendeten Flächen bekannt waren, daraus die Probendicke ermittelt werden. Die Beschichtungsdicke der Anode betrug 46,6 µm sowie die der Kathode 43,0 µm, jeweils pro Seite. Der Separator hatte eine Dicke von 18,7 µm. Die so bestimmte Dicke von Anode und Kathode ist in guter Übereinstimmung mit Elektronenmikroskopieaufnahmen, wie Abbildung 3.3 am Beispiel eines Anodenquerschnitts zeigt. Die Porosität der Elektroden wird vom Hersteller über die Kalandrierung eingestellt und kann in einem großen Bereich variieren. In [End14, S. 110 f.] werden durch umfangreiche Elektrodenuntersuchungen Porositäten von 18,2 % bis 38,4 % festgestellt, wobei eine Hochleistungs- und eine Hochenergiezelle untersucht wurden. Die vergleichsweise niedrige Porosität der hier gemessenen Zelle entspricht damit eher einem Hochenergie-Design, jedoch mit recht dünnen Elektroden (vgl. [End14, S. 143]). Die Dicke des Separators liegt unter den in [Zha07, Tabelle 1] angegebenen Werten, die Porosität stimmt hingegen gut überein. Auch [WR13] gibt für Separatoren eine typische Porosität von 40 % an. Da es sich bei der untersuchten Zelle um eine Hochleistungszelle handelt, ist die Verwendung eines dünnen Separators sehr naheliegend.

Neben der Porosität ist auch die Verwundenheit der Struktur relevant, diese beschreibt den zusätzlichen Einfluss der porösen Struktur auf effektive Größen von Leitfähigkeit und Diffusion im Elektrolyten. Die Berechnung der Verwundenheit τ aus den Porosimetriedaten erfolgt über eine Beziehung nach Carniglia [Car86], welche in der Auswertesoftware implementiert ist:

$$\tau = 2,23 - 1,12 \cdot v_{\text{Poren}} \cdot \rho_{\text{Probe}} \quad (3.6)$$

Dabei ist v_{Poren} das spezifische Leervolumen und ρ_{Probe} die Dichte der porösen Struktur. Die Gültigkeit dieser Beziehung wird mit

$$0,05 < v_{\text{Poren}} \cdot \rho_{\text{Probe}} < 0,95 \quad (3.7)$$

angegeben. Da beide Größen nicht direkt zugänglich sind, wird eine Umformung vorgenommen:

$$v_{\text{Poren}} \cdot \rho_{\text{Probe}} = \frac{V_{\text{Poren}}}{m_{\text{Probe}}} \cdot \frac{m_{\text{Probe}}}{V_{\text{Probe}}} = \varepsilon \quad (3.8)$$

Damit vereinfacht sich die Berechnung der Verwundenheit auf eine rein lineare Abhängigkeit von der Porosität in einem Bereich von 5 % bis 95 %:

$$\tau = 2,23 - 1,12 \cdot \varepsilon \quad (3.9)$$

Da im Modell die Berechnung über die erweiterte Bruggemann-Abhängigkeit implementiert ist, muss noch eine entsprechende Umrechnung erfolgen.

$$p = 1 - \log_{\varepsilon}(\tau) \quad (3.10)$$

Der hierüber berechnete Bruggemann-Faktor für die Anode ist 1,52 sowie 1,44 für die Kathode. Für den Separator ergibt sich ein Wert von 1,62. Diese Werte liegen nahe 1,5, dem in der ursprünglichen Bruggemann-Beziehung erwarteten Wert. Für Lithium-Ionen-Batterien werden jedoch in der Literatur teilweise auch deutlich höhere Werte genannt, z.B. in [PPD03] im Bereich 3 bis 4 für verschiedene Separatoren. In [End14] werden Verwundenheiten für die Elektroden angegeben, welche größtenteils einem Bruggemann-Faktor von ca. 2 entsprechen. Durch die Nutzung der Beziehung nach [Car86] sind Porosität und Verwundenheit hier jedoch fest miteinander gekoppelt. In Abschnitt 5.3 werden Simulationen mit höheren Verwundenheiten der Anode sowie die sich dadurch ergebenden Veränderungen vorgestellt.

Die Berechnung der Partikelradien erfolgt über einen Ansatz nach Mayer und Stowe [MS65]. Unter der Annahme kugelförmiger Partikel sowie rechteckiger Öffnungen der Poren können die Partikelradien r über

$$r = \frac{\gamma \cdot K_p}{p_{\text{kor}}} \quad (3.11)$$

berechnet werden. Dabei ist γ die Oberflächenspannung des Quecksilbers, p_{kor} der um den hydrostatischen Druck kompensierte Druck und K_p ein Verdichtungsfaktor. Der Verdichtungsfaktor kann dabei aus dem Kontaktwinkel des Quecksilbers (hier 140°) sowie einem aus der Porosität abgeleiteten Verdichtungswinkel berechnet werden. Eine Übersicht über die so ermittelte Verteilung der Partikelradien von Anode und Kathode gibt Abbildung 3.4.

Beide Elektroden zeigen recht deutliche Maxima in der Verteilung der Partikelradien, bei der Anode stärker ausgeprägt als bei der Kathode. Für die Modellierung ist die Reduktion auf eine Partikelgröße pro Elektrode nötig, daher werden hier jeweils die Maxima gewählt. Dies ergibt einen Partikelradius von $6,3 \mu\text{m}$ für die Anode und $2,13 \mu\text{m}$ für die Kathode.

Die Daten der in der Porosimetrie untersuchten Proben sowie die sich ergebenden Eigenschaften der porösen Strukturen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

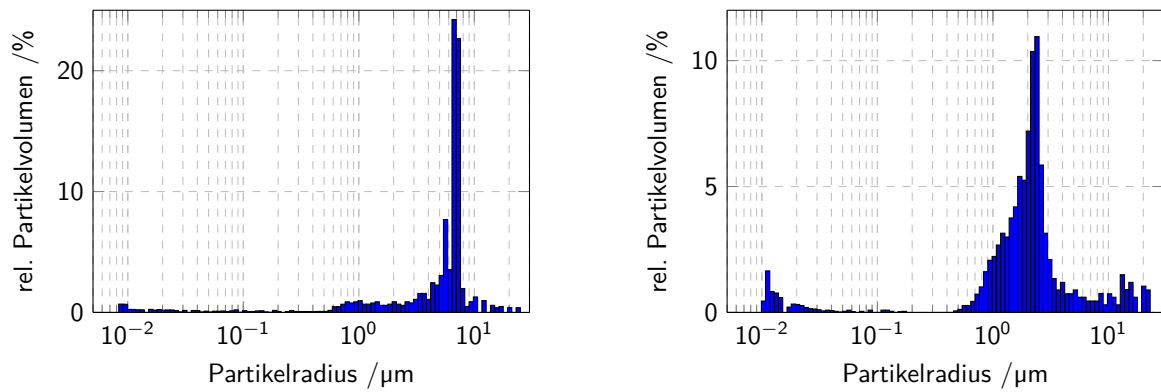


Abbildung 3.4: Verteilung der Partikelradien der Anode (links) sowie der Kathode (rechts).

	Fläche mm ²	Masse g	Porosität %	Dicke µm	Radius µm	p
Anode	42×90	0,4868	29,2	46,6	6,3	1,52
Kathode	42×90	1,0071	20,9	43,0	2,13	1,44
Separator	3×42×90	0,1658	39,5	18,7		1,62

Tabelle 3.3: Probendaten (korrigiert um den Ableiter) und Eigenschaften der porösen Struktur. Die Dicke bezieht sich jeweils auf die Beschichtung je Seite.

3.3.3 Knopfzellenbau

Für die folgenden elektrochemischen Messungen wurden Testzellen in Form von Knopfzellen (Typ CR2025) aufgebaut¹⁰. Dazu wurden der geöffneten Zellen unter Schutzgasatmosphäre Stücke aus Anode und Kathode entnommen und diese einseitig mit NMP entschichtet. Anschließend wurden Proben mit 16 mm Durchmesser ausgestanzt. Aus diesen Stanzlingen sowie Lithium-Folie (Rockwood Lithium, Dicke 300 µm) wurden dann Graphit|Lithium- sowie NMC|Lithium-Knopfzellen gebaut. Verwendet wurden dabei Whatman (GF/C, 260 µm Dicke) mit 17 mm Durchmesser als Separator sowie 90 µl LP71 von BASF als Elektrolyt.

Nach dem Bau der Zellen erfolgte ein Initialisierungsprofil. Dabei wurden mehrere Zyklen mit C/10 sowie ein Pulstests gefahren, um defekte Zellen erkennen zu können. Diese wurden dann direkt aus dem Test entfernt und durch Reservezellen ersetzt. Eine Abbildung des Initialisierungsprofils ist in Abbildung 3.5 zu finden.

Die zwei Knopfzellentypen zeigen sehr unterschiedliche Reproduzierbarkeiten bezüglich der entnehmbaren Kapazität. Die Zellen Lithium|Graphit haben eine deutliche Streuung von 3,9 bis 4,25 mAh, während die aus der Kathode gewonnen Zellen NMC|Lithium sehr eng um 3,4 mAh liegen. Die während der Initialisierung gemessenen Kapazitäten sowie Pulswiderstände sind in den Abbildungen A.1 und A.2 im Anhang dargestellt.

¹⁰Der Zusammenbau der Knopfzellen wurde von Jan-Hendrik Schöbel durchgeführt.

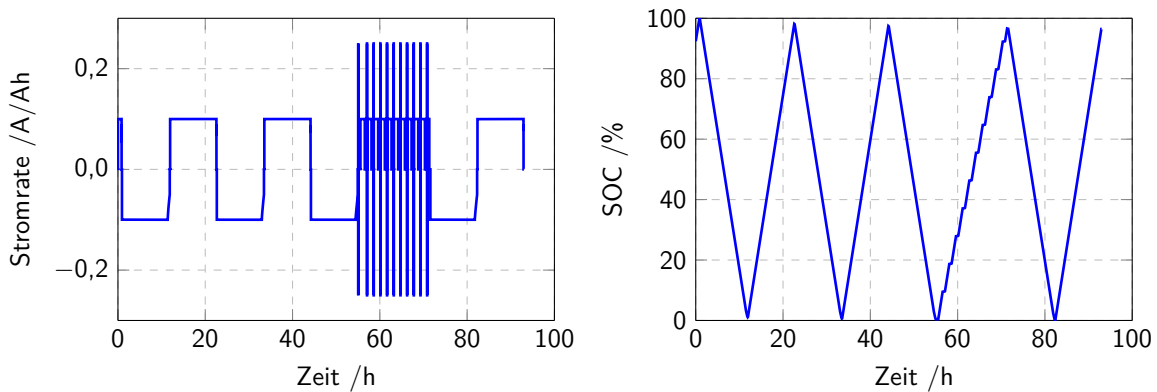


Abbildung 3.5: Verlauf von Strom (links) und SOC (rechts) während der Knopfzellen-Initialisierung.

3.3.4 Ruhespannungskurven

Zur Vermessung der OCV von Graphit und NMC wurden zwei Methoden genutzt. Zunächst wurde jeweils eine langsame Ladung und Entladung durchgeführt, danach erfolgte eine klassische OCV-Messung einzelner Ladezustände¹¹.

Die klassische OCV-Vermessung erfolgte durch Einstellung eines Ladezustands mit einem Strom von $C/10$ in Stufen von jeweils 5 %. Darauf folgte jeweils eine Pause von 5 h für die Relaxation, um anschließend die diesem Ladezustand zuzuordnende Spannung aufzunehmen. Diese Messung wurde sowohl in Lade- als auch in Entladerichtung durchgeführt.

Zusätzlich wurde auch eine Vermessung mittels langsamer Ladung und Entladung durchgeführt, in diesem Fall mit einer Stromstärke von $C/100$. Diese wird im folgenden als quasi-OCV (qOCV) bezeichnet. Diese Messungen können durch das Prinzip bedingt keine wirkliche Ruhespannung liefern, da immer ein (wenn auch sehr kleiner) Strom anliegt. Die Abweichung sollte jedoch von der Stromstärke abhängen und dementsprechend bei kleinen Strömen sehr niedrig sein. Der Vorteil dieser Methode besteht in der erzielten vollständigen Lade- bzw. Entladekurve, während bei der klassischen OCV-Messung jeweils nur einzelne Punkte bestimmt werden.

Ein Vergleich der Ergebnisse beider Messmethoden ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Dabei sind, jeweils für Lade- und Entladerichtung, die einzelnen Messpunkte der OCV und die qOCV-Messung zu sehen. Problematisch an der OCV-Messung ist, neben der Beschränktheit auf einzelne Punkte, das Verhalten am Ende einer Ladung bzw. Entladung. Von Interesse sind hier die Ruhespannungen bei Lithierungen von 0 % bzw. 100 %. Diese sind jedoch nicht zu erreichen, da aus dem Partikelinneren immer wieder Lithium an die Oberfläche bzw. von dieser weg diffundiert, und deshalb nicht der gewünschte Ladezustand vermessen werden kann. Im Rahmen einer qOCV werden diese Ladezustände an der Oberfläche der Partikel hingegen erreicht und direkt aufgenommen, eine spätere Relaxation ist hierbei nicht relevant. Aus diesem Grund werden für die Konstruktion der Ruhespannungskurven die qOCV-Messungen verwendet. qOCV-Messungen wurden

¹¹Die qOCV- und OCV-Messungen wurden von Christiane Rahe durchgeführt.

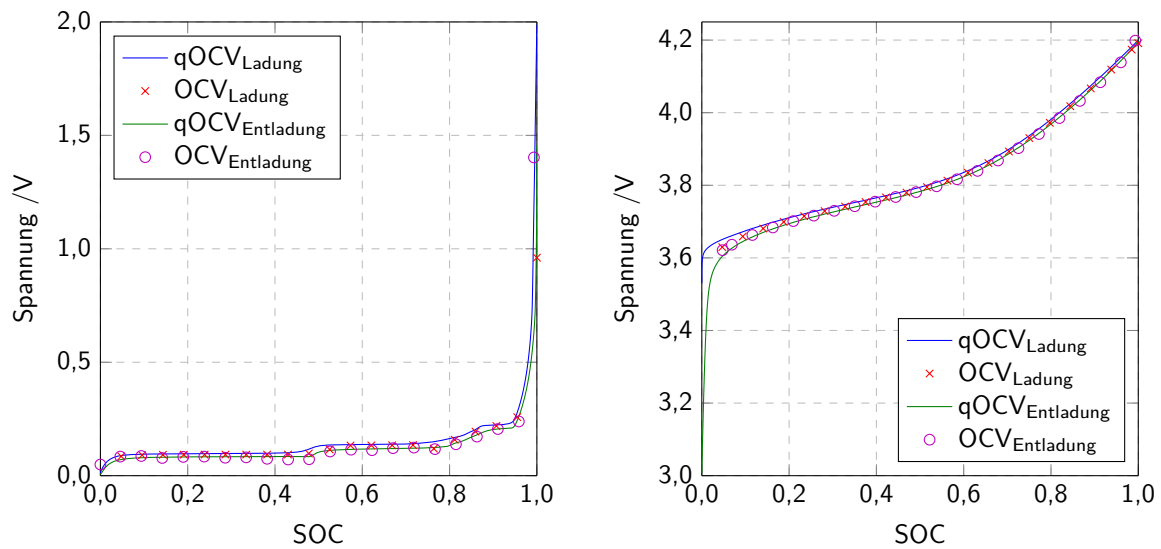


Abbildung 3.6: Vergleich der Ergebnisse klassischer OCV- sowie qOCV-Messungen bei C/100 für Graphit (links) sowie NMC (rechts).

auch schon in [ACN09] als OCV-Verläufe genutzt.

Trotz des niedrigen Stroms während der qOCV-Messung ist eine kleine Spannungsdifferenz zwischen Lade- und Entladekurve vorhanden. Um aus beiden Messreihen eine Ruhespannungskurve zu erzeugen, müssen diese kombiniert werden. Es wird hierbei davon ausgegangen, dass in Laderichtung die hohen Spannungen (niedrige Lithiierungen) und in Entladerichtung die niedrigen Spannungen (hohe Lithiierungen) besonders gut abgebildet werden. Deshalb wird folgendes Verfahren genutzt:

- Die gemessenen Lade- und Entladekurven werden zerteilt. Dies erfolgte hier sowohl für Graphit als auch NMC bei jeweils ca. 60 % Lithiierung.
- Es wird die Spannungsdifferenz zwischen Lade- und Entladerichtung an dieser Stelle bestimmt.
- Der Bereich hoher Spannungen der Ladekurve sowie der Bereich niedriger Spannungen der Entladekurve werden jeweils um die halbe Spannungsdifferenz verschoben, so dass sich die beiden Bereiche berühren.
- Der so entstandene Spannungsverlauf wird als Ruhespannungskurve des jeweiligen Materials verwendet.

Die so entstandenen Spannungsverläufe sind jedoch zunächst nur über den Ladungsumsatz bzw. den Ladezustand zwischen den Spannungsgrenzen aufgetragen. Für die Nutzung im Modell müssen die Spannungen jedoch noch den Materiallithiierungen zugeordnet werden. Für das Graphit stellte dies kein Problem dar, hier konnten die genutzten Spannungsgrenzen von 5 mV und 2 V direkt den Lithiierungen 100 % und 0 % zugeordnet werden. Beim NMC konnte jedoch nur die untere Spannungsgrenze von 3 V einer Lithiierung von 100 % zugeordnet werden. Die obere Spannungsgrenze hingegen war nicht durch die Lithiierung des Materials, sondern vor allem durch die

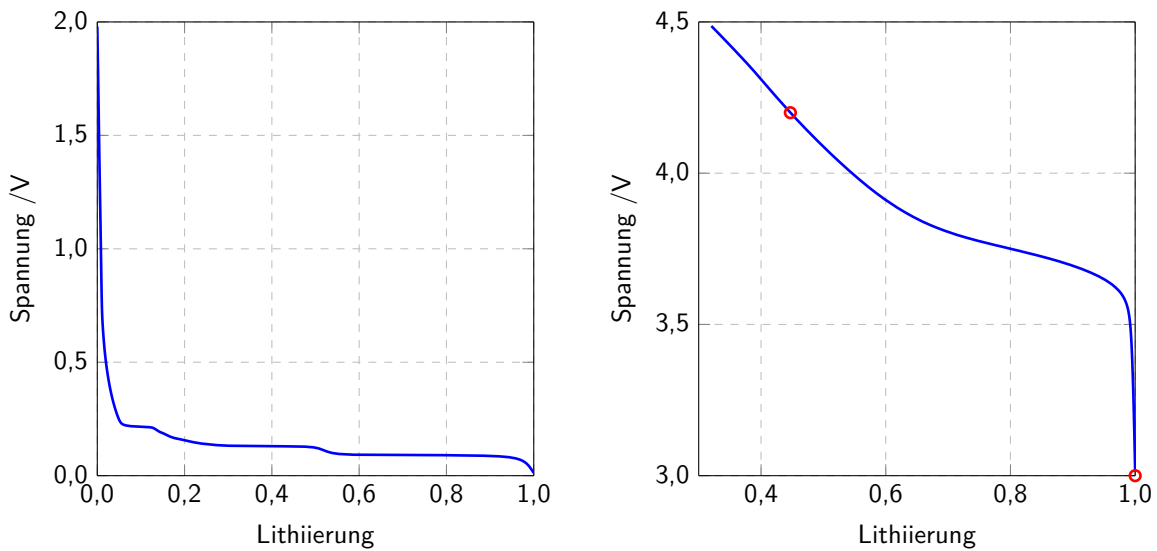


Abbildung 3.7: Verlauf der Ruhespannung über der Lithiierung für Graphit (links) sowie NMC (rechts). Für das NMC sind zusätzlich die beiden Punkte, an denen das Li:NMC-Verhältnis bestimmt wurde, markiert.

Stabilität des Elektrolyten begrenzt. Für die Festlegung der Lithiierung wurden deshalb zwei NMC|Lithium-Knopfzellen mittels mehrstündiger Konstantspannungsphase auf 3 V bzw. 4,2 V gebracht. Anschließend wurden diese geöffnet und das Kathodenmaterial wurde mittels ICP-OES auf das Mengenverhältnis zwischen Lithium und den NMC-Bestandteilen Nickel, Mangan und Cobalt untersucht. Es ergibt sich bei 3 V ein Verhältnis von 1:1 (Li:NMC) sowie von 0,45:1 bei 4,2 V. Anhand dieser zwei Punkte kann die Lithiierung des NMC festgelegt werden. Die so berechneten Ruhespannungskurven für Graphit und NMC sind in Abbildung 3.7 dargestellt.

Zur Implementierung der OCV in das Modell wird eine Reduktion der Datenmenge durchgeführt. Durch die Konstruktion aus kontinuierlichen Lade- und Entladevorgängen sind sehr viele Datenpunkte vorhanden, diese sollen im Modell durch wenige Stützpunkte sowie eine Interpolation dazwischen nachgebildet werden. Bedingung an diese Interpolation ist der Erhalt der Monotonie des Verlaufs. Im einfachsten Fall ist dies durch eine lineare Interpolation zwischen den reduzierten Datenpunkten möglich, dies bildet den Verlauf jedoch nur bei hoher Anzahl an Stützstellen gut ab. Hier wird stattdessen eine kubische Interpolation gewählt, die mit weniger Stützstellen den Verlauf gut nachbilden kann und dennoch monotonieerhaltend ist. Das Verfahren ist in [FC80] beschrieben und in MATLAB als Funktion `pchip` implementiert. Die für die Interpolation genutzten Stützstellen sowie die dann stückweise definierte Funktion für die OCV sind im Anhang in Abschnitt A.3 aufgeführt.

3.3.5 Diffusion

Die Festkörperdiffusion im Aktivmaterial wird mittels galvanostatisch intermittierender Titrationstechnik (GITT) an den Graphit|Lithium- sowie NMC|Lithium-Knopfzellen

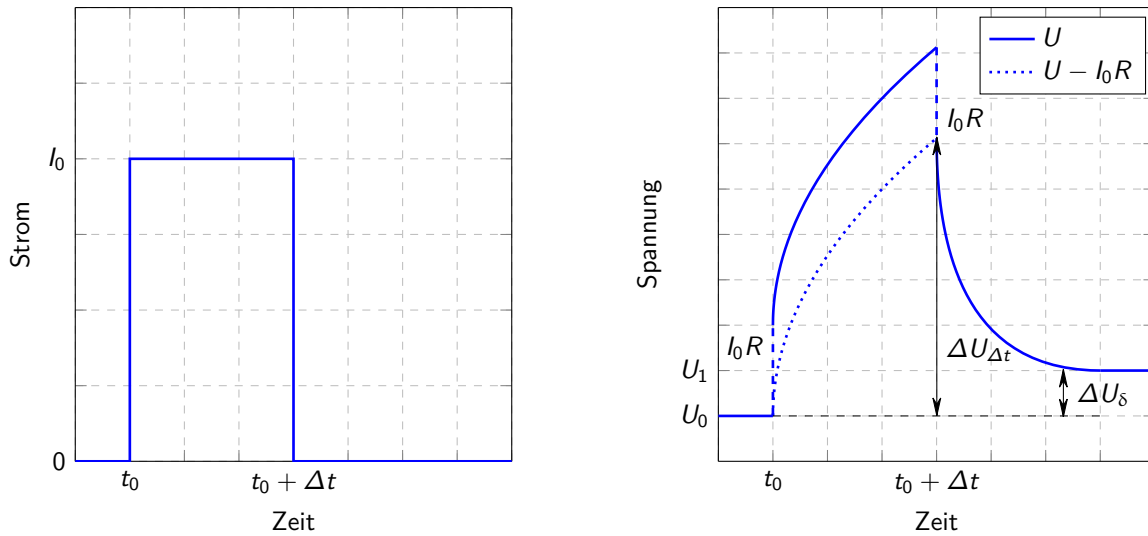


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung einer GITT-Messung, in Anlehnung an [Wep77].

bestimmt¹². Bei einer GITT-Messung wird auf eine Zelle im Ruhezustand ein kurzer Strompuls gegeben und die Zellspannung während des Strompulses und der anschließenden Relaxation aufgenommen. Eine beispielhafte Darstellung einer GITT-Messung ist in Abbildung 3.8 zu finden. Die Spannungserhöhung während des Pulses teilt sich auf in einen ohmschen Anteil $I_0 R$, der als konstant angenommen wird, und einen Anteil, der durch den Aufbau eines Konzentrationsgradienten im Aktivmaterial entsteht.

Unter Vernachlässigung der Reaktionskinetik sowie Annahme einer eindimensionalen Fickschen Diffusion kann der Diffusionskoeffizient, wie im Folgenden beschrieben, aus dem Verlauf der Spannung U über Zeit t und Materiallithierung δ bestimmt werden [Wep77; Hug96]:

$$D_{\text{GITT}} = \frac{4}{\pi} \cdot \left(\frac{V_m}{A \cdot F \cdot z} \right)^2 \cdot \left(\frac{I_0 \cdot \frac{dU}{d\delta}}{\frac{dU}{d\sqrt{t}}} \right)^2 \quad \text{für} \quad \Delta t \ll \frac{x^2}{D} \quad (3.12)$$

Dabei ist V_m das molare Volumen des Elektrodenmaterials, A die aktive Oberfläche, F die Faraday-Konstante und z die Ladungszahl. I_0 ist der Pulsstrom, $\frac{dU}{d\delta}$ die lokale Steigung der OCV-Kurve und $\frac{dU}{d\sqrt{t}}$ die Ableitung der gemessenen Spannung nach der Wurzel der Zeit. Δt ist die Länge des Pulses und x ist die Strecke im Material, in der die Diffusion stattfinden kann. Sofern die Ladungsmenge im Puls gering ist, kann die OCV-Steigung als konstant angenommen werden und die Ableitung durch

$$\frac{dU}{d\delta} = \frac{\Delta U_\delta}{\Delta \delta} \quad \text{mit} \quad \Delta \delta = \frac{I_0 \cdot \Delta t \cdot M}{z \cdot m \cdot F} \quad (3.13)$$

ersetzt werden. Hierbei ist M die molare Masse, m die Masse der Probe und ΔU_δ die

¹²Die GITT-Messungen wurden von Izaro Laresgoiti durchgeführt.

Differenz der OCV vor und nach dem Puls. Üblicherweise wird die weitere Annahme getroffen, dass der Spannungsverlauf im Puls aufgetragen über der Wurzel der Zeit linear ist. Damit ergibt sich die folgende Vereinfachung:

$$\frac{dU}{d\sqrt{t}} = \frac{\Delta U_{\Delta t}}{\sqrt{\Delta t}} \quad (3.14)$$

Zusammen führt dies auf:

$$D_{\text{GITT}} = \frac{4}{\pi \cdot \Delta t} \cdot \left(\frac{m \cdot V_m}{M \cdot A} \right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta U_{\delta}}{\Delta U_{\Delta t}} \right)^2 \quad \text{für} \quad \Delta t \ll \frac{x^2}{D} \quad (3.15)$$

Nach [Hug96] kann der Term $\frac{m \cdot V_m}{M \cdot A}$ durch die Diffusionslänge x ersetzt werden. Im Fall von kugelförmigen Partikeln entspricht dies dann aus Symmetriegründen dem Partikelradius r . Damit ergibt sich die recht kompakte Formulierung:

$$D_{\text{GITT}} = \frac{4 \cdot r^2}{\pi \cdot \Delta t} \cdot \left(\frac{\Delta U_{\delta}}{\Delta U_{\Delta t}} \right)^2 \quad \text{für} \quad \Delta t \ll \frac{r^2}{D} \quad (3.16)$$

Neben dieser Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, welche ursprünglich für planare Elektroden bestimmt waren, existieren mittlerweile auch abweichende Beschreibungen von radialer Diffusion in Partikeln [DAT11; WAR14]. Diese verkomplizieren die Berechnung der Diffusionskoeffizienten und beheben auch nicht die durch die poröse Struktur entstehenden Probleme der GITT.

Da der Fokus dieser Arbeit nicht auf den einzelnen Methoden, sondern auf der vollständigen Parametrierung und anschließenden Anwendung dieses Datensatzes liegt, wird hier auf die vielfach verwendete Variante nach Gleichung (3.16) zurückgegriffen. Die detaillierte Analyse der Anwendbarkeit von GITT auf poröse Strukturen von Lithium-Ionen-Batterien könnte in zukünftigen Arbeiten behandelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden GITT-Messungen in Schritten von jeweils 5 % SOC durchgeführt. Dazu erfolgte zunächst eine vierstündige Pause zur Relaxation, anschließend ein C/20 Strompuls von 150 s Dauer und eine weitere Relaxationsphase von 1 h. Danach erfolgte die Einstellung auf den nächsten Ladezustand. Diese Messungen wurden jeweils in Lade- und Entladerichtung durchgeführt.

Die Auswertung zeigt jedoch, dass die Annahme eines linearen Spannungsverlaufs über der Wurzel der Zeit nicht für alle Messungen über den kompletten Puls gültig ist, wie beispielhaft in Abbildung 3.9 gezeigt. Dementsprechend kann die Vereinfachung aus Gleichung (3.14) hier nicht angewandt werden. Unter der Annahme, dass die Festkörperdiffusion der langsamere Prozess ist, wird stattdessen eine lineare Regression für $\frac{dU}{d\sqrt{t}}$ im Bereich $\sqrt{t}$ von $6\sqrt{s}$ bis $12,2\sqrt{s}$ durchgeführt und die Auswertung erfolgt mit folgender Abwandlung von Gleichung (3.16):

$$D_{\text{GITT}} = \frac{4 \cdot r^2}{\pi \cdot \Delta t^2} \cdot \left(\frac{\Delta U_{\delta}}{\frac{dU}{d\sqrt{t}}} \right)^2 \quad \text{für} \quad \Delta t \ll \frac{r^2}{D} \quad (3.17)$$

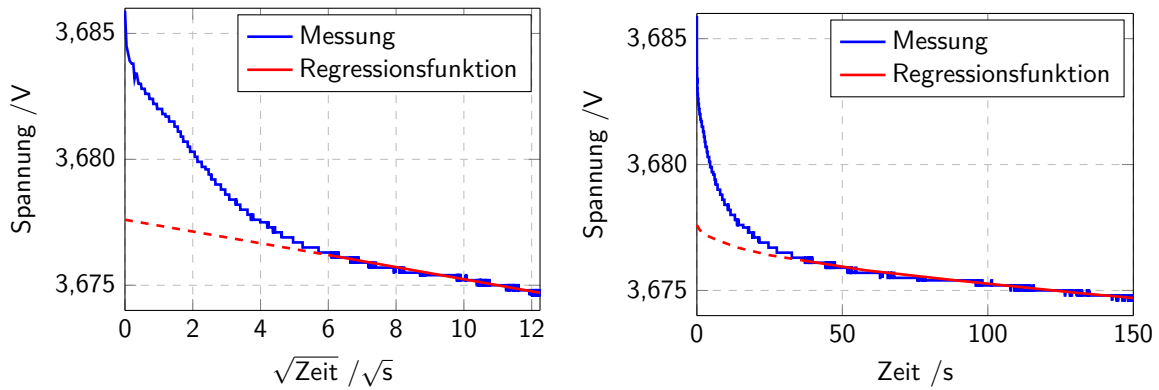


Abbildung 3.9: Spannungsverlauf eines Strompulses (NMC, 14 % SOC) der GITT über der Wurzel der Zeit (links) sowie über der Zeit (rechts). In beiden Grafiken ist zusätzlich die genutzte Regressionsfunktion dargestellt.

Die so ermittelten Diffusionskoeffizienten für Graphit und NMC bei 25 °C sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Beide Materialien zeigen eine deutliche Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D von der Lithiierung δ .

Der Diffusionskoeffizient für NMC zeigt in der halblogarithmischen Darstellung einen klar linearen Verlauf über der Lithiierung. Dabei liegen die Werte, insbesondere für hohe Lithiierungen, bei der Entladung niedriger als bei der Ladung. Für eine einfache in das Modell implementierbare Beschreibung wird hier eine exponentielle (d.h., linear in der halblogarithmischen Darstellung) Ausgleichsfunktion gewählt. Das Ergebnis der Anpassung ist:

$$\log_{10}(D_{\text{NMC}}(\delta)/\text{cm}^2/\text{s}) = -1,682 \cdot \delta - 9,127 \quad (3.18)$$

Einen mit steigender Lithiierung sinkenden Diffusionskoeffizienten beobachtete auch [WZS+12], mit sehr ähnlichen Werten. Von [IM08] wurde eine leichte Abhängigkeit von der Lithiierung festgestellt, mit einem Bereich von $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ etwas schneller als die hier beobachteten Werte. Eine fast konstante Diffusion über die Lithiierung beschrieb [NY+13], diese lag bei $2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ und verlangsamte sich nur bei vollständiger Lithiierung etwas.

Für das Graphit zeigt sich kein so deutlicher Verlauf. Hierbei ist jedoch auch zu beachten, dass im Bereich koexistierender Phasen (siehe Abschnitt 1.4.1) kaum Steigung der OCV vorhanden ist, und Gleichung (3.12) demnach wegen $\frac{dU}{d\delta} \approx 0$ nicht anwendbar ist. Um die Bereiche koexistierender Phasen zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.10 neben dem Verlauf des Diffusionskoeffizienten auch der Verlauf der OCV abgebildet, in der die koexistierenden Phasen als Plateaus sichtbar sind. Die entsprechenden Messwerte für den Diffusionskoeffizienten im Bereich koexistierender Phasen sind daher grau markiert und werden für die Modellbildung nicht verwendet. Da nicht ersichtlich ist, warum die Diffusion im Bereich koexistierender Phasen langsamer verlaufen sollte als in den angrenzenden reinen Phasen, wird für diesen Bereich der Diffusionskoeffizient der reinen Phasen genutzt. Es verbleibt eine für Lithiierungen über 0,3 konstante Diffusion, welche für niedrigere Lithiierungen ansteigt. Dies wird im Modell durch folgende stückweise

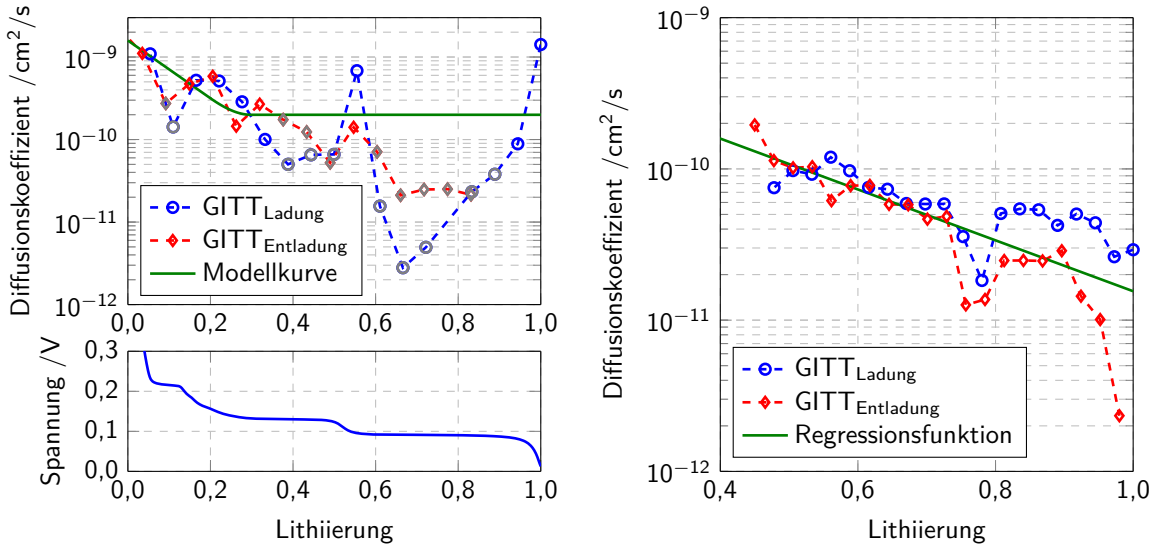


Abbildung 3.10: Verlauf des mittels GITT ermittelten Diffusionskoeffizient bei 25 °C für Graphit (links) sowie NMC (rechts). Neben den Messungen in Lade- und Entladerichtung sind noch die daraus für die Modellimplementierung abgeleiteten Kurven dargestellt. Für das Graphit ist zusätzlich noch ein Ausschnitt der OCV dargestellt, um die Bereiche koexistierender Phasen zu verdeutlichen. Nicht berücksichtigte Datenpunkte im Bereich koexistierender Phasen sind grau dargestellt.

definierte Funktion abgebildet:

$$\log_{10}(D_{\text{Graphit}}(\delta)/\text{cm}^2/\text{s}) = \begin{cases} -3,5 \cdot \delta - 8,8 & \delta < 0,2 \\ 59,375 \cdot \delta^3 - 26,563 \cdot \delta^2 - 8,9125 & 0,2 \leq \delta < 0,3 \\ -9,7 & 0,3 \leq \delta \end{cases} \quad (3.19)$$

Der Verlauf der Messwerte über der Lithiierung des Graphits zeigt eine gute Übereinstimmung mit den GITT-Messungen aus [Eck16, S. 93] sowie den dort zitierten Veröffentlichungen [LA97] und [Pia99], wobei letztere vermutlich aufgrund der geringen Auflösung die Beschleunigung der Diffusion um 55 % sowie 100 % Lithiierung nicht feststellten. Die Messung von [Fun98] ist vom Verlauf her ähnlich zu [Pia99], jedoch insgesamt um drei Größenordnungen schneller. In [Ina09, S. 206] wird für den Diffusionskoeffizienten in Graphit eine Bandbreite von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ angegeben, wobei Werte in der Größenordnung $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ weithin akzeptiert seien. Die große Bandbreite an berichteten Messwerten verdeutlicht die Wichtigkeit der Bestimmung von Materialparametern direkt aus der zu untersuchenden Zelle gegenüber der Nutzung von Literaturdaten.

Um die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, wurden zunächst weitere Messungen mit identischen Bedingungen bei 40 °C und 10 °C durchgeführt. In diesem Temperaturbereich zeigte sich jedoch noch keine starke Änderung des Diffusionskoeffizienten, zudem wird ein Vergleich der Messungen durch die Alte-

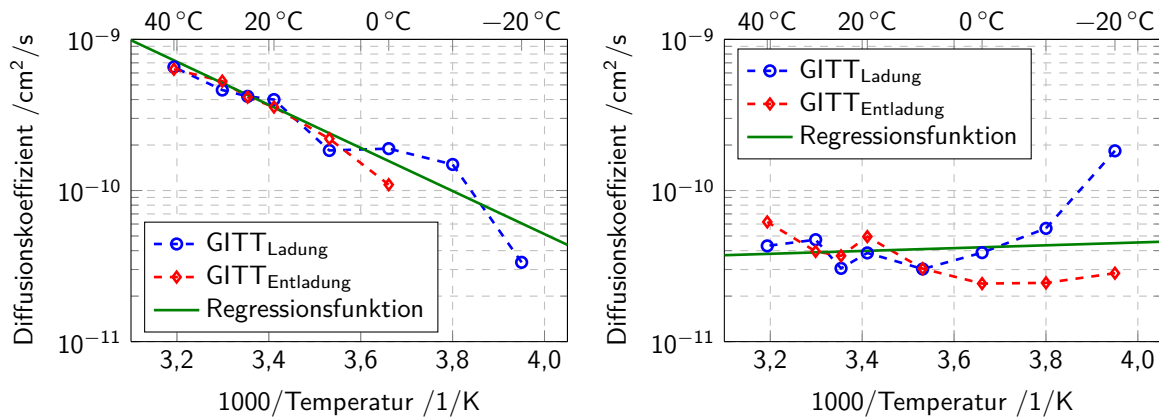


Abbildung 3.11: Temperaturabhängigkeit der Lithium-Diffusion in Graphit (links) sowie NMC (rechts). Ebenfalls eingezeichnet ist die sich ergebende Regressionsgerade zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Die Messung der Knopfzellen erschwert, da die Messungen mit deutlichem zeitlichen Abstand aufgenommen wurden. Deshalb wurden eine weitere Messreihe aufgenommen, bei der jeweils nur ein SOC vermessen wurde. Für die Graphit|Lithium-Knopfzellen wurde dabei eine Spannung von 180 mV gewählt, bei den NMC|Lithium-Zellen von 3,8 V. Dies entspricht einer Lithiierung von ca. 15 % (Graphit) bzw. von 70 % (NMC). Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von -20 °C bis 40 °C durchgeführt, Ergebnisse sind in Abbildung 3.11 dargestellt. Die lineare Regression an den Messwerten in Arrhenius-Darstellung ergibt Aktivierungsenergien von $28,8\text{ kJ/mol}$ für Graphit sowie von $-1,89\text{ kJ/mol}$ für NMC. In der Literatur konnten für die Temperaturabhängigkeit der Lithium-Diffusion in Graphit zwei Quellen gefunden werden: In [KSN+06] führten GITT ähnliche Messungen zu einer Aktivierungsenergie von 35 kJ/mol , während in [TKK+08] theoretische Berechnungen $0,51\text{ eV}$ bzw. $0,49\text{ eV}$ ergaben (entsprechend $49,2\text{ kJ/mol}$ bzw. $47,3\text{ kJ/mol}$). Beide Werte sind höher als die hier gefundene Temperaturabhängigkeit, in Anbetracht der hohen Spreizung zwischen beiden und den generell stark unterschiedlichen Werten für Diffusionskoeffizienten ist diese Abweichung jedoch nicht besonders hoch. Die in dieser Arbeit bestimmte Aktivierungsenergie für NMC ist negativ, dies entspricht einer Beschleunigung der Diffusion bei niedrigeren Temperaturen und widerspricht damit allen Erwartungen. Für NMC wurde in der Literatur nur [CWL+16] gefunden, dort ergaben ab-initio-Berechnungen eine Aktivierungsenergie von 514 meV für 111 NMC bei 67 % Lithiierung. Dies entspricht $49,6\text{ kJ/mol}$ und erscheint damit deutlich realistischer. Auf die Temperaturabhängigkeit im NMC wird im folgenden Kapitel in Zusammenhang mit der Validierung weiter eingegangen.

3.3.6 Austauschstromdichte

Die Ermittlung der Austauschstromdichte erfolgt über EIS-Messungen¹³. Da das Fitting von Graphit|Lithium- und NMC|Lithium-Knopfzellen durch die mangelnde Stabilität

¹³Die EIS-Messungen an Halbzellen sowie die EIS-Fittings wurden von Christiane Rahe durchgeführt.

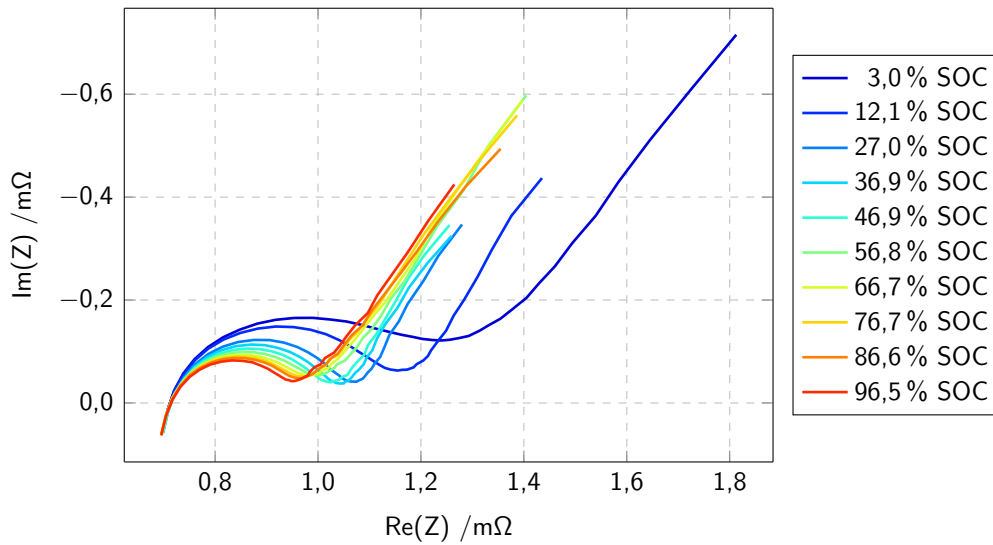


Abbildung 3.12: Nyquist-Darstellung einiger EIS-Messungen an einer Vollzelle bei 25 °C und Anregungsfrequenzen von 800 Hz bis 19 mHz.

und Reproduzierbarkeit der Knopfzellen sowie der starken Überlagerung durch die Lithium-Metall-Elektrode keine verwertbaren Ergebnisse erbrachten, wurden die Vollzellen analysiert. Die Spektren einiger EIS-Messungen an Vollzellen bei unterschiedlichen Ladezuständen und 25 °C sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

Zur Bestimmung der Ladungstransferwiderstände beider Elektroden wurde das in Abbildung 3.13 dargestellte Ersatzschaltbild genutzt, wobei die Elektroden durch die beiden Randles-Circuits in der Mitte abgebildet werden. Bei der Anpassung der Ersatzschaltung an die Messwerte gibt es viele freie Parameter. Für sinnvolle Startwerte wurde daher auf die Methode der DRT zurückgegriffen, welche eine feinere Trennung einzelner Prozesse ermöglicht. Eine umfassende Beschreibung der Parametergewinnung aus Impedanzspektren ist in [Wit17] zu finden.

Zur Zuordnung der Ladungstransferprozesse der Vollzelle zu den beiden Elektroden wurden die anfangs erwähnten Halbzellen genutzt. Auch in diesen ließen sich über die DRT zwei Prozesse finden, das jeweilige Aktivmaterial sowie das Lithium-Metall. Über einen Vergleich der Zeitkonstanten zwischen den Halbzellen und der Vollzelle war die Zuordnung von Anode und Kathode zu den Prozessen der Vollzelle möglich.

Zur Berechnung der Austauschstromdichte i_0 aus dem ermittelten Ladungstransferwiderstand R_{ct} wird die Butler-Volmer-Gleichung (1.18) genutzt. Für geringe Überspannungen, welche bei EIS-Messungen generell angenommen werden können, lässt sich die

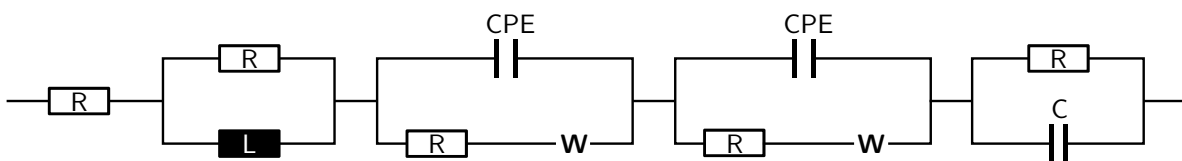


Abbildung 3.13: Ersatzschaltbild zur Anpassung an die EIS-Messungen der Vollzelle.

Gleichung annähern zu:

$$I = i_0 \cdot A \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \Delta U \quad (3.20)$$

Unter Nutzung von $R_{ct} = \frac{\Delta U}{I}$ kann dann der Zusammenhang zwischen Austauschstromdichte und Ladungstransferwiderstand R_{ct} hergestellt werden:

$$i_0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot A \cdot R_{ct}} \quad (3.21)$$

Die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Lithium-Konzentration im Elektrolyten sowie Aktivmaterial wird über Gleichung (2.25) definiert:

$$i_0 = F \cdot k \cdot \sqrt{c_e \cdot c_s \cdot (c_{s, \max} - c_s)} \quad (3.22)$$

Zur Anwendung von Gleichung (3.21) muss jedoch, neben dem Ladungstransferwiderstand, auch noch die aktive Oberfläche, also die Kontaktfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt, bekannt sein. Deren Bestimmung wird erst im Abschnitt 3.4.2 behandelt, hier wird jedoch schon auf die Ergebnisse (Anode $19,43 \text{ m}^2$, Kathode $61,61 \text{ m}^2$) zurückgegriffen. Die sich ergebenden Austauschstromdichten für Graphit und NMC bei 25°C sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Entsprechend Gleichung (3.22) wurde eine Ausgleichskurve an die Messpunkte angepasst, diese ist ebenfalls in der Abbildung dargestellt. Es zeigt sich nur eine teilweise Übereinstimmung der Messpunkte mit der Ausgleichskurve. In zukünftigen Arbeiten könnten hier auch von der zugrundeliegenden Theorie abweichende Abhängigkeiten getestet werden. Die Ausgleichskurve ergibt für das untersuchte Graphit für 50 % Lithiierung eine Austauschstromdichte von $7,43 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ sowie für das NMC von $5,03 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, beides jeweils bei der Referenzelektrolytkonzentration von 1 mol/l . Für die Austauschstromdichte von Graphit wurde von [Eck16] auf die Notwendigkeit der Parametrierung vorliegender Materialien gegenüber Literaturdaten

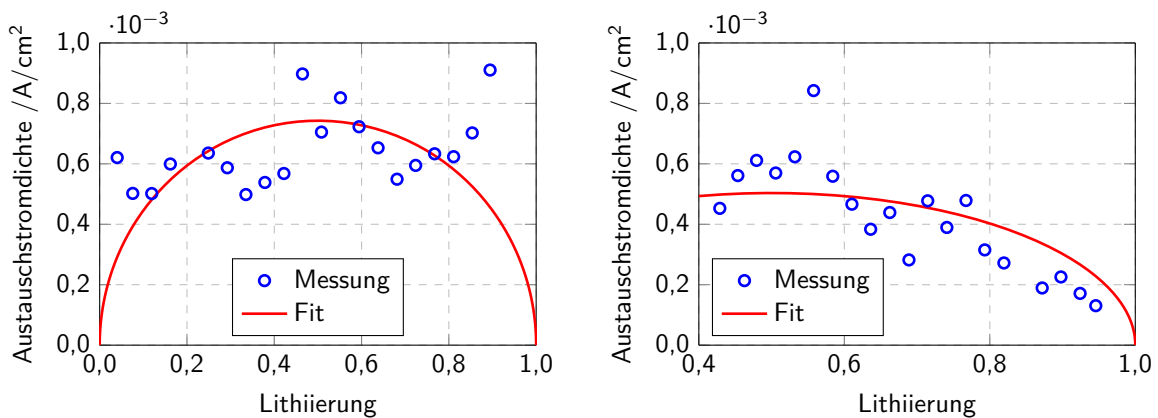


Abbildung 3.14: Verlauf der Austauschstromdichte bei 25°C über der Lithiierung für Graphit (links) sowie NMC (rechts). Dazu eingezeichnet ist eine Ausgleichsfunktion der Form $i_0 \propto \sqrt{\delta \cdot (\delta_{\max} - \delta)}$.

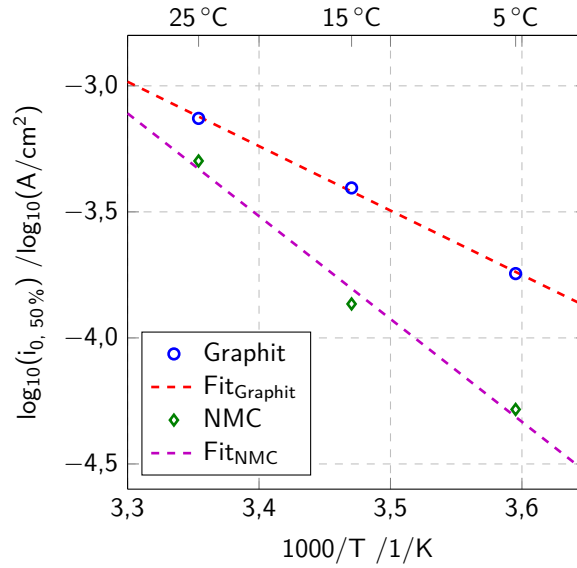


Abbildung 3.15: Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte für Graphit (links) sowie NMC (rechts) mitsamt einer Regressionsfunktion.

hingewiesen, da [SR11] eine starke Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Elektrolytzusammensetzung zeigen konnten. Für die Simulation der Vollzelle wurde in [Eck16] eine Austauschstromdichte für Graphit von $5,39 \cdot 10^{-4} \text{ A/m}^2$ gewählt, [End14] bestimmte für zwei Graphite $2,76 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ sowie $5,19 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ und [Tip16] nutzte einen deutlich niedrigeren Wert von $6,25 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Für NMC gibt [Tip16] eine Austauschstromdichte von $8,19 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ an.

Die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichten ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Dazu werden die Messungen bei 5 °C, 15 °C und 25 °C ausgewertet und jeweils der mittels Ausgleichsfunktion bei 50 % Lithiierung ermittelte Wert in eine Arrhenius-Darstellung eingezeichnet. Anschließend erfolgt eine Regression zur Ermittlung der Aktivierungsenergie, welche für das Graphit 48,9 kJ/mol ergibt und für NMC 78,1 kJ/mol. Für die Aktivierungsenergien gibt es auch wieder eine deutliche Bandbreite an Literaturwerten. Für Graphit berichtet [SR11] Werte von 45 kJ/mol bis 60 kJ/mol, abhängig vom Elektrolyten, [Tip16] hingegen rechnete mit 76,8 kJ/mol. Ebenso für NMC, wo [XCG+13] Werte von 27,4 kJ/mol bis 36,0 kJ/mol in Abhängigkeit des verwendeten Binders erhielt, während [Tip16] 57,5 kJ/mol maß.

Neben der Austauschstromdichte kann aus dem an die EIS-Messung angepassten Ersatzschaltbild auch die Doppelschichtkapazität C_{dl} bestimmt werden. Dazu werden wieder der Ladungstransferwiderstand R_{ct} sowie die Zeitkonstante τ_{ct} dieser Reaktion verwendet, welche sich aus der DRT-Analyse ergab:

$$C_{dl} = \frac{\tau_{ct}}{R_{ct}} \quad (3.23)$$

Es ergibt sich dabei aus der Messung bei 25 °C für die negative Elektrode ein Kapazitäts-

belag von $1,47 \text{ F/m}^2$ sowie für die positive Elektrode von $0,198 \text{ F/m}^2$. In [Tip16] wird für Graphit ein Kapazitätsbelag von $0,56 \text{ F/m}^2$ angegeben und für NMC von $41,82 \text{ F/m}^2$. Da die Berechnung über den Ladungstransferwiderstand erfolgt und dieser in [Tip16] sich auch schon deutlich unterschied, sind diese Abweichungen nicht verwunderlich.

Es ist, wie bei allen flächenbezogenen Größen, zu bedenken, dass die Bestimmung der realen Kontaktfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt kaum möglich ist. Stattdessen werden, sowohl im Modell als auch in der Parametrierung, Annahmen getroffen, wie z.B. hier die von glatten, kugelförmigen Partikeln. Wichtig ist vor allem, dass für Modell und Parametrierung identische Annahmen getroffen werden, so dass die flächenbezogenen Größen in der Simulation wieder entsprechend zurückskaliert werden. Gäbe es in der Realität z.B. statt glatter Oberflächen nur Oberflächen hoher Rauigkeit und damit einer vielfach größeren Kontaktfläche, so änderten sich zwar die jetzt in diesem Parametrierungskapitel stehenden Werte, mit der entsprechenden Implementierung im Modell ergäben sich jedoch später dort wieder genau die gleichen absoluten Werte.

3.4 Vollzellenbetrachtung

Nachdem bislang die einzelnen Materialien der Zelle untersucht wurden, werden nun die Eigenschaften der kompletten Zelle betrachtet.

3.4.1 Abmessungen und Gewichte

Das Gesamtgewicht der Zelle vor der Öffnung betrug $758,4 \text{ g}$. Nach der Öffnung der Zelle zeigten sich im Inneren zwei parallelgeschaltete Wickel, welche mit $298,7 \text{ g}$ bzw. $298,8 \text{ g}$ fast gleich schwer waren. Nach dem Abrollen eines Wickels ergab sich für die Kathode ein Gewicht von $136,0 \text{ g}$, für die Anode von $115,0 \text{ g}$ sowie für den Separator von $25,7 \text{ g}$. Da während des Abrollens bereits ein Großteil des Elektrolyts verdampfte, konnte die Elektrolytmenge auf mindestens $22,0 \text{ g}$ pro Wickel abgeschätzt werden.

Die beschichtete Fläche betrug auf der Anode $391,5 \text{ cm} \times 12,4 \text{ cm}$ sowie auf der Kathode $375,0 \text{ cm} \times 11,85 \text{ cm}$. Diese Angaben beziehen sich jeweils auf einen Wickel und eine Seite der doppelseitigen Beschichtung.

3.4.2 Balancing

Das Balancing der Vollzelle, also die Kapazität von Anode und Kathode sowie deren Verhältnis, wird über eine Anpassung der Einzelmateriale-OCV an eine qOCV der Vollzelle ermittelt. Als qOCV wurde hierbei eine Ladung und Entladung mit C/50 durchgeführt, die OCV der Materialien ist bereits aus den vorhergehenden Analysen bekannt (siehe Abschnitt 3.3.4).

Da in der Vollzelle keine Referenzelektrode vorhanden war, konnte nur die Gesamtspannung der Zelle gemessen werden, nicht jedoch die Einzelspannungen von positiver und negativer Elektrode. Die Anpassung muss daher so erfolgen, dass die Differenz beider OCV-Kurven genau die gemessene Vollzellspannung ergibt. Änderbare Parameter

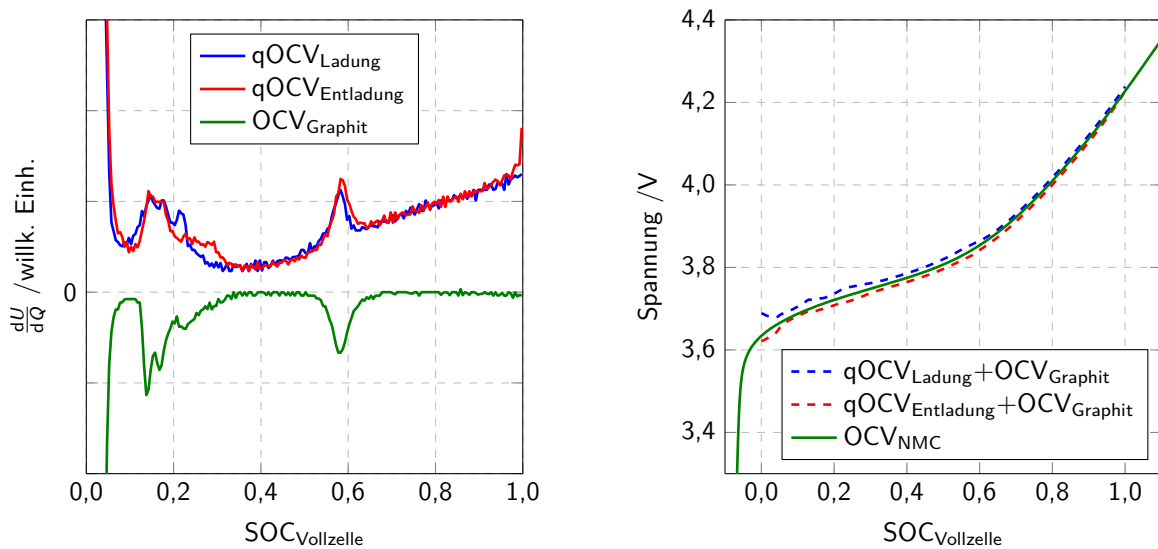


Abbildung 3.16: Bestimmung des Vollzellen-Balancings über die Anpassung der Graphit-OCV (links) sowie der NMC-OCV (rechts) an eine Vollzellen-qOCV.

sind dabei die Kapazität der einzelnen Elektroden sowie der durch irreversiblen Lithiumverlust entstehende Versatz zwischen den beiden Elektroden. Die Anpassung erfolgt dabei in zwei Schritten.

Im ersten Schritt wird die negative Elektrode angepasst, da der Spannungsverlauf des Graphits charakteristische Punkte aufweist. Hierzu sei noch einmal auf die OCV-Kurve in Abbildung 3.7 (links) verwiesen, wo die Plateaus der koexistierenden Phasen sowie die Übergänge im Bereich der reinen Phasen deutlich zu erkennen sind. Noch deutlicher sind diese Übergänge in der Spannungsänderung, also der Ableitung $\frac{dU}{dQ}$ der Spannung U nach dem Ladungsdurchsatz Q zu sehen. Diese ist in Abbildung 3.16 (links) dargestellt, zusammen mit den Ableitungen der qOCV-Messungen an der Vollzelle. Mittels Streckung und Verschiebung der Graphit-OCV kann in dieser Darstellung schnell eine Anpassung der negativen Elektrode erreicht werden (in der Grafik ist bereits der angepasste Zustand abgebildet).

Im zweiten Schritt erfolgt dann die Anpassung der positiven Elektrode. Hierzu werden die qOCV-Messung der Vollzelle sowie der gerade bestimmte Potentialverlauf der negativen Elektrode genutzt. Die Addition dieser beiden Größen muss dem Verlauf der NMC-OCV entsprechen. Auch hier erfolgt eine Anpassung über Streckung und Verschiebung. Das Ergebnis dieser Anpassung ist in Abbildung 3.16 (rechts) dargestellt, die NMC-OCV liegt mittig zwischen den beiden um das Graphitpotential verschobenen qOCV-Messungen der Vollzelle.

Das vollständige Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 3.17 zu finden. Dargestellt ist dort neben den qOCV-Messungen an der Vollzelle die berechnete Vollzell-OCV sowie die Graphit- und NMC-OCV, jeweils mit eigener Lithiierungsskala. Das Graphit wird dabei in einem Bereich von 1,4 % bis 88,4 % genutzt, das NMC von 96,15 % bis 43,52 %. Bei der Differenz zur vollständigen Lithiierung des NMC handelt es sich um das bei der Formierung irreversibel durch SEI an der negativen Anode gebundene Lithium. Der

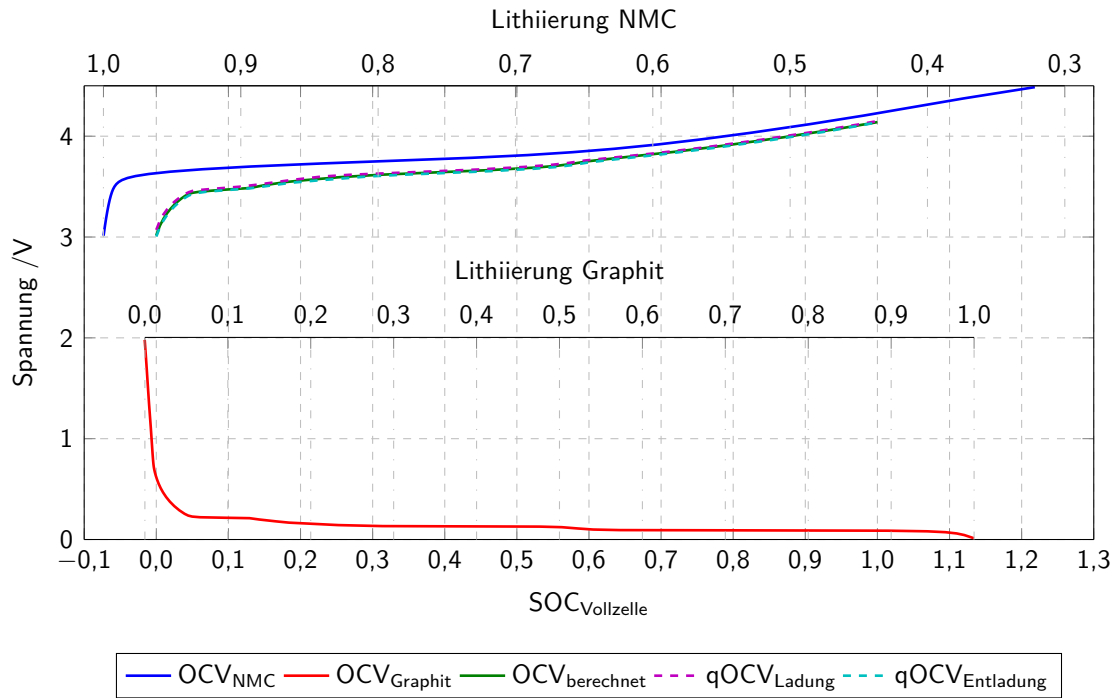


Abbildung 3.17: Graphit- und NMC-OCV über dem Ladezustand der Vollzelle sowie jeweils mit eigener Lithiierungsskala. Zusätzlich eingezeichnet sind die sich daraus ergebende OCV der Vollzelle sowie die Messwerte der qOCV in Lade- und Entladerichtung.

Wert von ca. 4 % ist in guter Übereinstimmung mit dem Messergebnissen der ICP-OES (siehe Abschnitt 3.3.1).

Aus der Bestimmung des Balancings lassen sich, neben der Ausnutzung von positiver und negativer Elektrode, auch noch deren absolute Kapazitäten berechnen. Die während der qOCV-Entladung ermittelte Kapazität beträgt 29,86 Ah. Bei einer Ausnutzung des Graphits an der negativen Elektrode von 87 % ergibt dies eine Elektrodenkapazität von 34,32 Ah. Entsprechend ergibt sich für das NMC der positiven Elektrode eine Kapazität von 56,74 Ah bei vollständiger Delithiierung.

Aktivmaterialanteil

Die Berechnung des Aktivmaterialanteils der Elektrodenstruktur erfolgt über den Vergleich zwischen gemessener und theoretischer Kapazität. Die theoretische Kapazität C_{theo} wird dabei über

$$C_{theo} = \frac{\rho \cdot V \cdot F}{M} \quad (3.24)$$

berechnet, wobei ρ die Materialdichte ist, V das Elektrodenvolumen, F die Faraday-Konstante und M die molare Masse des Aktivmaterials. Die Division ρ/M ergibt dabei die maximale Lithiumkonzentration $c_{s,max}$ im Aktivmaterial, die ebenfalls wichtig ist für

	ρ g/cm ³	V cm ³	M g/mol	$c_{s, \max}$ mol/l	C_{theo} Ah	C_{mess} Ah	ϵ_s %	A m ²
Anode	2,26	82,83	72,0	31,39	69,68	34,32	49,25	19,43
Kathode	4,67	76,43	96,5	48,39	99,13	56,74	57,24	61,61

Tabelle 3.4: Volumenanteile ϵ_s der genutzten Aktivmaterialien am Gesamtvolumen sowie die Oberflächen A , jeweils für Anode und Kathode. Dazu noch die zur Berechnung genutzten Werte. Die Dichten sind [Pie93, S. 51] und [VC16] entnommen.

die spätere Simulation. Die theoretische Kapazität bezieht sich somit auf einen massiven Block des Aktivmaterials, ohne Einrechnung der Porosität.

Zur Berechnung des Elektrodenvolumens wurden angenommen, dass auf der negativen Elektrode auch jeweils nur die Bereiche aktiv sind, die eine direkt gegenüberliegende positive Elektrode haben. Dementsprechend beträgt die aktive Fläche für beide Elektroden auf Grund der doppelseitigen Beschichtung und der zwei Wickel jeweils $4 \times 375,0 \times 11,85 \text{ cm}^2 = 1,7775 \text{ m}^2$, allerdings mit den jeweils für Anode und Kathode ermittelten Dicken aus Tabelle 3.3. Die gemessene Elektrodenkapazität ist der Berechnung des Vollzell-Balancings entnommen.

Zur Berechnung des Aktivmaterialanteils ϵ_s am Gesamtvolumen der Elektrode wird das Verhältnis zwischen der gemessenen Kapazität C_{mess} und der theoretischen Kapazität C_{theo} gebildet:

$$\epsilon_s = \frac{C_{\text{mess}}}{C_{\text{theo}}} \quad (3.25)$$

Dabei ergibt sich für die negative Elektrode ein Aktivmaterialanteil von 49,25 % sowie für die positive Elektrode von 56,74 %. Dieser Anteil entspricht dann einem perfekten und komplett nutzbarem Material. Zusammen mit der Porosität von 29,2 % für die negative und 20,9 % für die positive Elektrode ergibt sich ein Anteil von ca. 20 % inaktivem Material in jeder Elektrode. In der Realität ist der Aktivmaterialanteil jedoch vermutlich höher anzusetzen, dieser ist dann aber nicht komplett nutzbar.

Die Berechnung der Oberfläche S erfolgt über die Annahme von n ideal kugelförmigen Partikeln mit dem zuvor bestimmten mittleren Radius r aus Tabelle 3.3:

$$A = n \cdot A_{\text{Kugel}} = \frac{V \cdot \epsilon_s}{V_{\text{Kugel}}} \cdot A_{\text{Kugel}} = \frac{3 \cdot V \cdot \epsilon_s}{r} \quad (3.26)$$

Für die negative Elektrode berechnet sich damit eine Oberfläche von 19,43 m² sowie für die positive Elektrode eine Oberfläche von 61,61 m².

Die benötigten Daten und die sich ergebenden Volumenanteile des genutzten Aktivmaterials am Gesamtvolumen sowie die Oberflächen können Tabelle 3.4 entnommen werden.

3.4.3 Thermische Vermessung

Die untersuchte Zelle weist eine deutliche Eigenerwärmung im Betrieb auf. So wurde bei einer vollständigen Entladung mit 5C in einer Temperatorkammer (BINDER MK 240) bei 25 °C eine Erhöhung der Oberflächentemperatur auf 38,5 °C beobachtet. Da die Geschwindigkeit vieler in der Batterie ablaufender Prozesse, wie z.B. der Diffusion, stark temperaturabhängig ist, muss die Eigenerwärmung der Zelle mit abgebildet werden. Neben der erzeugten Wärme (siehe Abschnitt 2.6) müssen dazu auch die Wärmekapazität sowie die Wärmeabgabe an die Umgebung bekannt sein. Die Wärmeabgabe ist stark von der Umgebung der Zelle abhängig und wird deshalb direkt in der Temperatorkammer, in der auch sämtliche Verifikationsmessungen stattgefunden haben, bestimmt. Für eine gleichmäßige Temperierung ist in der Kammer ein starker Lüfter verbaut, die so ermittelten Werte können deshalb nicht direkt auf andere Umgebungsbedingungen übertragen werden. Die Wärmekapazität wird durch Anpassungen von thermischen Berechnungen an vorhandene Messungen bestimmt.

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit muss die Temperatur im Inneren der Batterie sowie außerhalb bekannt sein. Da die Batterie jedoch, als normale kommerzielle Zelle, keinen Temperatursensor im Inneren enthält, muss die Temperatur indirekt bestimmt werden. Genutzt wird hierbei die Temperaturabhängigkeit der Batteriereaktion selbst. Diese wird z.B. anhand der Temperaturabhängigkeit der EIS-Messungen in Abbildung 3.18 deutlich. Schmidt et al. [SAL+13] zeigen, dass über EIS-Messungen auch bei inhomogenen Temperaturverteilungen sehr gut die mittlere Zelltemperatur bestimmt werden kann. In [LSE+16] werden thermische Simulationen einer Batterie ähnlich der hier untersuchten Zelle gezeigt. Dabei stellt sich bei einer maximalen Temperaturerhöhung gegenüber der Umgebung von knapp 10 °C nur eine Temperaturdifferenz von 3,6 °C im

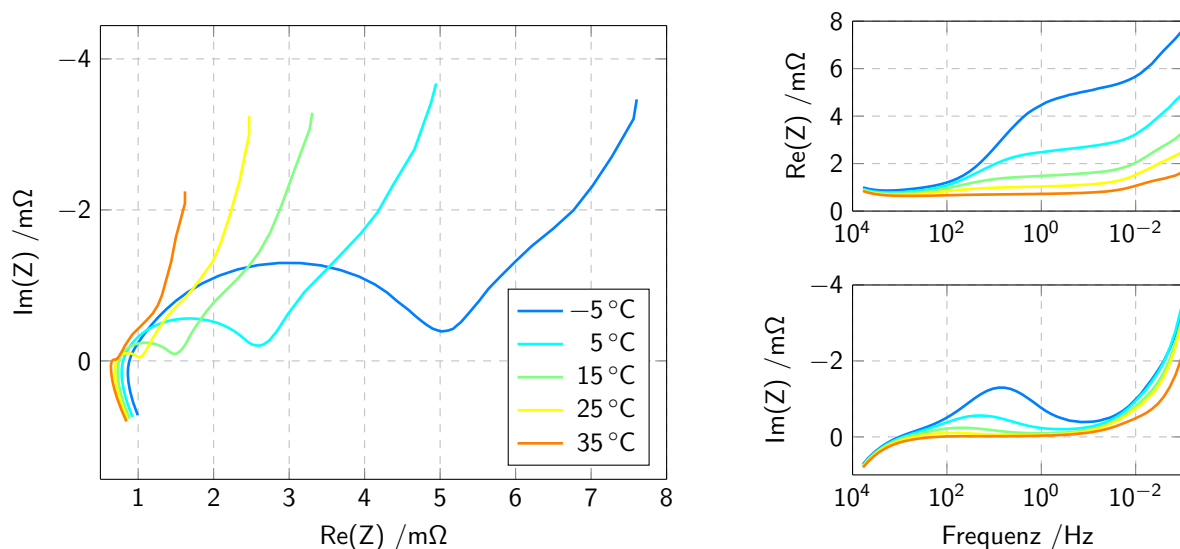


Abbildung 3.18: Nyquist-Darstellung (links) sowie Real- und Imaginärteil über der Frequenz (rechts) der EIS-Messungen an der Vollzelle bei ca. 50 % SOC und verschiedenen Temperaturen.

Wickel ein, große Teile des Wickels haben also eine sehr homogene Temperatur.

Da am für die Verifikation genutzten Testkreis kein Impedanzspektroskop verfügbar war, wurden stattdessen Pulswiderstände genutzt. In Abwägung zwischen einer hohen Widerstandsänderung über der Temperatur und einer kurzen Messdauer wurde eine Pulslänge von 1 s gewählt. Die Pulsstromstärke betrug 1 C, wobei jeweils ein positiver und ein negativer Puls mit 1,5 s Pause dazwischen genutzt wurden, um den SOC nicht zu ändern. Alle Messungen wurden bei einem SOC von 50 % vorgenommen.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurde die Zelle in der Temperatorkammer auf -5°C bis 50°C temperiert, jeweils in Schritten von 5°C . Für eine komplette Homogenisierung der Batterietemperatur wurde jede Temperatur mindestens 2 h gehalten. Während der gesamten Temperierung wurde jede Minute eine Widerstandsbestimmung vorgenommen. Der Verlauf der Messung ist links in Abbildung 3.19 dargestellt. Die Widerstände R_{1s} wurden dabei jeweils über

$$R_{1s} = \frac{U_{\text{Puls, Ende}} - U_{\text{Puls, Start}}}{I_{\text{Puls}}} \quad (3.27)$$

berechnet, wobei in der Grafik eine Mittelung über Lade- und Entladepuls sowie ein gleitender Mittelwert über jeweils 5 Datenpunkt vorgenommen wurde. Rechts in Abbildung 3.19 ist die aus der Messung abgeleitete Beziehung zwischen Batterietemperatur und Innenwiderstand als Arrheniusplot dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass die Temperaturabhängigkeit nicht rein der Arrhenius-Gleichung entspricht, sondern zusätzlich ein temperaturunabhängiger Widerstand vorhanden ist. Hierbei handelt es sich vermutlich um den ohmschen Widerstand von Kontaktierung und Ableitern. Der Gesamtwiderstand

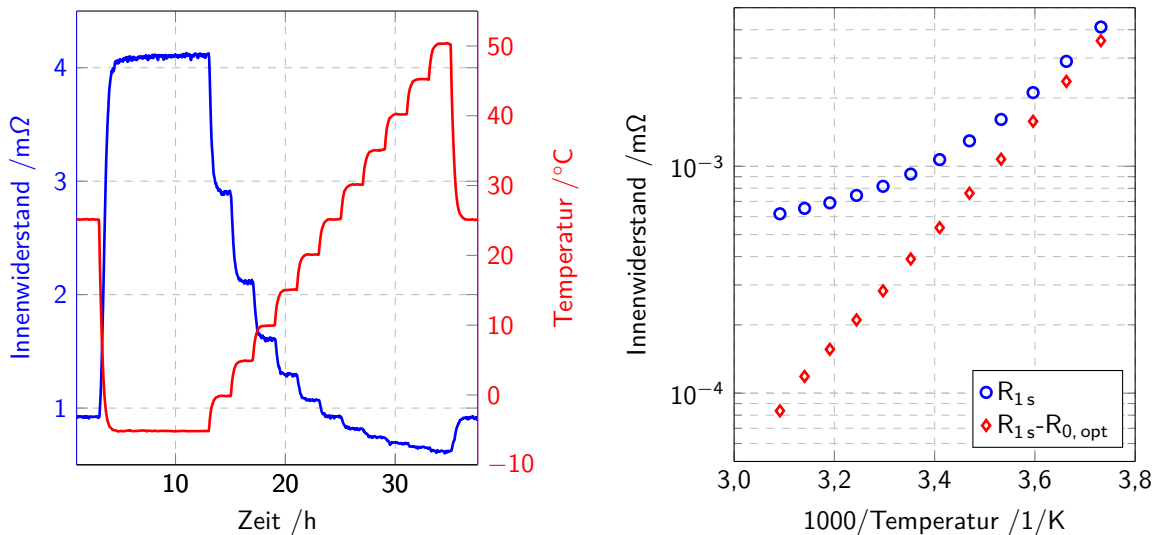


Abbildung 3.19: Widerstand und Zellgehäusetemperatur über der Testdauer (links). Daraus abgeleiteter Arrheniusplot des gesamten sowie des um einen temperaturunabhängigen Anteils von $R_{0, \text{opt}} = 0,534 \text{ m}\Omega$ verringerten Innenwiderstands (rechts).

R_{1s} lässt sich über

$$R_{1s} = R_T \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) + R_0 \quad (3.28)$$

beschreiben, wobei R_T ein temperaturabhängiger Widerstandsanteil, E_A die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur und R_0 der temperaturunabhängigen Ableiter- und Kontaktwiderstand ist. Als Optimum ergibt sich für R_0 ein Wert von $0,534 \text{ m}\Omega$. Der nach Abzug von R_0 verbleibende temperaturabhängige Pulswiderstand ist ebenfalls rechts in Abbildung 3.19 dargestellt, es ergibt sich eine sehr gute Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius. In der Literatur wird der Kontaktwiderstand zwischen Elektrode und Ableiter mit $0,105 \text{ m}\Omega \text{ m}^2$ bis $0,755 \text{ m}\Omega \text{ m}^2$ [End14, S. 143] bzw. $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}\Omega \text{ m}^2$ (Graphit) und $2,79 \text{ m}\Omega \text{ m}^2$ bis $4,30 \text{ m}\Omega \text{ m}^2$ (Kathoden) [EWI13] angegeben. Bezogen auf die hier vorliegende Elektrodenfläche von jeweils $1,7775 \text{ m}^2$ ergäben sich damit Widerstände von $2,87 \cdot 10^{-3} \text{ m}\Omega$ bis $2,42 \text{ m}\Omega$ pro Elektrode, womit der hier ermittelte Wert von $0,534 \text{ m}\Omega$ für beide Elektroden und der Widerstand der Ableiter realistisch ist.

Um Wärme in die Batterie einzubringen, wurde diese mittels abwechselnd positiven und negativen Strompulsen von jeweils 1 s Dauer geheizt. Nach jeweils 110 s Heizen wurde das Heizen 10 s unterbrochen für den Puls zur Temperaturmessung. Es wurden bei Umgebungstemperaturen von 25°C , 10°C und 0°C Pulse mit Stromstärken von 50 A, 100 A und 150 A (150 A nicht bei 0°C) zum Heizen genutzt. Die durch die Pulse eingebrachte Leistung sowie die gemessenen Gehäuse- und aus den Widerständen berechneten Wickeltemperaturen sind in Abbildung 3.20 dargestellt sowie in Tabelle 3.5 aufgeführt.

Wird die jeweils erzeugte Leistung, die für den stationären Fall gleich der abgeführten Leistung ist, über den Temperaturdifferenzen von Umgebung, Gehäuse und Wickel aufge-

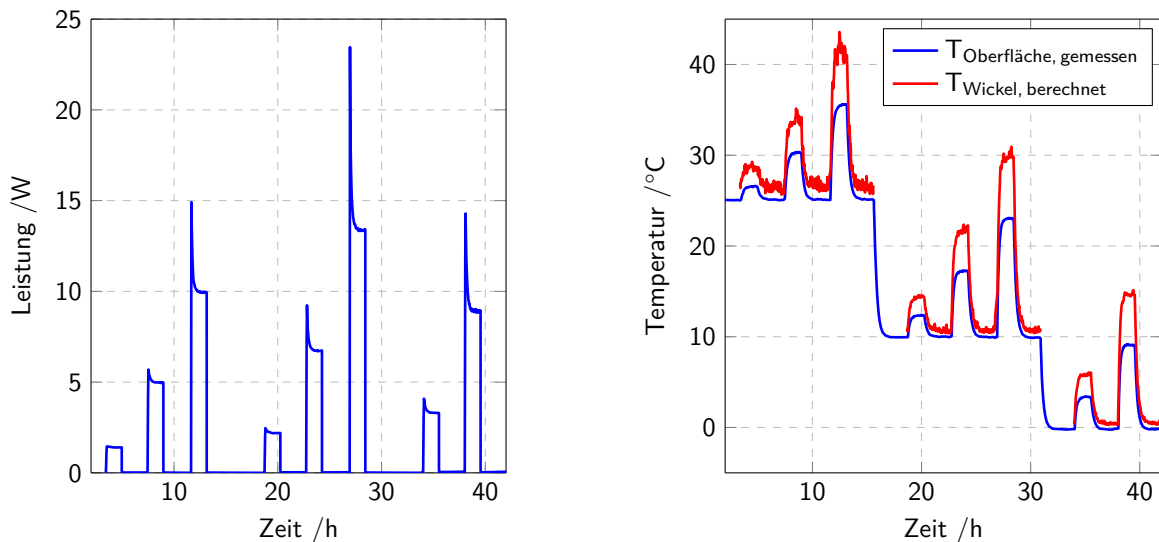


Abbildung 3.20: Eingebrachte Leistung (links) sowie gemessene Gehäusetemperatur und berechnete Wickeltemperatur (rechts) über der Zeit.

Leistung W	Temperatur		
	Umgebung °C	Gehäuse °C	Wickel °C
1,40	25	26,6	28,5
4,97	25	30,3	33,9
9,94	25	35,6	41,0
2,19	10	12,4	14,4
6,72	10	17,3	21,9
13,37	10	23,0	30,1
3,30	0	3,4	5,9
8,88	0	9,1	14,8

Tabelle 3.5: Eingebraachte Leistung sowie gemessene bzw. berechnete Temperaturen im stationären Zustand.

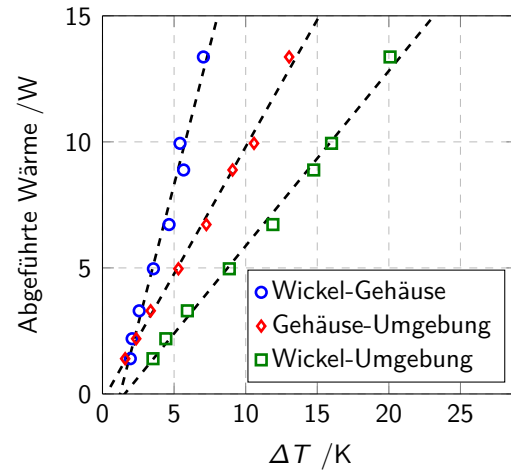


Abbildung 3.21: Abgeführte Wärme über den Temperaturdifferenzen.

tragen, so ergeben sich eindeutige lineare Zusammenhänge. Diese sind in Abbildung 3.21 dargestellt. Über eine lineare Regression ergibt sich eine Gesamtwärmeleitfähigkeit vom Wickel zur Umgebung von 0,69 W/K. Diese setzt sich aus der Wärmeleitfähigkeit vom Wickel zum Gehäuse von 2,20 W/K sowie vom Gehäuse zur Umgebung von 1,01 W/K zusammen.

Zur Validierung der Wärmeleitfähigkeiten und zur Bestimmung der Wärmekapazitäten wird eine thermische Berechnung anhand von Entladungen bei verschiedenen Strömen und Temperaturen durchgeführt (siehe auch Abschnitt 4.1 zur Beschreibung der Verifikationsmessungen). Beispielhafte Entladekurven sind in Abbildung 3.22 links dargestellt, dort sind die Entladungen bei 25 °C und Stromstärken zwischen 1C bis 5C aufgetragen. Zur Abschätzung der Verluste bei diesen Entladungen ist eine weitere Entladung mit 0,25C bei 40 °C aufgetragen, bei der auf Grund der hohen Temperatur und niedrigen Stromstärke nur sehr niedrige Verluste zu erwarten sind und die daher als Referenzkurve U_{ref} verwendet wird.

Zur Berechnung der Verluste $P(t)$ wurde die Spannungsdifferenz der jeweiligen Entladekurve $U(t)$ zur Referenz $U_{\text{ref}}(t)$ gebildet und mit dem Strom I multipliziert:

$$P(t) = [U(t) - U_{\text{ref}}(t)] \cdot I \quad (3.29)$$

Aus der so berechneten Leistung wird über ein einfaches thermisches Modell, bestehend aus dem Wickel im Inneren der Zelle und dem Gehäuse mit den Wärmekapazitäten C_{Wickel} und $C_{\text{Geh.}}$ sowie den Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_{\text{Wickel-Geh.}}$ vom Wickel zum Gehäuse und $\lambda_{\text{Geh.-Umg.}}$ vom Gehäuse in die Umgebung, die Temperaturentwicklung während der Entladungen berechnet. Die Wärmeleitfähigkeiten sind bereits bekannt, die Wärmekapazitäten werden über eine Anpassung an die gemessene Gehäusetemperatur bestimmt.

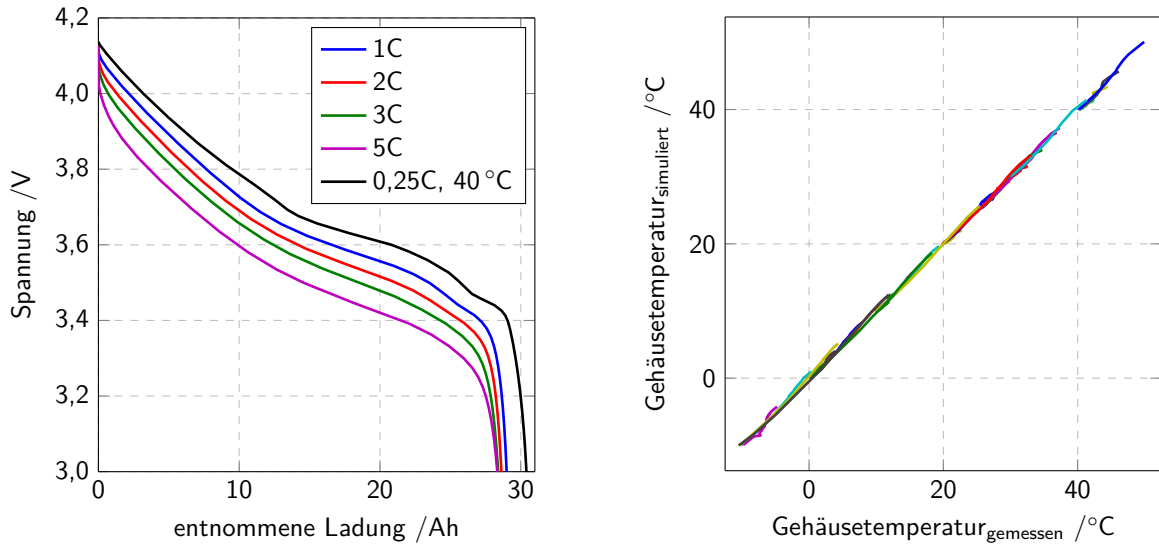


Abbildung 3.22: Spannung über der entnommenen Ladungsmenge (links) während Entladungen mit unterschiedlichen Strömen bei 25 °C. Weiterhin eingezeichnet ist in schwarz eine Entladung mit 0,25C bei 40 °C, die als Referenzentladung genutzt wird. Simulierte Gehäusetemperatur über der gemessenen Temperatur (rechts) für Stromstärken zwischen 1C bis 5C. Es zeigt sich sehr gut die Übereinstimmung über den gesamten Temperaturbereich.

Die Temperaturen von Wickel T_{Wickel} und Gehäuse $T_{\text{Geh.}}$ werden dabei über

$$T_{\text{Wickel}}^{k+1} = T_{\text{Wickel}}^k + \frac{P^k - (T_{\text{Wickel}}^k - T_{\text{Geh.}}^k) \cdot \lambda_{\text{Wickel-Geh.}}}{C_{\text{Wickel}}} \quad (3.30)$$

und

$$T_{\text{Geh.}}^{k+1} = T_{\text{Geh.}}^k + \frac{(T_{\text{Wickel}}^k - T_{\text{Geh.}}^k) \cdot \lambda_{\text{Wickel-Geh.}} - (T_{\text{Geh.}}^k - T_{\text{Umg.}}) \cdot \lambda_{\text{Wickel-Geh.}}}{C_{\text{Geh.}}} \quad (3.31)$$

berechnet. Der hochgestellte Index k bezieht sich hierbei auf die Zeitschritte der Berechnung. Es ergibt sich eine optimale Übereinstimmung mit den gemessenen Gehäusetemperaturen für eine Wärmekapazität von 660 J/K für den Wickel sowie von 150 J/K für das Gehäuse. Diese Werte sind trotz der indirekten Bestimmung in guter Übereinstimmung mit der Literatur. [LSE+16] gibt für den Wickel eine Wärmekapazität von 975 J/(kg K) an sowie für Aluminium 900 J/(kg K). Mit einem Gewicht des Wickels von knapp 600 g sowie einem Gehäusegewicht von 160 g ergeben sich hier ähnliche Werte von 1100 J/(kg K) bzw. 937,5 J/(kg K).

Um die gute Übereinstimmung zu verdeutlichen, sind in Abbildung 3.22 rechts für Stromstärken zwischen 1C bis 5C die berechneten Gehäusetemperaturen über den gemessenen aufgetragen. Es ergibt sich eine deutliche Gerade im 45° Winkel mit nur sehr geringen Abweichungen. In Abbildung A.3 im Anhang sind die jeweiligen Verläufe von

berechneter und gemessener Gehäusetemperatur über der Zeit für die verschiedenen Umgebungstemperaturen dargestellt.

3.5 Parameter aus der Literatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurden viele Parameter der untersuchten Lithium-Ionen-Batterie direkt bestimmt. Zwei Parameter konnten jedoch nicht gemessen werden und müssen deshalb der Literatur entnommen werden. Dies sind die Überföhrungszahl des Elektrolyten sowie die Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials.

Zur Überföhrungszahl t_+ des konkret verwendeten Elektrolyten EC/DMC/EMC 1:1:1 Gewichtsprozent mit LiPF_6 als Leitsalz (1 mol/l) konnte keine Angabe in der Literatur gefunden werden. Eine sehr umfassende Übersicht über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Überföhrungszahl sowie eine Zusammenfassung von Messwerten ist in [DB12] zu finden. Dort sind immerhin zwei Elektrolyte mit LiPF_6 und den hier verwendeten Lösemitteln aufgeführt: Für EC/EMC (1:1) wurde in [SN08] eine Überföhrungszahl von 0,38 bestimmt. In [LLL+08] wurde EC/DMC (1:1) untersucht, dabei ergab sich eine Überföhrungszahl von 0,21. Der Unterschied zwischen den beiden Angaben dürfte dabei nicht nur mit den unterschiedlichen Lösemitteln zu begründen sein, sondern auch über die verschiedenen Messmethoden. Eine weitere Elektrolytuntersuchung wurde in [NBL08] für EC/EMC (3:7) in Abhängigkeit der Leitsalzkonzentration durchgeführt. Dabei ergab sich eine konzentrationsabhängige Überföhrungszahl, die von ca. 0,38 für niedrige Konzentrationen bis hinunter zu 0,11 für hohe Konzentrationen reicht. Da keine Literaturangabe für den hier verwendeten Elektrolyten gefunden werden konnte und die sonstigen Angaben nicht konsistent sind, wird für diese Arbeit im Folgenden eine in der Mitte der sonstigen Literaturdaten liegende konstante Überföhrungszahl von 0,26 genutzt.

Die Leitfähigkeit der porösen Elektrodenstruktur ist üblicherweise deutlich besser als die Leitfähigkeit des Elektrolyten, zugleich liegt die Elektrode nur als dünne Schicht auf dem metallischen Ableiter vor. Im einer vorherigen Arbeit [Eck16] wurde die Leitfähigkeit quer durch eine doppelseitig beschichtete Probe gemessen, allerdings enthält diese Messung neben der Elektrodenleitfähigkeit auch den Übergangswiderstand zum Ableiter, eine Trennung ist hier nicht möglich. Da die Elektrodenleitfähigkeit nur einen sehr geringen Einfluss auf das spätere Modell hat, wurde die Messung nicht weiter verfolgt, sondern es wird stattdessen auf Messergebnisse aus [EWI13] zurückgegriffen. Dort wurden drei verschiedene Kathodenmaterialien sowie Graphit untersucht und jeweils die Leitfähigkeit der Elektrode sowie der Kontaktwiderstand zum Ableiter bestimmt. In Anlehnung an diese Ergebnisse wird für diese Arbeit für die positive Elektrode eine Leitfähigkeit von 0,1 S/cm sowie für die negative Elektrode von 10 S/cm angenommen.

3.6 Zusammenfassung

Im Rahmen der Analyse konnten fast alle Parameter der untersuchten Zelle bestimmt werden. Der Vergleich mit Literaturwerten zeigte häufig eine breite Streuung der verfüg-

baren Daten, bedingt durch das nicht fest definierte Gesamtsystem sowie die Interaktion der einzelnen Komponenten. Dies verdeutlicht auch die Relevanz der Bestimmung aller Parameter direkt aus der zu simulierenden Zelle gegenüber dem reinen Zusammensuchen von Literaturdaten, wie es vielfach für Simulationen durchgeführt wird. In Tabelle 3.6 sind alle Parameter für die physikalisch-elektrochemische Simulation zusammengefasst, mit denen im nächsten Kapitel die Verifikation durchgeführt wird.

	Neg. Elektrode	Separator	Pos. Elektrode
Lösemittel Elektrolyt	1:1:1 EC/DMC/EMC (Gewichts-%)		
Leitsalz	LiPF ₆		
Elektrolytleitfähigkeit	siehe Abb. 3.1		
Elektrolytdiffusion	siehe Abb. 3.2		
Überführungszahl	0,26		
Aktivmaterial	Graphit		111 NMC
Porosität	29,2 %	39,49 %	20,9 %
Beschichtungsdicke	46,6 µm	18,7 µm	43,0 µm
Bruggemann-Faktor	1,52	1,62	1,44
Partikelradius	6,3 µm		2,13 µm
OCV	s. Abb. 3.7 links		s. Abb. 3.7 rechts
Max. Lithiumkonzentration	31,39 mol/l		48,39 mol/l
Aktivmaterialdiffusion	siehe Gl. (3.19)		siehe Gl. (3.18)
Aktivierungsenergie	28,8 kJ/mol		−1,89 kJ/mol ^a
Austauschstromdichte	$7,43 \cdot 10^{-4}$ A/cm ²		$5,03 \cdot 10^{-4}$ A/cm ²
Aktivierungsenergie	48,9 kJ/mol		78,1 kJ/mol
Doppelschichtkapazität	1,47 F/m ²		0,198 F/m ²
Fläche	$4 \times 391,5 \times 12,4$ cm ²		$4 \times 375 \times 11,85$ cm ²
davon aktive Fläche	$4 \times 375 \times 11,85$ cm ²		$4 \times 375 \times 11,85$ cm ²
Volumenanteil Aktivmasse	49,25 %		57,24 %
Elektrodenleitfähigkeit	10 S/cm		0,1 S/cm
Lithiierung (0–100 % SOC)	1,4–88,4 %		96,15–43,52 %
Ableiterwiderstand		0,534 mΩ	
Wärmekapazität		Wickel: 660 J/K	
		Gehäuse: 150 J/K	
Wärmeleitfähigkeit		Wickel-Gehäuse: 2,20 W/K	
		Gehäuse-Umgebung: 1,01 W/K	

^ageändert zu 49,6 kJ/mol im Rahmen der Validierung, siehe Abschnitt 4.3

Tabelle 3.6: Zusammenfassung aller Parameter für die physikalisch-elektrochemische Simulation.

4 Validierung

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 3 gemessenen Parameter in das in Kapitel 2 beschriebene Modell eingesetzt und es werden Simulationen durchgeführt. Zur Validierung wurden dazu verschiedene Lastprofile vermessen, welche zunächst beschrieben werden. Anschließend erfolgt ein erster Vergleich der reinen Parametrierung mit den gemessenen Profilen. Es werden die Abweichungen sowie die nötige Parameteranpassung beschrieben, bevor dann die Vergleiche mit der angepassten Parametrierung gezeigt werden.

4.1 Validierungsprofile

Zur Verifikation der Parametrierung wurden verschiedene Profile aufgenommen¹. Sämtliche Validierungsprofile wurden an den Vollzellen durchgeführt. Verwendung fand dazu als Zyklierer ein BNT 200-018-4 ME von Digatron. Es wurden immer 2 Zellen parallel vermessen, dabei traten keine relevanten Abweichungen zwischen den beiden Zellen auf. Sämtliche Tests wurden in einer Temperatorkammer MK 240 von BINDER durchgeführt. Während der Messung wurden jeweils Strom, Spannung und Gehäusetemperatur aufgenommen, die Temperaturmessung erfolgte dabei mit einem Sensor auf der Mitte der größten Seitenfläche.

Die verwendeten Profile lassen sich in zwei Klassen einteilen: Synthetische Profile zur Beurteilung einzelner Parameter sowie ein realistisches Profil zur Quantifizierung der Abweichungen für die spätere Nutzung. Die synthetischen Profile beinhalten dabei Entladekurven unter Variation von Strom und Temperatur sowie Pulstests, während das realistische Profil auf realen Fahrdaten aufbaut. Im Folgenden werden die einzelnen Profile beschrieben:

- Das Profil qOCV basiert auf einer langsamen Entladung und Ladung, jeweils mit C/50. Zuvor erfolgt eine Ladephase mit C/3 sowie einer CV-Phase bis C/50, danach eine zweistündige Pause. Zwischen Entladung und Ladung liegt eine zweistündige Pause. Dieses Profil wurde bereits zur Bestimmung des Zellbalancings genutzt.
- Das Profil Pulstest besteht aus Pulsen verschiedener Stromstärken und Pulsdauern bei verschiedenen Ladezuständen. Zunächst wird ein vollständiger Zyklus mit C/3 (Ladung inkl. CV bis C/20) zur Kapazitätsbestimmung durchgeführt. Nach einer anschließenden Ladung (C/3, CV bis C/20) wird die Zelle mittels Entladung mit 0,5C auf 80 %, 60 %, 40 % und 20 % Ladezustand gebracht. Dort erfolgt jeweils ein Pulstest (Ladung und Entladung) mit Strömen von 0,25C, 0,5C, 1C, 2C und 5C mit 10 s sowie 100 s Dauer. Nach den 10 s Pulsen erfolgt eine Pause von 10 min, für die 100 s Pulse wurde eine Pausendauer von 20 min gewählt. Nach der letzten

¹Die Messung der Validierungsprofile wurden teilweise von Fabian Frie durchgeführt.

Ladezustandsstufe wird die Zelle mit 0,5C komplett entladen und anschließend mit 0,5C (CV bis C/20) wieder geladen. Danach erfolgt die Umtemperierung auf die nächste Temperatur. Es wurden Messungen bei 25 °C, 40 °C, 10 °C und –10 °C durchgeführt. Bei 10 °C sowie –10 °C wurden die 100 s Pulse auf maximal 1C begrenzt.

- Das Profil Entladung untersucht die Temperatur- und Stromratenabhängigkeit des Entladevorgangs. Es besteht jeweils aus einer Ladung mit C/3 (CV bis C/20) bei 25 °C sowie einer anschließenden Entladung bei unterschiedlichen Bedingungen. Der Ausgangspunkt für die Entladung ist somit durch die konstante Ladetemperatur identisch. Es wurden Entladungen bei 25 °C, 40 °C, 30 °C, 20 °C, 10 °C, 0 °C und –10 °C durchgeführt, als Entladestromstärken wurden 1C, 2C, 3C und 5C getestet.
- Das Profil Ladung untersucht die Temperatur- und Stromratenabhängigkeit des Ladevorgangs. Es besteht jeweils aus einer Entladung mit 1C bei 25 °C sowie den anschließenden Ladungen bei verschiedenen Temperaturen. Der Ausgangspunkt für die Ladung ist somit durch die konstante Entladetemperatur identisch. Es wurden Ladungen bei 25 °C, 40 °C, 30 °C, 20 °C, 10 °C, 0 °C und –10 °C durchgeführt, als Ladestromstärken wurden 0,25C, 0,5C, 1C und 2C getestet.
- Das realistische Fahrprofil ist ein anwendungsnaher Test, es wurde durch frühere Messungen am ISEA erzeugt. Es entstand aus einer Fahrzeugmessung während der Fahrt in und um Aachen, sowohl in der Stadt als auch mit Autobahnanteilen. Die Messdaten wurden anschließend auf eine Einzelzelle skaliert. Das Profil besteht jeweils aus einer Tabelle mit Stromanforderungen in sekundlicher Auflösung. Nach einer Vollladung (C/3, CV bis C/20) der Zellen wird das Profil, welches tendenziell mehr Entladungen als Ladungen enthält, abgefahren. Das Profil wurde bei 25 °C, 40 °C, 10 °C und –10 °C getestet.
- Das Profil EIS misst Impedanzspektren bei verschiedenen Ladezuständen und Temperaturen². Die Messungen erfolgen jeweils von 6 kHz bis 1 mHz bei einer galvanostatischen Anregung, welche so geregelt wird, dass eine Spannungsamplitude von 3 mV entsteht. Es wurden Messungen im Abstand von 5 % SOC bei Temperaturen von 25 °C, 15 °C und 5 °C durchgeführt. Diese wurden abweichend an einem Digatron BNT 100-006-12 ME gekoppelt an ein Digatron EISmeter gemessen. Das Profil wurde bereits zur Bestimmung der Austauschstromdichte genutzt.

4.2 Reine Parametrierung

Zunächst wird die korrekte Bestimmung der OCV sowie des Zellbalancings überprüft. Dazu wird das Profil qOCV bei 25 °C simuliert und mit der Messung verglichen. Die Darstellung der gemessenen und simulierten Spannungskurve sowie die prozentuale Abweichung sind in Abbildung 4.1 zu finden. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung

²Die EIS-Messungen wurden am Prüfstand und mit Prüfprogrammen von Heiko Witzenhausen durchgeführt.

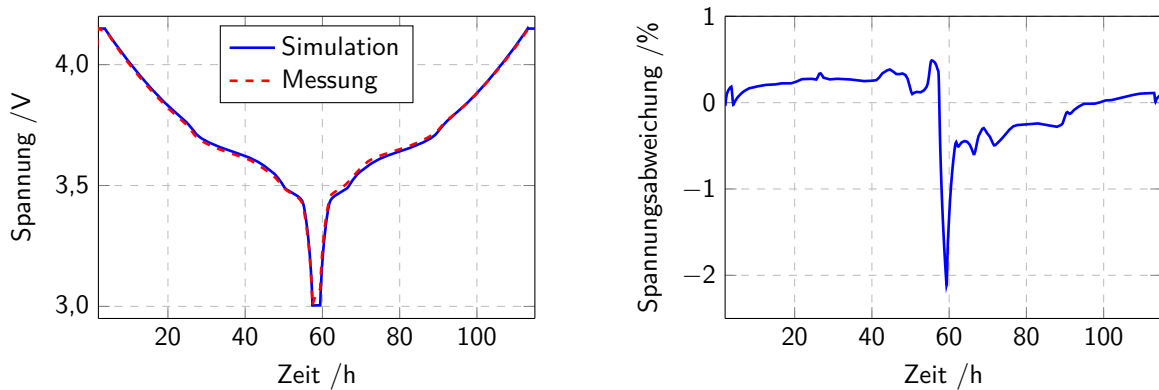


Abbildung 4.1: Vergleich der gemessenen und simulierten Spannung (links) sowie prozentuale Abweichung (rechts) für das Profil qOCV.

der Simulation mit der Messung, in weiten Bereichen liegt die Spannungsabweichung unter $\pm 0,5\%$. Nur im Bereich der Pause im komplett entladenen Zustand sowie ganz zu Beginn der Ladung zeigt sich eine deutlichere Abweichung, welche größtenteils auf die unterschiedlich schnelle Relaxation während der Pause zurückgeführt werden kann. Die Kapazität der Zelle zeigt ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung. In der Messung ergaben sich Kapazitäten von 29,86 Ah für die Entladung sowie von 30,21 Ah für die Ladung. Die Simulation ergibt sowohl für die Entladung als auch Ladung eine Kapazität von 30,09 Ah. Dies entspricht einer Abweichung von nur 0,78 % bzw. $-0,38\%$. Die Differenz zwischen der Lade- und Entladekapazität beruht dabei vermutlich auf Messungenauigkeiten des Zyklierers, welcher in diesem Profil einen Strom von nur 0,56 A stellen musste, der kleinste Messbereich ist jedoch bereits 20 A.

Im nächsten Schritt wird die Stromabhängigkeit der Zelle betrachtet. Dazu werden Entladungen mit Stromraten von 1C, 2C, 3C und 5C verwendet, welche für das Profil Entladung gemessen wurden. Es werden zunächst die Messungen bei einer Umgebungstemperatur von 25°C betrachtet, um einen möglichst geringen Einfluss der Temperaturabhängigkeiten zu erreichen. Eine Simulation bei einer fixen Zelltemperatur ist hierbei nicht sinnvoll, da die Zelle eine deutliche Eigenerwärmung zeigt und ohne diese keine realistische Nachbildung des Zellverhaltens möglich ist. In Abbildung 4.2 sind die Vergleiche der Zellspannung sowie der Gehäusetemperatur dargestellt. Auch hier zeigt sich eine gute Wiedergabe der Entladekurve sowie der entnehmbaren Kapazitäten. Die Spannungsabweichung liegt bei allen vier Stromstärken über weite Teile der Entladung im Bereich von $\pm 0,5\%$. Die Entladekapazität weicht um 1,7 %, 1,8 %, $-0,1\%$ und $-5,3\%$ von den gemessenen Werten ab. Bei der Kapazitätsabweichung der 5C-Entladung kann es sich um einen Effekt der Temperaturabhängigkeit handeln, da die Zelle zum Ende der Entladung eine Wickeltemperatur von fast 45°C erreicht. Die Gehäusetemperatur wird gut nachgebildet, die kleineren Abweichungen beruhen vermutlich auf der reversiblen Wärme, die im Modell nicht nachgebildet ist.

Zur Überprüfung der Temperaturabhängigkeit werden ebenfalls Entladungen genutzt. Insgesamt werden sieben Entladungen mit einer Stromstärke von 3C bei Umgebungstemperaturen zwischen -10°C und 40°C betrachtet. Der Vergleich der simulierten

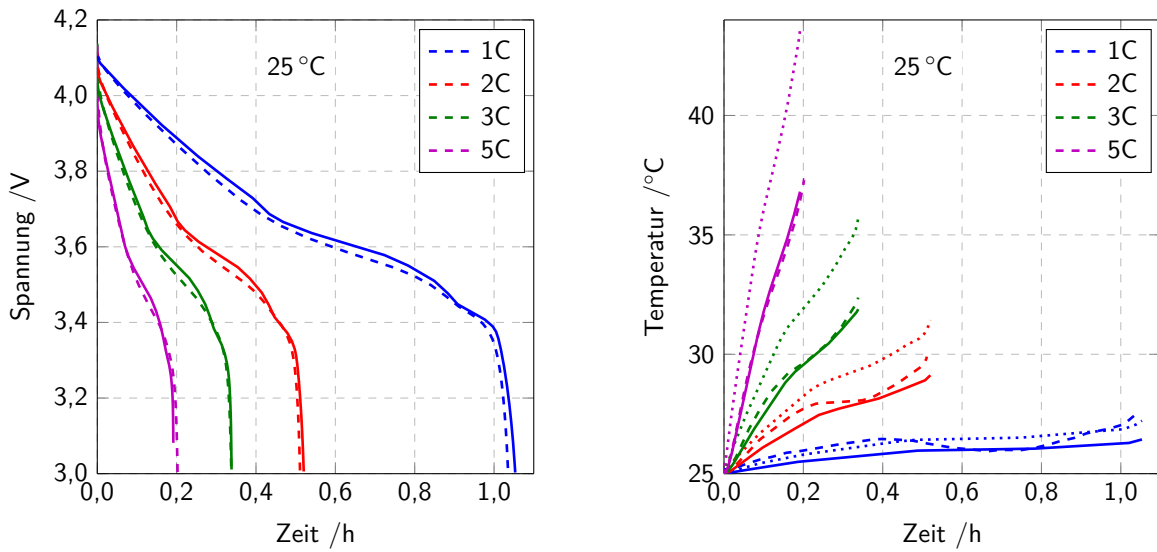


Abbildung 4.2: Vergleich der gemessenen und simulierten Spannungen (links) und Temperaturen (rechts) für verschiedene Entladestromraten bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C. Die gestrichelten Linien stellen jeweils die Messung dar, die durchgezogenen Linien sind die Simulationsergebnisse. Die Temperaturen beziehen sich dabei auf die Gehäusetemperatur, zusätzlich sind hier noch als gepunktete Linien die Temperaturen des Wickels in der Simulation aufgetragen.

	−10 °C	0 °C	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	40 °C
1C	17,7 %	12,0 %	6,9 %	3,1 %	1,7 %	1,1 %	0,5 %
2C	13,8 %	10,6 %	6,6 %	3,1 %	1,8 %	0,7 %	−0,1 %
3C	9,6 %	7,6 %	4,3 %	1,0 %	0,1 %	−1,1 %	−2,1 %
5C	2,8 %	0,6 %	−2,2 %	−4,5 %	−5,3 %	−6,3 %	−7,1 %

Tabelle 4.1: Kapazitätsabweichungen zwischen Simulationen und Messungen des Profils Entladung bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen und Stromstärken.

mit den gemessenen Zellspannungen ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Deutlich ist die fehlende Temperaturabhängigkeit der entnehmbaren Kapazität in den Simulationsergebnissen zu erkennen. Insbesondere für niedrige Temperaturen ergeben die Messungen eine Einschränkung der Entladekapazität, welche sich in der Simulation nicht zeigt. Eine Übersicht über alle Kapazitätsabweichungen der unterschiedlichen Temperaturen und Entladestromstärken gibt Tabelle 4.1. Hier zeigt sich ebenfalls deutlich die bei niedrigen Strömen und Temperaturen durch die Simulation überschätzte Kapazität, bei hohen Entladeströmen und Temperaturen hingegen werden die Kapazitäten unterschätzt.

Wie bereits bei der Messung der Lithium-Diffusion im NMC festgestellt, ist die gemessene negative Aktivierungsenergie keine sinnvolle Größe. Dies würde eine Beschleunigung

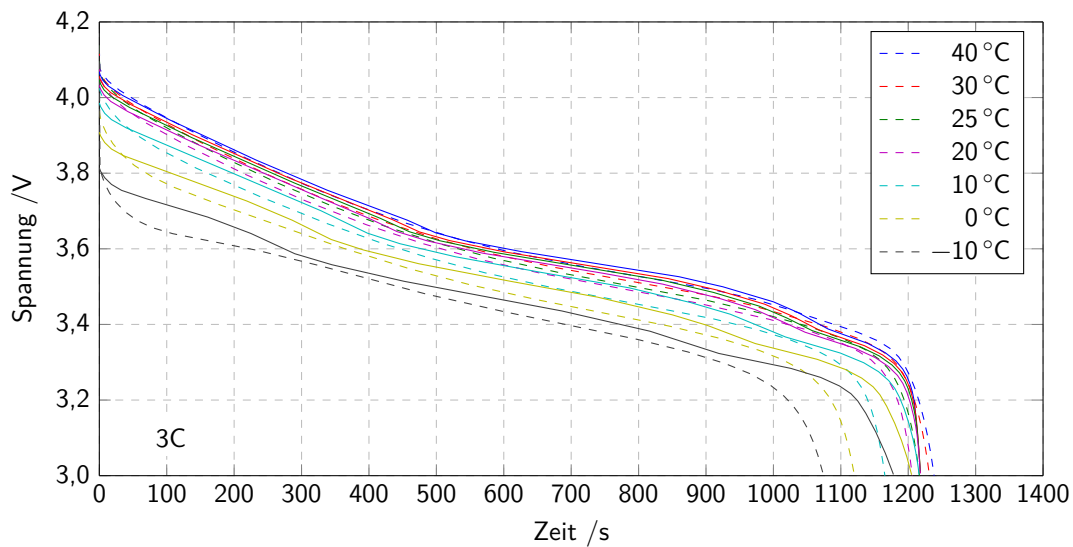


Abbildung 4.3: Vergleich der gemessenen und simulierten Spannungen für Entladungen mit 3C bei verschiedenen Umgebungstemperaturen. Die gestrichelten Linien stellen jeweils die Messung dar, die durchgezogenen Linien sind die Simulationsergebnisse.

der Diffusion bei niedrigeren Temperaturen bedeuten, was der Modellvorstellung von Diffusion widerspricht und auch nicht in der Literatur beschrieben wird. Deshalb wird die Aktivierungsenergie durch Literaturwerte ersetzt. Eine umfangreiche Betrachtung der Diffusion im NMC ist in [CWL+16] beschrieben. Dort wird aus ab-initio-Berechnungen eine Aktivierungsenergie von 514 meV für 111 NMC bei einer Lithiierung von 67 % angegeben. Umgerechnet sind dies 49,6 kJ/mol, was ein deutlich realistischerer Wert ist.

4.3 Angepasste NMC-Diffusion

Sämtliche Simulationen werden mit der auf 49,6 kJ/mol geänderten Aktivierungsenergie für die Lithium-Diffusion im NMC wiederholt.

Im Profil qOCV ergibt sich keine Änderung, da es eine Umgebungstemperatur von 25 °C und kaum Selbsterwärmung hat. Somit war hier bereits in der ersten Simulation kein Einfluss von Temperaturabhängigkeiten vorhanden.

Der Vergleich der Entladestromstärken bei 25 °C Umgebungstemperatur zeigt hingegen deutliche Einflüsse bei den höheren Stromstärken, da auch eine stark Eigenerwärmung vorliegt. Der Vergleich der Simulationsdaten mit den Messungen ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Durch die beschleunigte Diffusion in den NMC-Partikeln bei Erwärmung der Zelle ergibt sich eine höhere entnehmbare Kapazität in der Simulation. Zuvor erreichte die Zelle bereits vorzeitig die Entladeschlussspannung, da die Partikeloberfläche durch die langsame Diffusion bereits vollständig lithiiert war. Die Abweichung der Entladekapazitäten zwischen der Simulation und der Messung betragen für die neue Simulation 1,8 %, 2,3 %, 2,7 % und 2,1 %. Diesmal ebenfalls dargestellt ist die Spannungsabweichung

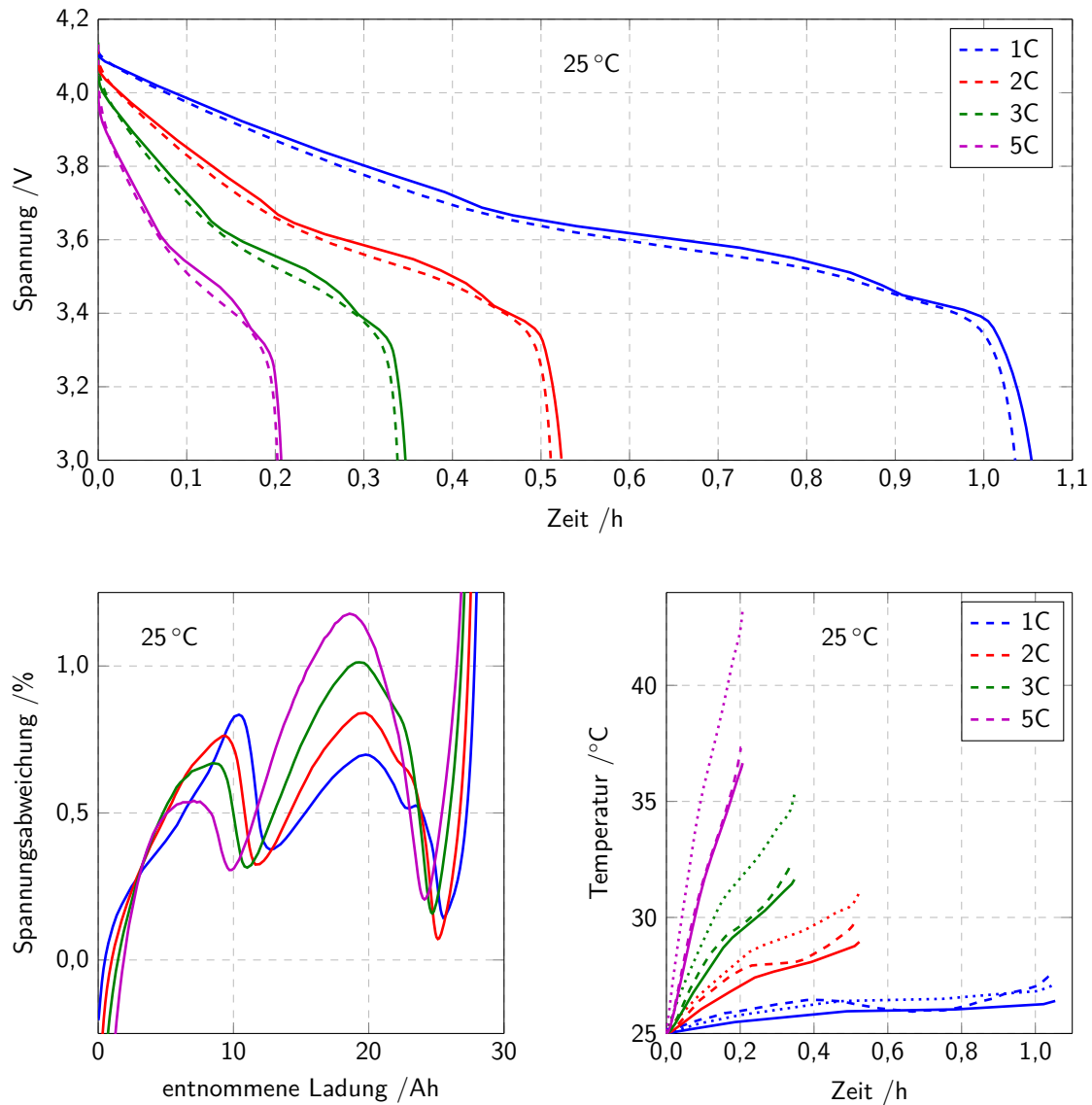


Abbildung 4.4: Vergleich der gemessenen und simulierten Spannungen (oben) und Temperaturen (unten rechts) sowie die Spannungsabweichungen (unten links) für verschiedene Entladestromraten bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C . Die gestrichelten Linien stellen jeweils die Messung dar, die durchgezogenen Linien sind die Simulationsergebnisse. Die Temperaturen beziehen sich dabei auf die Gehäusetemperatur, zusätzlich sind hier noch als gepunktete Linien die simulierten Temperaturen des Wickels aufgetragen.

	$-10\text{ }^{\circ}\text{C}$	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	$10\text{ }^{\circ}\text{C}$	$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$30\text{ }^{\circ}\text{C}$	$40\text{ }^{\circ}\text{C}$
1C	4,5 %	6,4 %	5,8 %	3,0 %	1,8 %	1,1 %	0,7 %
2C	2,5 %	4,3 %	4,5 %	3,3 %	2,3 %	1,5 %	0,9 %
3C	2,1 %	3,4 %	3,7 %	2,9 %	2,7 %	1,7 %	1,7 %
5C	2,0 %	2,4 %	2,6 %	2,0 %	2,1 %	1,7 %	1,9 %

Tabelle 4.2: Kapazitätsabweichungen zwischen Simulationen und Messungen des Profils Entladung bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen und Stromstärken.

während der Entladung. Diese liegt für alle vier Entladestromstärken in weiten Bereichen zwischen 0 % und 1 %, nur das Ende der Entladung zeigt durch den leichten zeitlichen Versatz größere Abweichungen in der Spannung. Insgesamt zeigen sich in der simulierten Entladespannung noch deutlich die Plateaus der Graphit-OCV, dies wird in Abschnitt 5.3 detaillierter betrachtet. Die Oberflächentemperatur der Zelle wird weiterhin gut in der Simulation nachgebildet, hier ergeben sich kaum Änderungen im Vergleich zur Simulation mit der ursprünglichen Parametrierung.

Besonders bei der Variation der Umgebungstemperatur zeigen sich deutliche Änderungen durch die Anpassung der Aktivierungsenergie des Diffusionskoeffizienten im NMC. Diese Tests decken mit Umgebungstemperaturen von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen weiten Temperaturbereich ab und sind somit besonders sensitiv auf die Temperaturabhängigkeiten sämtlicher Parameter. Gegenüber der ursprünglichen Parametrierung ergibt sich eine deutliche Verbesserung der Simulationsergebnisse. Ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messungen ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Es zeigt sich jetzt auch in der entnehmbaren Kapazität der Simulation eine deutliche Veränderung über die Temperatur, wie dies auch bei den Messdaten der Fall ist. Insgesamt ist jedoch festzustellen, dass die untersuchte Zelle sowohl unter verschiedenen Umgebungstemperaturen als auch bei unterschiedlichen Stromraten eine sehr gute Performance zeigt. Sie ist im kompletten untersuchten Temperatur- und Strombereich ohne Probleme einsetzbar. Die Spannungsabweichungen während der Entladung, ebenfalls dargestellt in Abbildung 4.5, liegt für alle Umgebungstemperaturen über weite Bereiche der Entladung unter $\pm 1\text{ }%$. Auch der Vergleich der simulierten Gehäusetemperaturen mit den gemessenen Werten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, mit leichten Abweichungen bei niedrigen Umgebungstemperaturen.

Als Übersicht über sämtliche durchgeführte Entladetests sind in Tabelle 4.2 die Abweichungen der entnehmbaren Kapazität für alle Umgebungstemperaturen und Entladestromstärken zu finden. Es zeigt sich für sämtliche Testbedingungen eine leichte Abweichung der Simulation hin zu höheren Entladekapazitäten. Dies deutet auf einen in der Simulation zu niedrig angesetzten Verlustmechanismus hin, der zu einer zu geringen Überspannung führt. Grafiken mit den Spannungsverläufen, Spannungsabweichungen sowie den Temperaturvergleichen sind für sämtliche Testbedingungen im Anhang im Abschnitt A.4.1 zu finden.

Neben den gezeigten Entladekurven wurden ähnliche Tests auch in Laderichtung

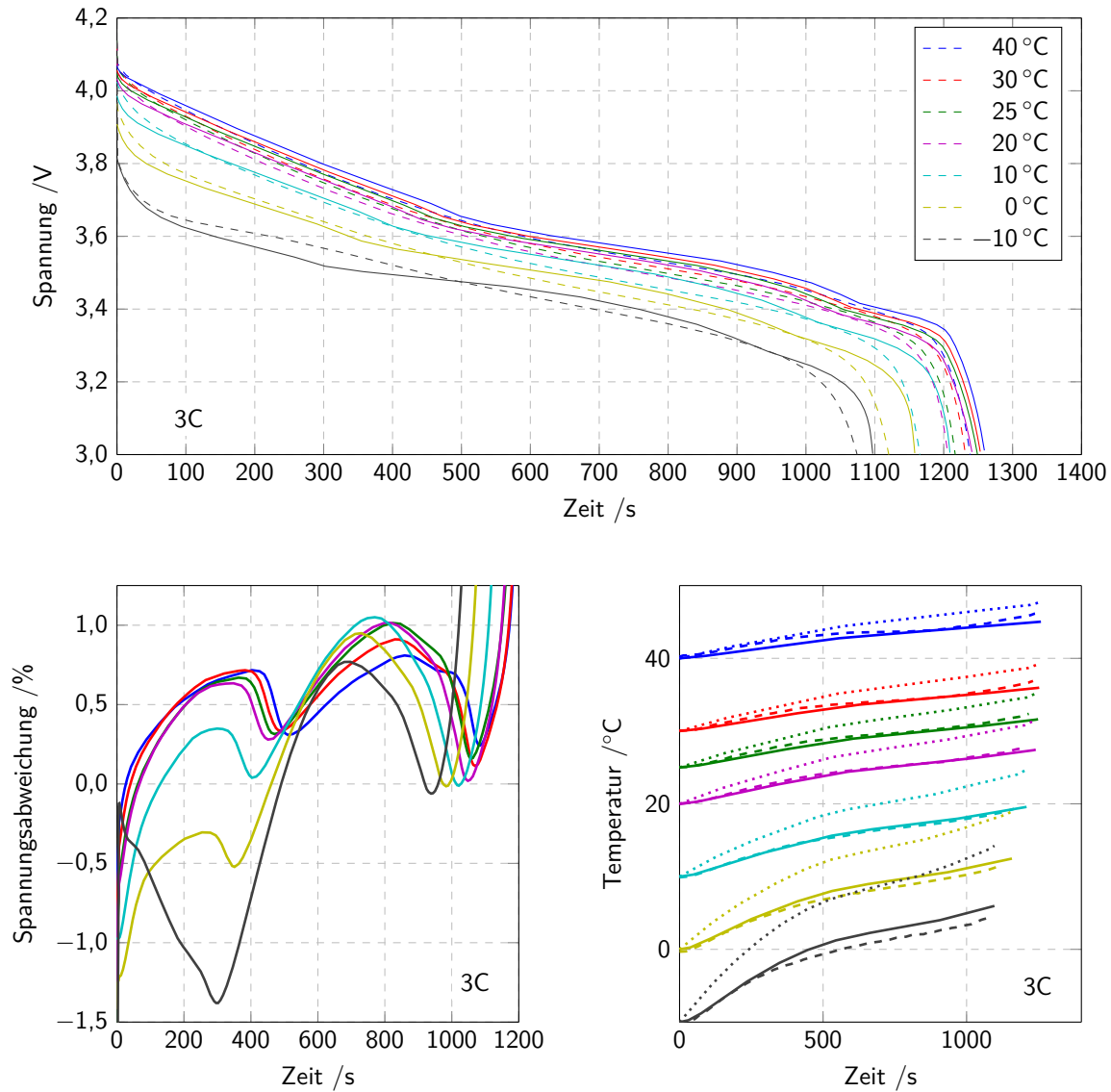


Abbildung 4.5: Vergleich der gemessenen und simulierten Spannungen (oben) und Temperaturen (unten rechts) sowie die Spannungsabweichungen (unten links) für verschiedene Umgebungstemperaturen bei Entladungen mit 3C. Die gestrichelten Linien stellen jeweils die Messung dar, die durchgezogenen Linien sind die Simulationsergebnisse. Die Temperaturen beziehen sich dabei auf die Gehäusetemperatur, zusätzlich sind hier noch als gepunktete Linien die simulierten Temperaturen des Wickels aufgetragen.

durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Umgebungstemperaturen zwischen -10 °C und 40 °C sowie Ladeströme zwischen $0,25\text{C}$ und 2C getestet. Abbildungen zum Vergleich der Spannungen zwischen Simulation und Messungen sowie die sich daraus ergebenden Spannungsabweichungen sind im Anhang in Abschnitt A.4.2 für sämtliche Testbedingungen dargestellt, zusätzlich ist dort auch eine Tabelle zu den Kapazitätsabweichungen der einzelnen Testbedingungen zu finden. Auch die Ladevorgänge können wie die Entladungen gut mit dem Modell simuliert werden. Die sich ergebenden Spannungsabweichungen liegen für fast alle Testbedingungen zwischen -1% und 0% , nur bei sehr niedrigen Temperaturen verschiebt sich die Abweichung etwas in den positiven Bereich. Die Abweichung ist somit genau entgegengesetzt zur Simulation der Entladungen, wo die Abweichung für die meisten Testbedingungen vor allem im positiven Bereich liegt. Dementsprechend scheint auch hier wieder ein etwas zu niedrig parametrierter Verlustmechanismus vorzuliegen, der jeweils zu einer zu niedrigen Überspannung sowohl bei Ladung als auch Entladung führt. Dazu passend zeigt sich auch bei den Simulationen der Ladung, dass das Modell eine etwas zu hohe Ladekapazität ergibt. Eine mögliche Ursache für diese Abweichungen könnte die Verwundenheit der porösen Struktur sein, welche im Abschnitt 5.3 des nächsten Kapitels genauer betrachtet wird. Durch die zahlreichen Rückkoppelungen innerhalb des Modells ist es jedoch schwer, Abweichungen einem konkreten Prozess zuzuordnen.

Zur Überprüfung der dynamischen Eigenschaften des Modells werden Pulstests genutzt. Diese wurden bei Temperaturen zwischen -10 °C und 40 °C aufgenommen und enthalten bei vier verschiedenen Ladezuständen 10 s und 100 s lange Pulse mit bis zu 5C . Ein Vergleich des Spannungsverlaufs für den Test bei 25 °C Umgebungstemperatur ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Zum besseren Vergleich der einzelnen Pulse sind jeweils die

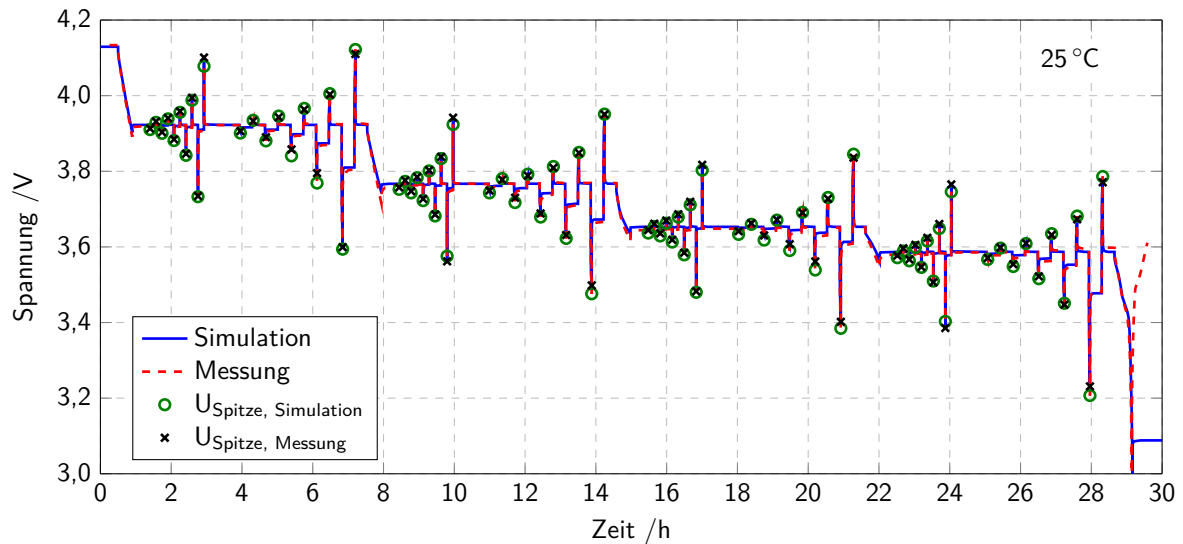


Abbildung 4.6: Vergleich der gemessenen und simulierten Spannung für eine Umgebungstemperatur von 25 °C aus dem Profil Pulstest. Zum besseren Vergleich der Pulse sind jeweils die maximalen/minimalen Spannungen in den Pulsen mittels Kreisen bzw. Kreuzen markiert.

maximalen/minimalen Spannungen in den Pulsen mittels Kreisen bzw. Kreuzen markiert. Es zeigt sich für alle Stromstärken bei beiden Pulsängen eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung. Durch die kurzen Pulse entstehen nur geringe Konzentrationsgradienten in Elektrolyt und Aktivmaterial, die Spannungsantwort basiert stattdessen größtenteils auf den rein ohmschen Widerständen sowie dem Ladungstransfer. Somit deutet die Übereinstimmung auf eine passende Parametrierung des ohmschen Widerstandes der Batterie durch den Ableiter- und Kontaktwiderstand sowie den Elektrolytwiderstand und des Ladungstransferwiderstandes hin. Der Vergleich zwischen simulierter und gemessener Spannung für alle vier getesteten Umgebungstemperaturen ist im Anhang in Abschnitt A.4.3 dargestellt.

Ein weiterer Vergleich nutzt die aufgenommenen Impedanzspektren. Die Simulation der Impedanzspektren erfolgt analog zu einer normalen Messung. Es werden Wechselströme mit verschiedenen Frequenzen als Eingangsprofil erstellt und die daraus simulierte Spannung ausgewertet. Dies geschieht für mehrere Frequenzen. In Abbildung 4.7 sind die Simulation sowie die Messwerte eines Impedanzspektrums bei 25 °C und 50 % Ladezustand dargestellt. Es sind deutlich die Einschränkungen der Impedanzberechnung über das physikalisch-elektrochemische Modell gegenüber der Messung zu erkennen. Der ohmsche Widerstand der Zelle wird leicht unterschätzt, was sich in einer Verschiebung des gesamten Spektrums bemerkbar macht. Im hochfrequenten Bereich sind in der Messung induktive Anteile durch die Verkabelung sowie den internen geometrischen Aufbau der Zelle vorhanden. Diese sind in der Simulation nicht abgebildet, auch die komplexe Geometrie der Zelle ist im Modell durch zwei planare Elektroden ersetzt. Der mittelfrequente Bereich mit dem Ladungstransferhalbkreis zeigt eine recht gute Übereinstimmung. Die Größe des Halbkreises wird gut wiedergegeben, wobei der Einfluss der porösen Struktur bei höheren Frequenzen in der Messung größtenteils durch die

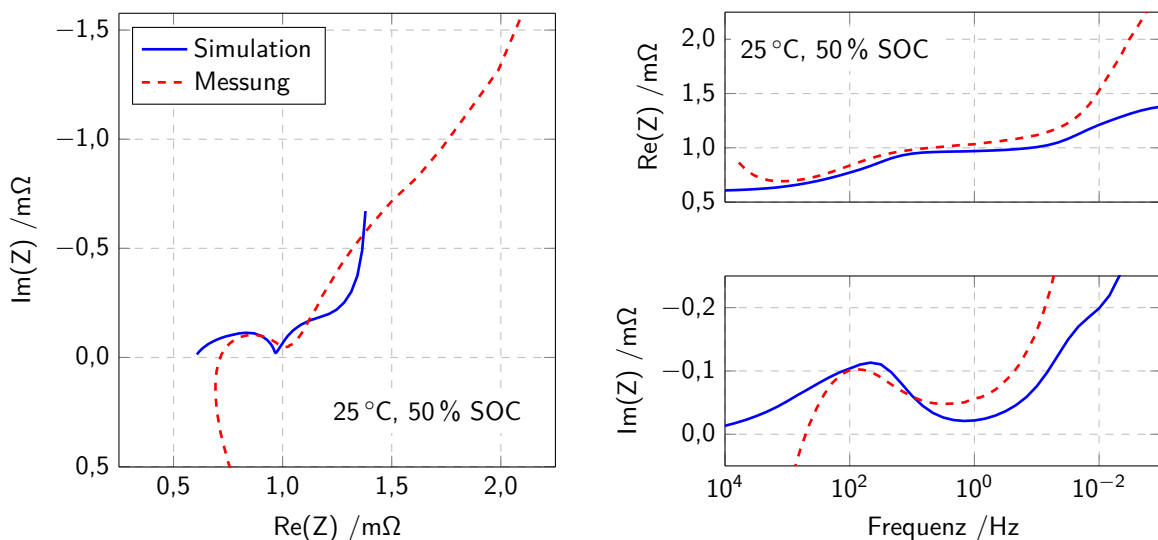


Abbildung 4.7: Vergleich der gemessenen und simulierten Impedanzspektren in Nyquist-Darstellung (links) sowie als Real- und Imaginärteil über der Frequenz (rechts).

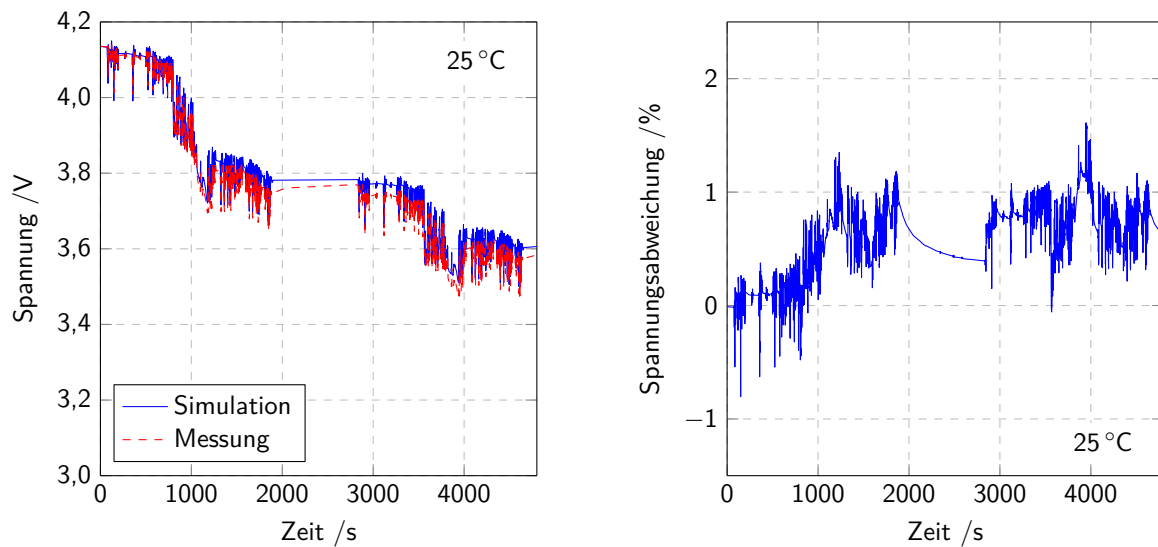


Abbildung 4.8: Vergleich der gemessenen und simulierten Spannung (links) sowie die Spannungsabweichung (rechts) aus dem realistischen Fahrprofil.

induktiven Anteile überdeckt wird. In der Frequenzdarstellung ist zudem eine leichte Verschiebung des Ladungstransferhalbkreises hin zu höheren Frequenzen vorhanden. Das niederfrequente Diffusionsverhalten wiederum zeigt deutliche Abweichungen zwischen Modell und Messung. Der Abstraktions- und Vereinfachungsgrad des Modells bezüglich Partikelform, -größe und Diffusionsart erlaubt hier keine Vorhersage der Messung. Eine weiterführende Diskussion der Einflüsse einer Partikelgrößenverteilung auf EIS wird in Abschnitt 5.4.2 durchgeführt. Der Vergleich weiterer Simulationen und Messungen von Impedanzspektren bei unterschiedlichen Temperaturen und Ladezuständen ist im Anhang in Abschnitt A.4.4 dargestellt.

Nach der Validierung anhand von synthetischen Profilen wird zusätzlich noch ein realistisches Fahrprofil getestet, um die Anwendbarkeit auch für reale Anwendungen zu demonstrieren. Es handelt sich bei dem Profil um Daten aus einer Testfahrt, welche auf eine Einzelzelle skaliert wurden. Der Vergleich zwischen simulierter und gemessener Spannung sowie die Spannungsabweichung sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Insgesamt zeigt sich auch hier wieder eine Verschiebung der simulierten gegenüber der gemessenen Spannung. Die Spannungsabweichung liegt größtenteils zwischen 0 % und 1 %, mit einigen Spitzen darüber und darunter. Insgesamt zeigt sich somit während des realistischen Profils ebenfalls die bereits in der reinen Entladung vorhandene leichte Abweichung wegen etwas zu niedriger Überspannung. Vergleiche für alle vier getesteten Umgebungstemperaturen sind im Anhang in Abschnitt A.4.3 zu finden.

4.4 Zusammenfassung

Die Validierung zeigte eine gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den Messwerten, sofern die Zelltemperatur nahe bei 25 °C lag. Bei anderen Temperaturen

zeigten sich zum Teil deutliche Abweichungen, die auf die Temperaturabhängigkeit der Lithium-Diffusion im NMC zurückgeführt werden konnten. Diese Abweichungen traten auch schon durch die Selbsterwärmung der Zelle bei hohen Entladeströmen auf. Nach einer Anpassung dieses Wertes auf eine Literaturangabe zeigte sich über den kompletten getesteten Temperaturbereich eine gute Übereinstimmung. Es konnte somit gezeigt werden, dass sich rein aus der Parametrierung von Einzelmaterialparametern das Verhalten der Gesamtzelle in geringen Fehlergrenzen nachbilden lässt. Dies gilt sowohl für die synthetischen Profile als auch für das realistische Fahrprofil.

5 Modellgestützte Zellanalyse

Nachdem in den vorhergehenden Kapiteln die Parametrierung der untersuchten prismatischen Hochleistungszelle durchgeführt wurde und dieser Datensatz, mit einer einzelnen Anpassung, validiert werden konnte, werden nun Simulationen zum besseren Verständnis des Systems Lithium-Ionen-Batterie sowie der untersuchten Zelle durchgeführt. Zunächst werden dazu die Beiträge einzelner Prozesse zum Impedanzspektrum der Vollzelle analysiert. Danach erfolgt die Simulation von Strompulsen, wie sie für die GITT genutzt wurden, und eine Auftrennung der Spannungsantwort in die zugrundeliegenden Reaktionen. Anhand der DVA von Entladekurven unterschiedlicher Stromraten wird die Inhomogenität der Reaktionen in der Anode betrachtet. Zum Abschluss werden die Auswirkungen von Partikelgrößenverteilungen auf verschiedene Profile untersucht.

5.1 EIS-Untersuchung

Ein wichtiges Messverfahren für die Untersuchung von Lithium-Ionen-Batterien ist die EIS. Diese ermöglicht eine zerstörungsfreie Analyse der Zelle und wird deshalb auch gerne bei Alterungstests genutzt, um neben dem reinen Kapazitätsverlust und Anstieg des Innenwiderstands detailliertere Aussagen über Veränderungen im Zellinneren machen zu können. Üblicherweise erfolgt die Auswertung von Impedanzspektren durch die Anpassung eines elektrischen Ersatzschaltbildes und anschließende Zuordnung der Ersatzschaltbildelemente zu den Prozessen der Batterie. Unterstützt werden kann diese Anpassung durch Nutzung weiterer Analyseverfahren wie der DRT, die auch hier genutzt wird. Diese Zuordnung basiert jedoch immer auf einer Vielzahl von Annahmen und ist ohne die Nutzung von Referenzelektroden oder der Vermessung von Einzelelektroden nicht eindeutig durchführbar. Hier bietet die modellgestützte Zellanalyse deutliche Vorteile, da im Modell jeder Einflussfaktor einzeln an- und abschaltbar ist. Im Folgenden werden die einzelnen Einflussfaktoren von Anode, Kathode und Elektrolyt auf die Zellimpedanz aus dem Modell abgeleitet.

5.1.1 Kathode

Zunächst erfolgt die Untersuchung der Einflüsse der Kathode. Dazu werden Simulationen des Impedanzspektrums der kompletten Zelle sowie unter Maskierung von Anode, Separator und weiteren Einflussfaktoren durchgeführt. Alle Simulationen erfolgen bei 50 % Ladezustand und 25 °C. Der Nyquist-Plot sowie die entsprechende DRT-Analyse der Simulationen sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

Nach der Simulation der kompletten Zelle (blaue Linie) entsprechend der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Parametrierung wird der Einfluss von Anode und Separator

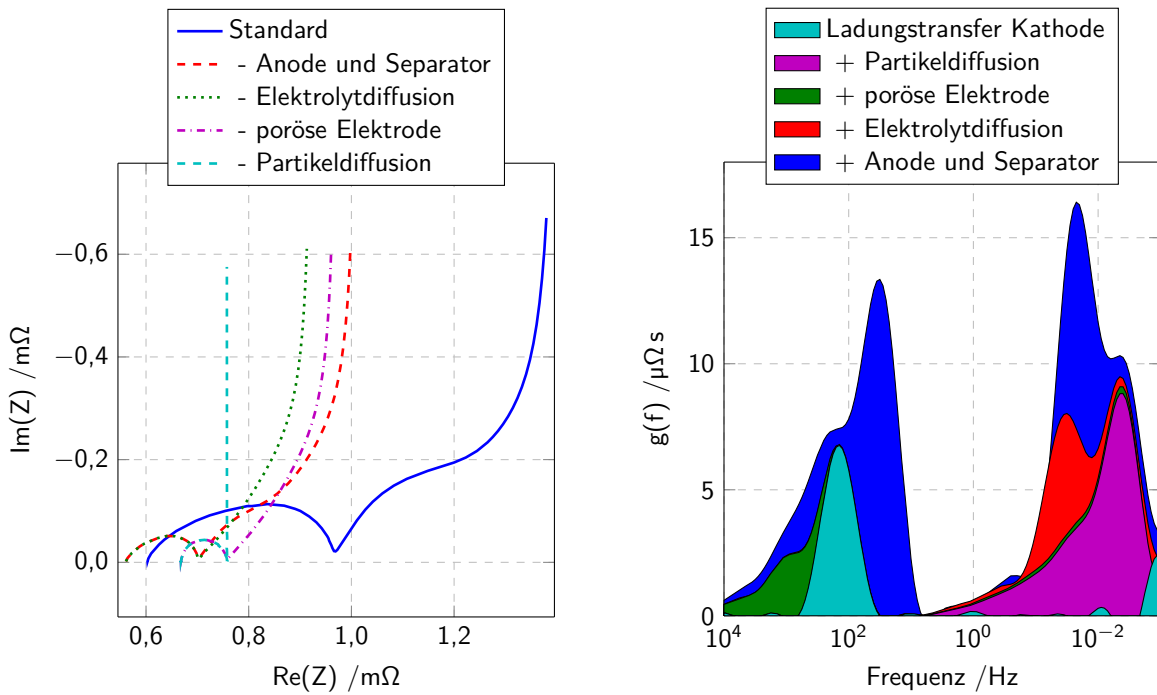


Abbildung 5.1: Nyquist-Plot (links) und DRT (rechts) von Impedanzspektren der kompletten Zelle sowie der Kathode unter schrittweiser Ausschaltung von Einflussfaktoren. Gleiche Farben in beiden Grafiken beziehen sich jeweils, trotz abweichender Beschreibung in der Legende, auf die gleiche Simulation. Die Simulationen werden bei 50 % Ladezustand und 25 °C durchgeführt.

im ersten Schritt (rote Linie) ausgeschaltet. Dazu wird zum einen der Bruggemann-Faktor für Anode und Separator auf 0 gesetzt, um ohne Änderung der Porosität und damit des Elektrolytvolumens den Einfluss der porösen Struktur auf Elektrolytdiffusion und -leitfähigkeit auszuschalten. Zum anderen werden die Eigenschaften der Anode verändert, indem die OCV auf 0 V, die Austauschstromdichte auf 1 A/cm² und die Doppelschichtkapazität auf 0 F/m² gesetzt werden. Die Lithiumdiffusion in den Partikeln wird unterdrückt, indem die Schalenanzahl in der Anode auf 1 reduziert wird. Im Nyquist-Plot zeigen sich die Auswirkungen durch eine deutliche Verringerung des Ladungstransferprozesses sowie eine Verkleinerung der Elektrolytdiffusion unter dem Diffusionsast. Im nächsten Schritt (grüne Linie) wird t_+ für die gesamte Zelle auf 1 gesetzt, somit erfolgt die Ionenleitung im Elektrolyten komplett durch die Lithium-Ionen und es bildet sich kein Konzentrationsgradient im Elektrolyt mehr aus. Im Nyquist-Plot verschwindet durch diese Änderung die Elektrolytdiffusion unter dem Diffusionsast komplett. Als dritter Schritt (magenta Linie) wird die Auflösung des Modells auf jeweils nur noch eine Schicht für Kathode, Anode und Separator reduziert. Hierdurch existiert keine Verteilung der Ladungstransferreaktion über die Elektrodenstärke mehr. Damit entfällt der Einfluss der porösen Elektrodenstruktur auch für die Kathode, wodurch der Ladungstransferprozess zu einem perfekten Halbkreis wird. Der letzte Schritt (türkise

Linie) reduziert die Anzahl der Kugelschalen auch für die Kathode auf nur noch eine Schale, dadurch findet auch hier keinerlei Lithiumdiffusion im Partikel mehr statt. Der Diffusionsast im Nyquist-Plot reduziert sich auf einen rein kapazitiven Ast durch die Änderung der OCV über der Lithiierung.

Die Betrachtung der einzelnen Prozesse in der DRT-Analyse erfolgt jetzt in umgekehrter Reihenfolge. Durch die schrittweise Hinzunahme weiterer Einflussfaktoren zeigen sich die jeweiligen Prozesse als hinzukommende Flächen in der DRT-Analyse. Im komplett reduzierten Modell des letzten Schrittes ist, nach dem Abzug des kapazitiven Astes für die Durchführung der DRT, nur noch der Ladungstransfer vorhanden. Dieser Prozess zeigt sich deutlich bei knapp 150 Hz. Die weiteren türkisen Flächen im niederfrequenten Bereich entstehen durch die Kompensation des kapazitiven Astes und stellen keine Prozesse in der Zelle dar. Durch die Hinzunahme der Partikeldiffusion entsteht der magenta dargestellte Prozess im niederfrequenten Bereich, mit einem Maximum bei 4 mHz. Dieser zeigt eine ausgeprägte Flanke hin zu höheren Frequenzen. Mehrere Schichten in der Simulation der Elektrode erlauben die Stromverteilung über die Elektrode und zeigen somit den Einfluss der porösen Elektrode. Dieser ist grün dargestellt und befindet sich bei höheren Frequenzen gegenüber dem Ladungstransferprozess. Zusammen mit dem Ladungstransferprozess bildet sich hierbei eine ähnliche Prozessform wie die Partikeldiffusion, allerdings fast 40 000-fach schneller. Die Elektrolytdiffusion fügt den rot gezeichneten Prozess bei knapp über 30 mHz hinzu. Da Anode und Separator ohne Einfluss der porösen Struktur simuliert werden, zeigt dieser Prozess vor allem die Elektrolytdiffusion in der Kathode. Bei der Simulation der kompletten Zelle kommt die blaue Fläche hinzu, welche alle Prozesse von Anode und Separator zusammenfasst. Diese werden im Folgenden noch weiter analysiert. Es zeigt sich jedoch schon an dieser Stelle die Stärke der modellgestützten EIS-Untersuchung, bei der durch die möglichen Beeinflussungen des Modells jeder einzelne Einflussfaktor deutlich dargestellt und zugeordnet werden kann.

5.1.2 Anode

Neben der Untersuchung der Kathode wird eine identische Analyse auch für die Anode durchgeführt. Die Simulationsergebnisse als Nyquist-Plot und DRT-Analyse sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Simulation erfolgte mit den gleichen Schritten wie bei der Untersuchung der Kathode. Der Nyquist-Plot zeigt deshalb auch die gleichen Veränderungen, allerdings in anderen Ausprägungen. Vor allem zeigt sich ab dem zweiten Schritt, in dem nur noch die Anode simuliert wird, nur noch ein sehr kleiner Diffusionsast. Dies hängt mit dem Ladezustand von 50 % zusammen, bei dem die Simulationen durchgeführt wurden. An dieser Stelle hat die OCV des Graphits nur eine sehr geringe Steigung, weshalb die differentielle Kapazität sehr groß ist.

Auch die DRT-Analyse zeigt ein ähnliches Verhalten zur Untersuchung der Kathode, allerdings mit Verschiebungen sowie Veränderungen in der Stärke der einzelnen Prozesse. Der Ladungstransfer der Anode ist deutlich ausgeprägter als bei der Kathode, dafür ist er mit einem Maximum bei 30 Hz etwas langsamer. Im Nyquist-Plot ist ein solcher Faktor 5 nicht auflösbar, durch die DRT-Analyse und getrennte Betrachtung der Elektroden können die Prozesse jedoch sehr gut separiert werden. Die Partikeldiffusion ist dagegen

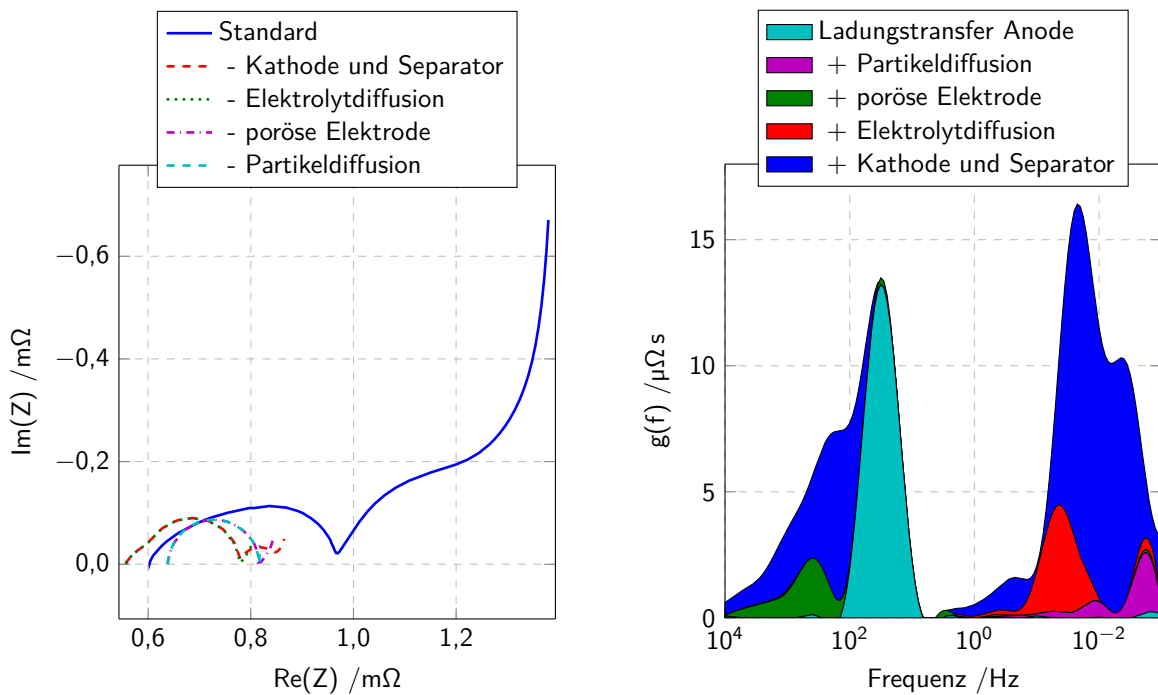


Abbildung 5.2: Nyquist-Plot (links) und DRT (rechts) von Impedanzspektren der kompletten Zelle sowie der Anode unter schrittweiser Ausschaltung von Einflussfaktoren. Gleiche Farben in beiden Grafiken beziehen sich jeweils, trotz abweichender Beschreibung in der Legende, auf die gleiche Simulation. Die Simulationen werden bei 50 % Ladezustand und 25 °C durchgeführt.

bei der Anode erheblich schwächer zu sehen, das Maximum ist ebenfalls zu tieferen Frequenzen verschoben und liegt bei ca. 1,8 mHz. Es zeigt sich ebenfalls eine ausgeprägte Flanke hin zu höheren Frequenzen mit deutlichen Nebenmaxima. Die poröse Struktur der Anode zeigt sich ebenso im hochfrequenten Bereich oberhalb des Ladungstransfers, auch hier ist zumindest eine Auflösung der ersten Maximums zu sehen, während es bei der Kathode mehr in der Flanke des Ladungstransferprozesses lag. Der absolute Wert ist dabei zwischen Anode und Kathode ähnlich, im Verhältnis zum Ladungstransfer ist die Ausprägung auf der Anode jedoch deutlich schwächer. Der Prozess der Elektrolytdiffusion ist in der Anode mit einem Maximum bei ungefähr 44 mHz etwas schneller als in der Kathode, dies passt gut zu der höheren Porosität und dem höheren effektiven Diffusionskoeffizienten in der Anode gegenüber der Kathode.

5.1.3 Elektrolyt

Nach der Untersuchung von Kathode und Anode erfolgt noch die Betrachtung des Elektrolyten. Wie in den vorhergehenden Untersuchungen schon festgestellt, zeigen sich die Auswirkungen des Elektrolyten in zwei Bereichen. Im hochfrequenten führt der Elektrolytwiderstand zu einer Stromverteilung über die Elektrodendicke und damit einer Verbreiterung des Ladungstransfers, während im niederfrequenten die Elektrolytdiffusion

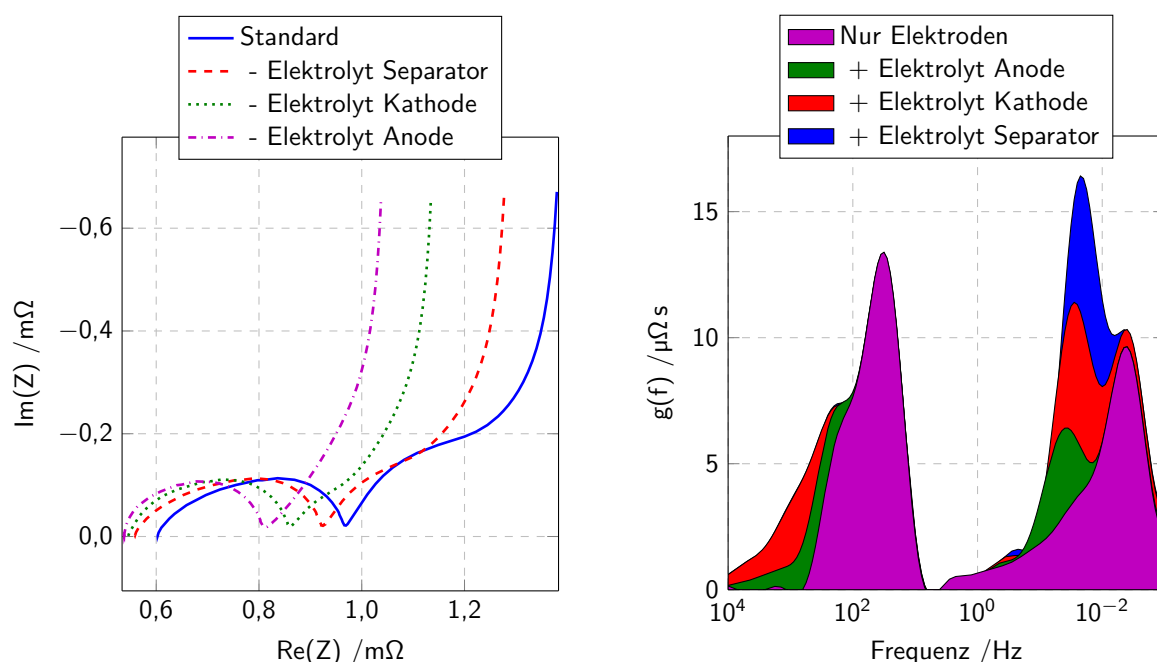


Abbildung 5.3: Nyquist-Plot (links) und DRT (rechts) von Impedanzspektren der kompletten Zelle unter schrittweiser Ausschaltung von Einflussfaktoren des Elektrolyten. Gleiche Farben in beiden Grafiken beziehen sich jeweils, trotz abweichender Beschreibung in der Legende, auf die gleiche Simulation. Die Simulationen werden bei 50 % Ladezustand und 25 °C durchgeführt.

als unabhängiger Prozess erkennbar ist. Hier werden die Einflüsse des Elektrolyten im Separator sowie Anode und Kathode getrennt. Dazu wird eine Simulation in drei Schritten vorgenommen, deren Ergebnisse als Nyquist-Plot und DRT-Analyse in Abbildung 5.3 dargestellt sind.

In jedem Schritt wird nacheinander der Bruggeman-Faktor von Separator, Kathode und Anode jeweils so auf negative Werte angepasst, dass die effektive Diffusion und Leitfähigkeit gegenüber freiem Elektrolyt um einen Faktor 10 beschleunigt ist ($\varepsilon^p = 10$). Im Nyquist-Plot schrumpfen dadurch in jedem Schritt der Ladungstransfer- sowie der Elektrolytdiffusionsprozess. Die DRT-Analyse zeigt im hochfrequenten nur Einflüsse des Elektrolyten in Anode und Kathode, der Separator hat hier keinerlei Auswirkungen. Dies ist konsistent mit der Vorstellung der Stromverteilung über der Elektrodendicke. Im niederfrequenten Bereich zeigt sich die Elektrolytdiffusion, hier gibt es Beiträge von Anode, Kathode und Separator. Die einzelnen Einflüsse lassen sich dabei nicht perfekt entkoppeln, sondern es zeigt sich durch die Hinzunahme weiterer Elemente immer eine leichte Verschiebung hin zu niedrigeren Frequenzen, unabhängig von der Reihenfolge des Hinzufügens. Hier scheint, neben der lokalen Porosität und Verwundenheit, vor allem die gesamte Diffusionsstrecke relevant für die Frequenz zu sein.

5.2 GITT

Da sich die Parametrierung des Diffusionskoeffizienten mittels GITT als teilweise problematisch herausstellte, wird die Methode am Modell evaluiert. Dazu werden Simulationen beider Elektrodenmaterialien, jeweils gegenüber Lithium-Metall als Gegenelektrode, durchgeführt. In den für die Vermessung der GITT genutzten Knopfzellen wurde Whatman GF/C mit 260 μm Dicke als Separator verwendet. Für diesen wird eine Porosität von 50 % bei einem Bruggemann-Koeffizienten von $p = 1,6$ angenommen. Die Austauschstromdichte von Lithium-Metall wird aus [Eck16] übernommen, sie beträgt 2,43 A/cm² bei der Simulationstemperatur von 25 °C. Die Lithiierungen von Graphit und NMC werden entsprechend den Messungen zur Temperaturabhängigkeit auf 15 % bzw. 70 % gesetzt. Die Pulsdauer beträgt 150 s bei einer Stromstärke von C/20.

Die Simulationsergebnisse aufgetragen über der Wurzel der Zeit sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Es zeigt sich für das Graphit eine leichte Abweichung von der Form einer Geraden, beim NMC ist hingegen kaum eine Abweichung vorhanden. Ebenfalls eingezeichnet sind die verwendeten Regressionsgeraden des Bereichs $\sqrt{t}$ von $6\sqrt{s}$ bis $12,2\sqrt{s}$, wie auch schon in Abschnitt 3.3.5 beschrieben. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten erfolgt ebenfalls wieder über Gleichung (3.17). Sie ergibt für das Graphit $8,64 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ sowie für NMC $8,33 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die im Modell implementierte Diffusion nach den Gleichungen (3.19) und (3.18) beträgt hingegen für Graphit $4,73 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ und für NMC $4,96 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die über GITT aus den Simulationsergebnissen berechneten Diffusionskoeffizienten liegen somit um knapp einen Faktor zwei über den implementierten Diffusionskoeffizienten, in Anbetracht der Spreizung über den SOC oder auch in Literaturangaben ist dies jedoch eine recht geringe Abweichung.

Eine genauere Betrachtung der Spannungsantworten des GITT-Pulses ermöglicht Abbildung 5.5. Dort sind die kompletten Pulse für Graphit und NMC dargestellt, mit einer farblichen Markierung der einzelnen Beiträge zur Spannung. Diese unterteilen sich in über den Puls (nahezu) konstante Überspannungen, die durch den Abzug des ohmschen Widerstands herausgerechnet werden, sowie einen sich über die Pulsdauer

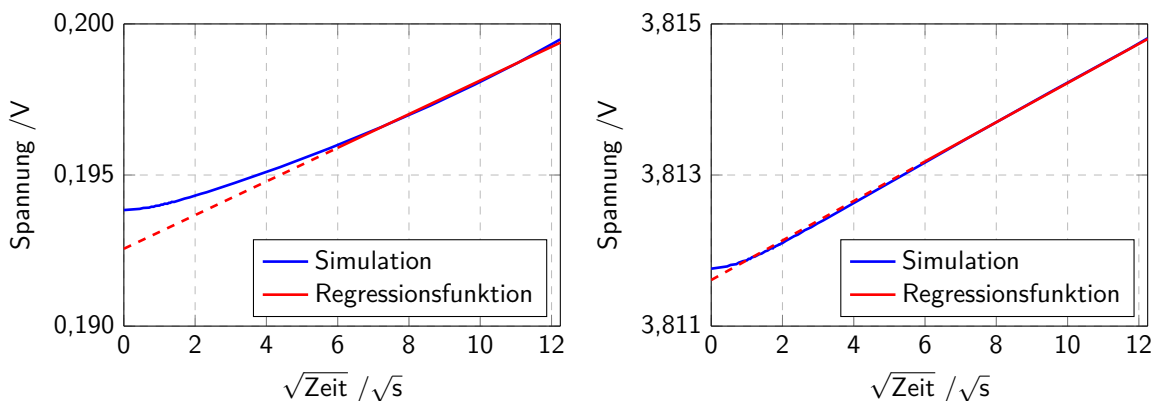


Abbildung 5.4: Auftragung der simulierten Spannung von GITT-Pulse über der Wurzel der Zeit mit jeweiliger Regressionsfunktion. Graphit (links) zeigt eine leichte Abweichung von der Geradenform, NMC (rechts) hingegen kaum.

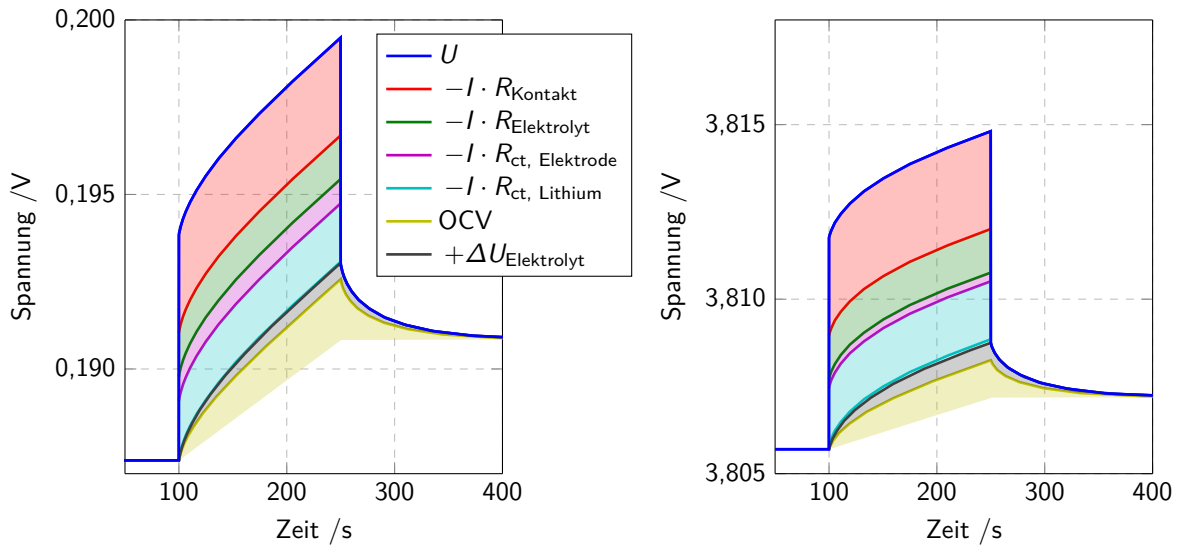


Abbildung 5.5: Simulationsergebnisse der Spannung eines GITT-Pulses (150 s mit C/20) für Graphit (links) sowie NMC (rechts). Die einzelnen Beiträge zur Spannungsänderung sind jeweils farblich markiert.

veränderten Anteil. In diesem Fall tragen der Kontaktwiderstand der Zelle, der Widerstand des Elektrolyten sowie die Ladungstransferwiderstände der Elektrode und des Lithiums zum ohmschen Widerstand bei. Sie sind für den Großteil der Spannungsantwort verantwortlich. Die über die Dauer des Pulses sich ändernden Größen sind die OCV sowie die Konzentrationsüberspannung des Elektrolyten. Dies zeigt das Problem der GITT, da eigentlich nur die Änderung der OCV die gewünschte Messgröße ist. In einer Messung lassen sich diese beiden Größen jedoch nicht trennen, weshalb dauerhafte Abweichungen der Messwerte zu erwarten sind. Die Änderung der OCV über die Pulsdauer wird durch die zusätzliche Spannung des Elektrolyten verstärkt, wodurch der Term $\frac{dU}{d\sqrt{t}}$ überschätzt wird. Dies führt, da der Term im Nenner eines Bruchs steht, zu einer Unterschätzung des Diffusionskoeffizienten.

5.3 Poröse Struktur

Bedingt durch die charakteristische Form der Graphit-OCV bietet sich die negative Elektrode für die Untersuchung von inhomogenen Prozessen an. Die Sichtbarkeit der Graphit-OCV und ihrer Plateaus sowie der Übergänge dazwischen in den Entladekurven der Vollzelle sind ein gutes Maß für die Gleichmäßigkeit der Graphitdelithierung. Für die Analyse von Zellen z.B. in Alterungstests mittels DVA werden deshalb relativ niedrige Stromraten gewählt, um Inhomogenitäten in der Anode zu vermeiden.

Bei normalen Entladestromraten sind die Merkmale des Graphits jedoch häufig überdeckt, so auch bei der hier untersuchten Zelle. In Abbildung 5.6 sind Entladekurven bei unterschiedlichen Stromstärken und 25 °C sowie deren Ableitungen dargestellt. Die

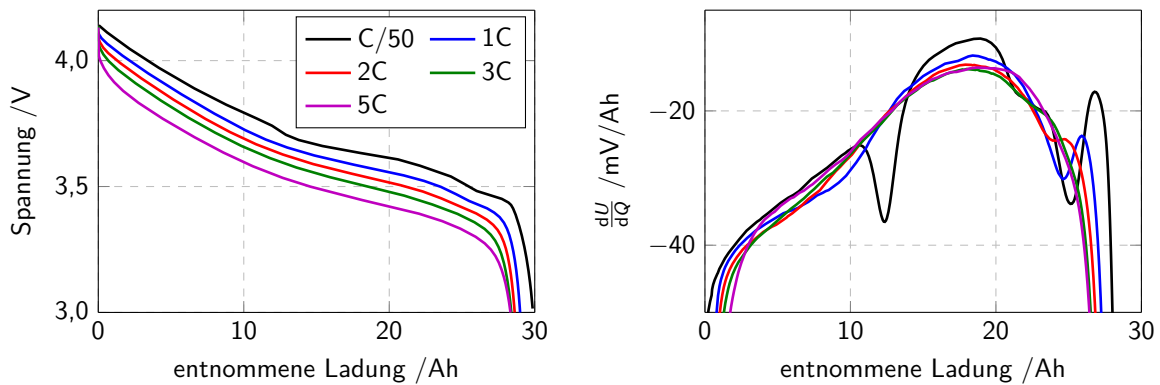


Abbildung 5.6: Gemessene Spannungen während der Entladung bei unterschiedlichen Stromstärken und 25 °C (links) sowie die Ableitung davon (rechts).

Spannungsänderung des Graphits in Stufe 2 ist nur bei der sehr langsamen Entladung der qOCV zu sehen, bei der 1C-Entladung ist noch eine leichte Änderung der Steigung zu sehen und bei den höheren Stromraten keinerlei Einfluss. Um 25 Ah herum gibt es noch eine zweite charakteristische Stelle, vermutlich durch die Stufen 3L und 4L-3L des Graphits. In der qOCV ist diese sehr deutlich, in der 1C-Entladung bereits stark verringert und bei 2C nur noch geringfügig vorhanden. Insgesamt sind somit bei normalen Stromstärken kaum noch Merkmale des Graphits in der Entladekurve zu erkennen.

In der Simulation ist dies mit der genutzten Parametrierung nicht zu erkennen. In Abbildung 5.7 sind Simulationsergebnisse von Entladungen mit unterschiedlichen Stromraten bei 25 °C dargestellt. Bei niedrigen Stromraten ist schon in den Entladekurven selbst die Stufe 2 des Graphits zu erkennen. Noch deutlicher fällt es in der Ableitung auf, wo sogar die 5C-Entladung noch ein entsprechendes Minimum zeigt. Insofern unterschätzt das Modell mit der verwendeten Parametrierung die Inhomogenität der Reaktion in der Anode.

Nach [End14] führt sowohl eine Verteilung der Partikelgrößen als auch eine niedrigere

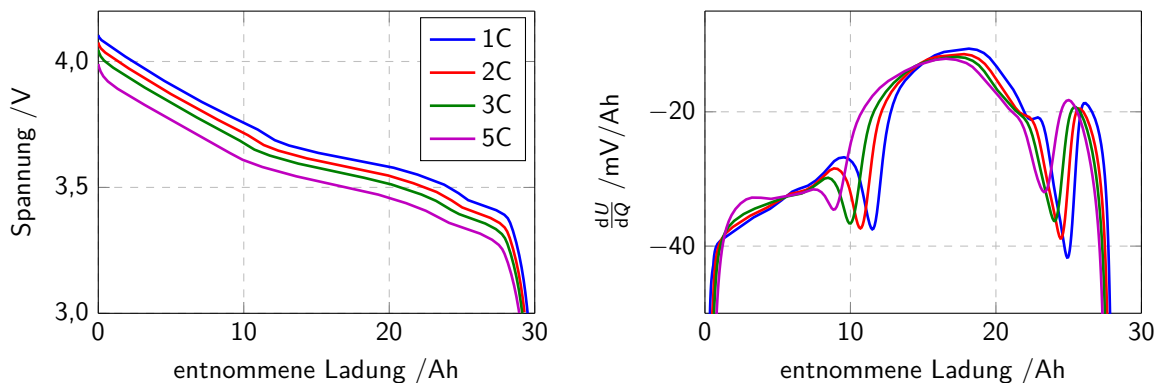


Abbildung 5.7: Simulierte Spannungen mit Standard-Parametrierung während der Entladung bei unterschiedlichen Stromstärken und 25 °C (links) sowie die Ableitung davon (rechts).

effektive Leitfähigkeit des Elektrolyten zu einer Glättung der Spannungskurve. Im Vorgriff auf Abschnitt 5.4 wird eine Partikelgrößenverteilung auf der Anode simuliert, um die Auswirkungen auf die Entladekurve der Vollzelle in Hinblick auf die Erkennbarkeit der Graphit-OCV zu untersuchen. Details zur Verteilungsfunktion der Partikelradien sind in Abschnitt 5.4.1 zu finden. Die Simulation ergibt jedoch, bis auf eine geringe Abnahme der Entladekapazität, nur geringe Veränderungen gegenüber der Simulation mit Standard-Parametrierung. Eine Erklärung für den kaum vorhandenen Einfluss der Partikelradien kann die angenommene sehr gute elektrische Anbindung aller Partikel an die Elektrodenstruktur sein, die nur geringe Überspannungen zwischen den unterschiedlich großen Partikeln zulässt.

Als zweite Größe wird die Verwundenheit der porösen Struktur in der Anode variiert. Wie bereits bei der Parametrierung ausgeführt, ergibt die zur Berechnung der Verwundenheit genutzte Formel nur einen begrenzten Wertebereich, während in der Literatur teilweise deutlich höhere Verwundenheiten angegeben werden. Der Bruggemann-Faktor wird für die Simulation so angepasst, dass der effektive Wert ε^p auf ein Fünftel des vorherigen Wertes reduziert wird. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Hier zeigt sich eine deutliche Glättung der Entladekurve, die sich auch in der Ableitung bestätigt. Im Bereich der Stufe 2 des Graphits ist selbst bei 1C, der niedrigsten simulierten Stromrate, nur eine leichte Änderung der Steigung zu erkennen. Das bei 25 Ah liegende Minimum hingegen kann, wie auch in den Messungen in Abbildung 5.6, für niedrige Stromraten erkannt werden, es verschwindet für höhere Stromraten. Insgesamt zeigt sich für diese Simulation eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen.

Durch die Änderung der Verwundenheit wird eine Inhomogenität in der Anodenreaktion erzeugt, die zu einer Glättung der Spannungskurve führt. Zur Darstellung dieser Inhomogenität ist in Abbildung 5.9 oben ein Vergleich zwischen der Simulation mit Standard-Parametern und der erhöhten Verwundenheit der Anode dargestellt. Gezeigt ist dabei jeweils die Stärke der Deinterkalationsreaktion, hier aufgetragen als Stromdichte relativ zu einer idealen Verteilung, über der Breite der Elektrode und der entnommenen

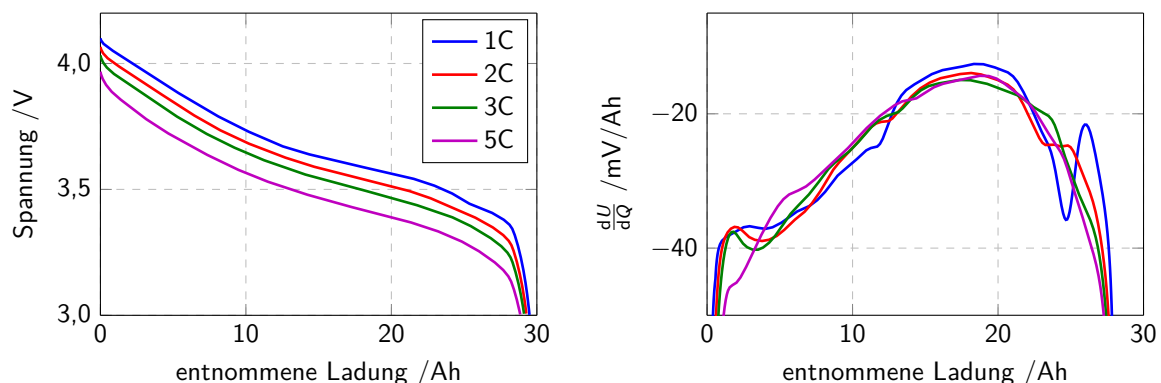


Abbildung 5.8: Simulierte Spannungen mit erhöhter Verwundenheit der Anode während der Entladung bei unterschiedlichen Stromstärken und 25 °C (links) sowie die Ableitung davon (rechts).

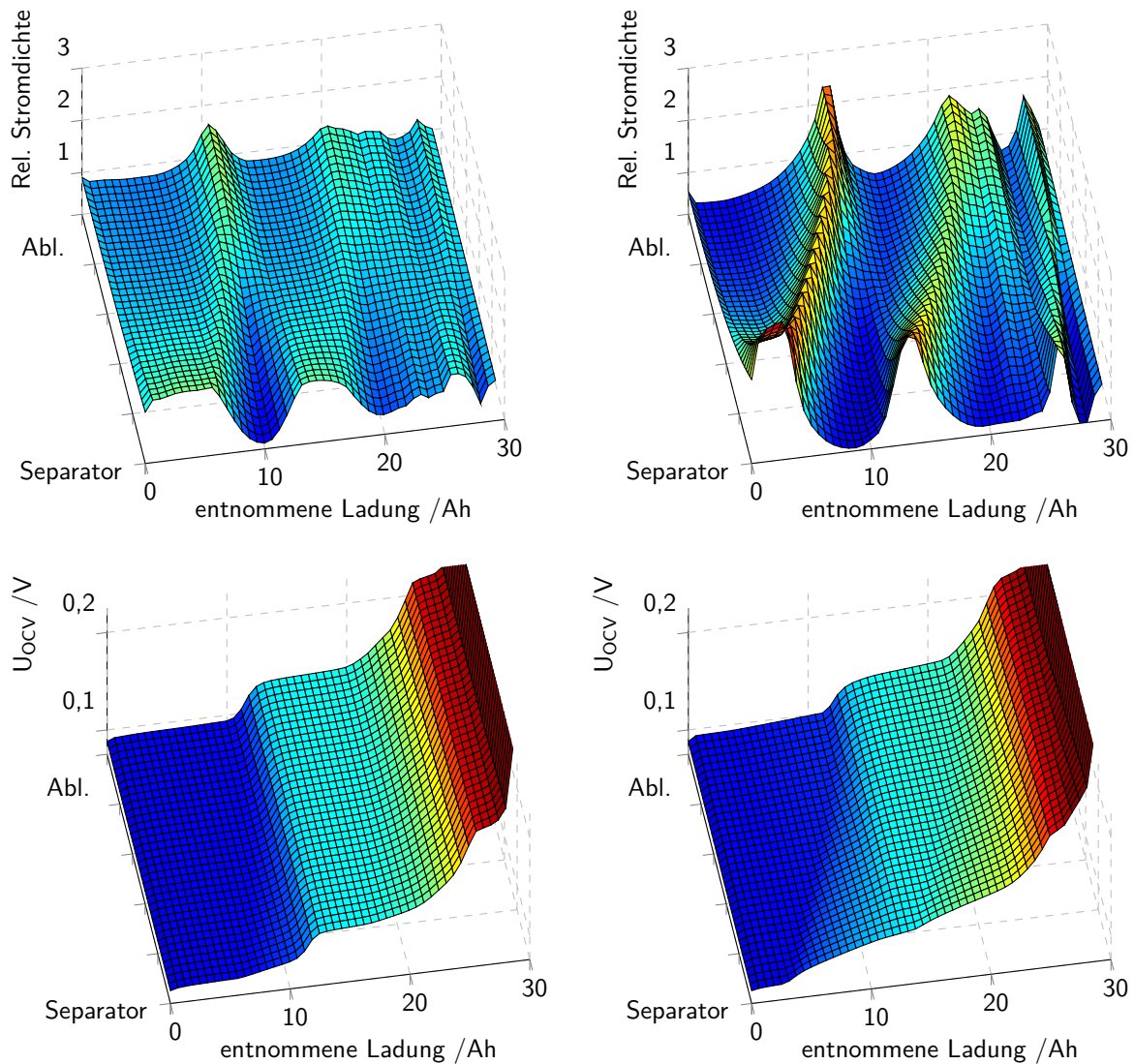


Abbildung 5.9: Verteilung der Deinterkalationsreaktion (oben) sowie der Graphit-OCV (unten) über der Breite der Elektrode und der entnommenen Ladung für Simulationen mit der Standard-Parametrierung (links) sowie der angepassten Verwundenheit (rechts). Gezeigt sind die Ergebnisse einer Entladung mit 1C bei 25 °C.

Ladung. Vorne in den Grafiken ist der separatornahe Bereich der Anode zu sehen, hinten der ableiternahe Bereich. Mit der Standard-Parametrierung (links) zeigt sich eine recht gleichmäßige Reaktion. Zu Beginn ist die Reaktion im separatornahen Bereich noch etwas verstärkt, was zu einem schnelleren Erreichen von Stufe 2 des Graphits und damit einer Erhöhung der OCV führt. Die Reaktion verlagert sich dann in den ableiternahen Bereich, bis auch dieser entsprechend stark lithiiert ist. Für die Simulation der erhöhten Verwundenheit zeigt sich eine deutliche Verstärkung dieses Prozesses. Es bilden sich sehr deutliche Reaktionszonen aus, die über die Entladung jeweils vom separatornahen in den ableiternahen Bereich wandern. Die zweite Reaktionszone bildet sich dabei direkt,

nachdem die erste Reaktionszone den Ableiter erreicht hat. Sehr deutlich ist die Inhomogenität auch bei der Betrachtung der OCV zu erkennen, welche unten in Abbildung 5.9 dargestellt ist. Mit der Standard-Parametrierung baut sich innerhalb der Elektrode kein Potentialgradient auf, der Übergang vom ersten zum zweiten Spannungsplateau des Graphits geschieht gleichzeitig für die gesamte Elektrode. Im Gegensatz dazu geschieht der Übergang in der Simulation der erhöhten Verwundenheit entlang der Reaktionszone, und damit zeitversetzt über die Breite der Elektrode. Zudem beginnt im separatorenahen Bereich die Beladung der Stufe 3L des Graphits und damit die weitere Erhöhung der OCV bereits, obwohl der ableiternahe Bereich sich noch in Stufe 2-1 befindet. Diese Gradienten der OCV über der Elektrodenbreite führen dann zu der Glättung der Gesamtzellespannung.

5.4 Partikelgrößenverteilung

Bislang wurde vereinfachend für alle Simulationen nur eine Partikelgröße pro Elektrode angenommen. Dies stellt eine stark vereinfachende Annahme dar. Wie bereits aus den Parametrierungsmessungen bekannt ist (siehe Abb. 3.4), liegt eigentlich eine Verteilung von verschiedenen Partikelgrößen vor. Jedoch ist diese Annahme sehr hilfreich bei der weiteren Auswertung von Parametrierungsmessungen, auch ist in vielen Simulationsprogrammen keine Partikelgrößenverteilung vorgesehen und die Reduktion auf eine Partikelgröße deshalb weit verbreitet. Um die durch diese Vereinfachung entstehenden Abweichungen für die hier untersuchte Zelle zu bestimmen, werden Simulationen mit einer Partikelgrößenverteilung durchgeführt und verglichen. Da das Verhalten der Anode stark davon abhängig ist, ob sich die aktuelle Lithiierung in einem Spannungsplateau der OCV befindet oder nicht, werden hier nur auf der Kathode verteilte Partikelgrößen genutzt.

5.4.1 Verteilung

Wichtige Parameter für die Simulation einer Lithium-Ionen-Batterie sind das Elektrodenvolumen und die Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode. Durch das Elektrodenvolumen wird die Kapazität der Batterie bestimmt, während an der Kontaktfläche der Ladungstransfer stattfindet und diese somit mit dem Ladungstransferwiderstand sowie der Doppelschichtkapazität korreliert ist. Um Abweichungen durch geänderte Volumen oder Oberflächen zu vermeiden, wird eine logarithmische Verteilungsfunktion aus [MDD+00] für die Partikelradien r verwendet, die sowohl den Volumenanteil ϵ_s als auch die spezifische Oberfläche erhält:

$$N(r)dr = \frac{3 \cdot \epsilon_s}{4 \cdot \pi^{1,5} \cdot \psi \cdot r_0^3} \cdot \exp \left(- \left(\frac{\psi}{4} \right)^2 - \left(\frac{\ln \left(\frac{r}{r_0} \right)}{\psi} \right)^2 - \frac{5}{2} \cdot \ln \left(\frac{r}{r_0} \right) \right) \frac{dr}{r} \quad (5.1)$$

Dabei ist r_0 der Radius des Ursprungspartikels. Die Breite der Verteilung wird durch den Faktor ψ gegeben, wobei sich für $\psi \rightarrow 0$ ein Dirac-Puls ergibt. In dieser Arbeit wird eine Verteilung mit $\psi = 0,7$ genutzt, wobei 33 Partikel mit Radien von $0,25 r_0$ bis $3,45 r_0$

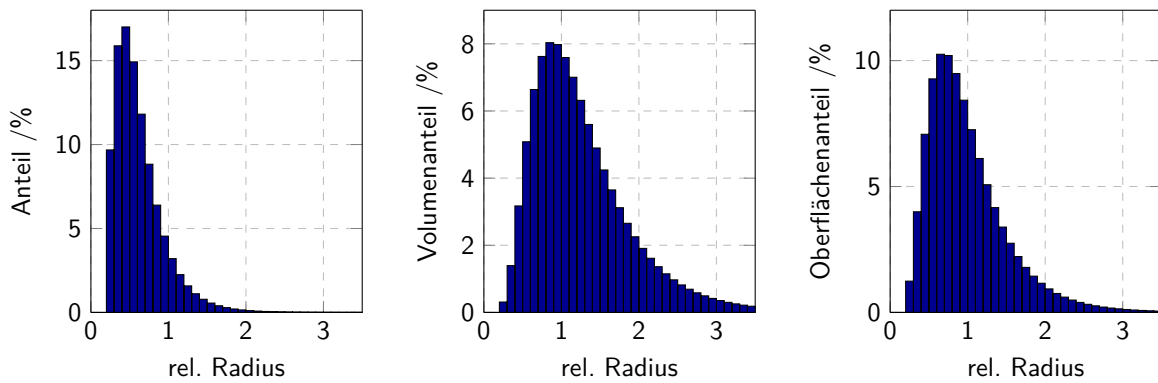


Abbildung 5.10: Verteilung der Partikelgrößen mit $\psi = 0,7$ (links) sowie die entsprechenden Volumenanteile (Mitte) sowie Oberflächenanteile (rechts) der jeweiligen Partikelgrößen.

in Schritten von $0,1 r_0$ simuliert werden. Die sich ergebende Partikelradienverteilung, normiert auf den ursprünglichen Partikelradius, ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Es zeigt sich eine deutliche Verschiebung hin zu kleineren Partikeln. Der Mittelwert des Radius beträgt dabei nur noch $0,62 r_0$ mit einem Median bei $0,55 r_0$. Ebenfalls in Abbildung 5.10 dargestellt ist die Verteilung des Volumens sowie der Oberfläche auf die Partikel. Trotz ihrer geringen Anzahl tragen auch die größeren Partikel deutlich zu Volumen und Oberfläche bei.

Die Unterteilung des Partikels in Schalen wird dabei entsprechend dem Partikelradius skaliert, ein doppelt so großer Partikel wird demnach auch mit der doppelten Anzahl an Kugelschalen simuliert.

Bei der Simulation von Partikelgrößenverteilungen bei gleichzeitiger Nutzung von Anbindungswiderständen an die Elektrodenstruktur ist die Verteilung der Anbindungswiderstände von großer Relevanz. Wird der Anbindungswiderstand einfach gleichmäßig auf alle Partikel aufgeteilt, führt dies zu einer starken Bevorzugung der kleinen Partikel. Eine Verteilung des Anbindungswiderstands nach dem Volumen der jeweiligen Partikel führt hingegen zu deutlich realistischeren Ergebnissen.

5.4.2 EIS

Für die Untersuchung der Einflüsse einer Partikelgrößenverteilung auf Impedanzspektren wird das Spektrum unter Standard-Bedingungen mit der EIS-Simulation der im vorigen Abschnitts beschriebenen Partikelgrößenverteilungen verglichen. Eine schematische Darstellung des Modells für die Verteilungssimulation ist in Abbildung 5.11 dargestellt, statt der zwei dort gezeigten RC -Elemente pro Volumenelement werden jedoch die oben erwähnten 33 verschiedenen Partikelgrößen simuliert. Zudem ist jede Elektrode in neun und der Separator in drei Volumenelemente unterteilt. Die Impedanzspektren werden jeweils ohne und mit Partikelgrößenverteilung von 10 kHz bis 1 mHz simuliert. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

Im Nyquist-Plot zeigt sich eine komplette Übereinstimmung der beiden Spektren für den Ladungstransferbereich. Da die Verteilungsfunktion der Partikelgrößen so gewählt ist,

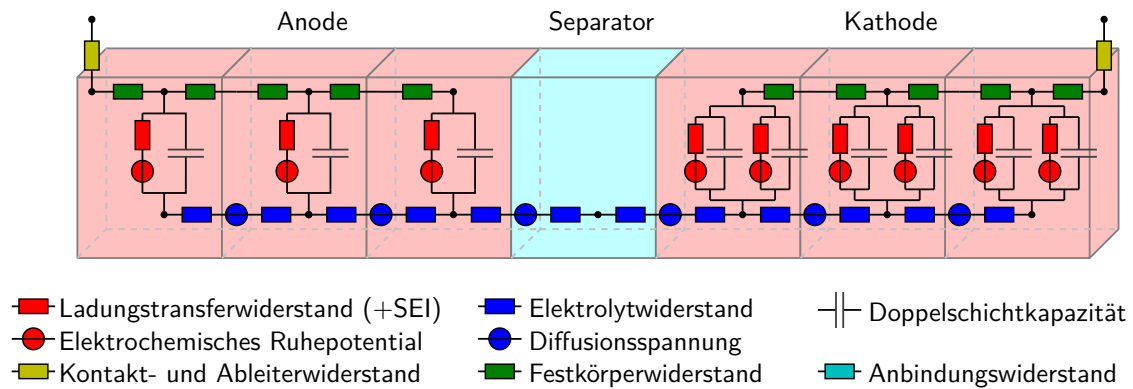


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung des elektrischen Netzwerks zur Simulation von EIS-Spektren mit Partikelgrößenverteilung. Statt der hier dargestellten 2 RC -Elemente werden in der Simulation jedoch 33 verschiedene Partikelgrößen verwendet. Zudem ist jede Elektrode in neun und der Separator in drei Volumenelemente unterteilt.

dass die gesamte Partikeloberfläche erhalten bleibt, entspricht dies auch den Erwartungen.

Erst im Diffusionsast ergibt sich eine Änderung durch die Partikelgrößenverteilung, wobei die Steigung durch die Verteilung abnimmt. Auch die DRT bestätigt die Übereinstimmung im hoch- und mittelfrequenten Bereich, erst oberhalb von 10^{-2} Hz treten Unterschiede zwischen den beiden Spektren auf. Während im Spektrum ohne Verteilung ein Prozess bei ungefähr 5 mHz zu erkennen ist, ist dieser bei Anwendung der Partikelgrößenverteilung zu niedrigeren Frequenzen verschoben und stärker ausgeprägt.

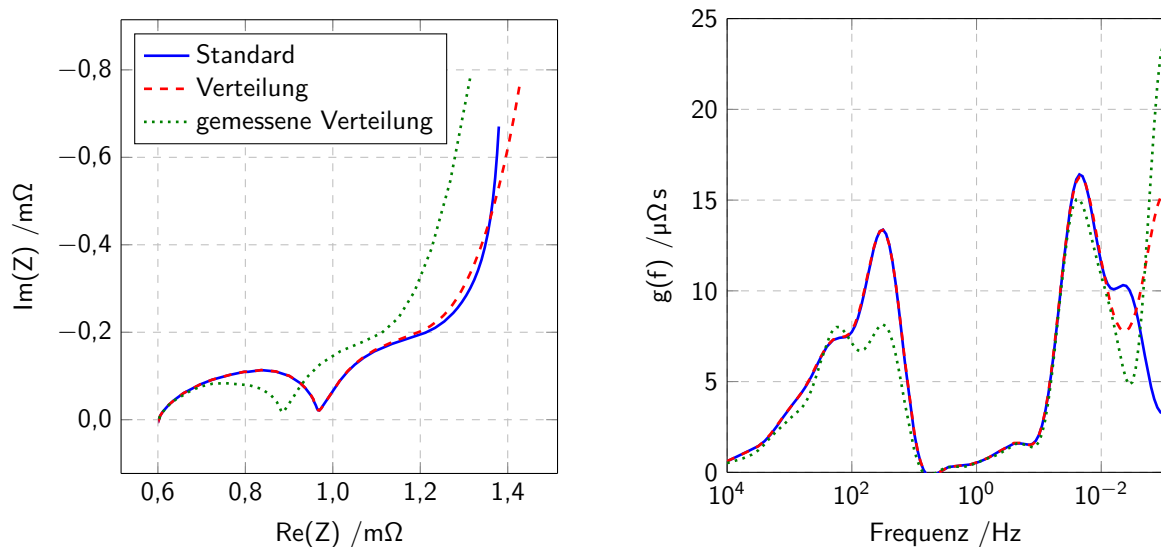


Abbildung 5.12: Nyquist-Plot (links) sowie DRT (rechts) jeweils einer EIS-Simulation von 10 kHz bis 1 mHz ohne und mit Partikelgrößenverteilung der Kathode sowie zusätzlich noch eine Simulation gemäß der gemessenen Verteilungen (siehe Abb. 3.4) für Anode und Kathode.

Vermutlich handelt es sich bei diesem sehr langsamen Prozess um Ausgleichsvorgänge zwischen den unterschiedlich großen und damit auch unterschiedlich schnell und stark beladenen Partikeln. Zum Ausgleich unterschiedlich stark beladener Partikel wird jeweils eine Deinterkalations- und Interkalationsreaktion benötigt, dieser Prozess ist deshalb sehr langsam.

Neben der Verteilung der Partikelgrößen auf der Kathode bei konstanter Oberfläche und Volumen werden noch Simulationen mit den in der Parametrierung gemessenen Partikelradien durchgeführt. Diese sind für Anode und Kathode in Abbildung 3.4 dargestellt. Für die Simulation werden alle Partikel größer als $0,5\mu\text{m}$ berücksichtigt, kleinere Partikel sind vermutlich Messartefakte. Die Simulation wird unter Beibehaltung des Aktivmasseanteils durchgeführt, die Kontaktfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt ist hierdurch jedoch nicht mehr konstant. Das Simulationsergebnis ist ebenfalls in Abbildung 5.12 dargestellt. Im Vergleich mit den beiden übrigen Simulationen zeigt sich eine Veränderung im Ladungstransferprozess. Durch die Veränderung der Oberfläche auf Anode und Kathode ist der Ladungstransferwiderstand vermindert. Da in dieser Simulation, sofern alle übrigen Parameter konstant bleiben, der Ladungstransferwiderstand antiproportional zur Oberfläche und die Doppelschichtkapazität proportional zur Oberfläche skaliert, hängt zumindest die Zeitkonstante der Ladungstransferreaktion nicht von der Oberfläche ab. Dies ist auch in der DRT zu erkennen. Der Diffusionsast hat verglichen mit der vorherigen Verteilungssimulation eine noch etwas geringere Steigung, dies liegt vermutlich in der größeren Spreizung der gemessenen Partikelradien begründet. Insgesamt zeigen sich jedoch keine grundlegenden und unerwarteten Veränderungen gegenüber der synthetischen Verteilungsfunktion.

5.4.3 Zyklen

Der Einfluss von Partikelgrößenverteilungen auf Zyklen ist besonders wichtig, da jedes Anwendungsprofil eine Zusammensetzung unterschiedlicher Zyklen ist. In diesem Abschnitt werden Zyklen mit verschiedenen Zyklientiefen um 50 % Ladezustand bei einer Stromstärke von 1C sowie 25°C untersucht. Es werden jeweils fünf Zyklen ohne Pause hintereinander simuliert, um einen eingeschwungenen Zustand zu erreichen.

Zunächst wird exemplarisch der Vergleich bei 5 % Zyklientiefe durchgeführt. Eine Gegenüberstellung von Spannungen sowie gemittelten Partikellithiierungen ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Die Spannungskurve ändert sich nur geringfügig durch die Implementierung einer Partikelgrößenverteilung, deshalb ist zusätzlich noch die Spannungsabweichung aufgetragen. Zu beachten ist dabei, dass die Zyklen beim mittleren Ladezustand mit einer halben Ladung gestartet wurden. Die Spannungsabweichung ist deshalb bei ca. der halben Ladung und der halben Entladung null. Danach steigt bzw. sinkt die Spannung bei der Partikelgrößenverteilung etwas stärker als bei der Simulation nur einer Partikelgröße, was auf eine stärkere Änderung der Oberflächenlithiierung hindeutet. Ebenfalls in Abbildung 5.13 dargestellt ist der jeweils über die Partikel gemittelte Lithiierungsgrad. Gezeigt sind jeweils separator- und ableiternahe Partikel. Die durchgezogenen Linien zeigen die Simulation mit nur einem Partikelradius, während die gestrichelten und gepunkteten Linien die kleinsten bzw. größten Partikel aus der Partikelgrößenverteilung darstellen. Die Verteilung führt zu einer stark unterschiedlichen

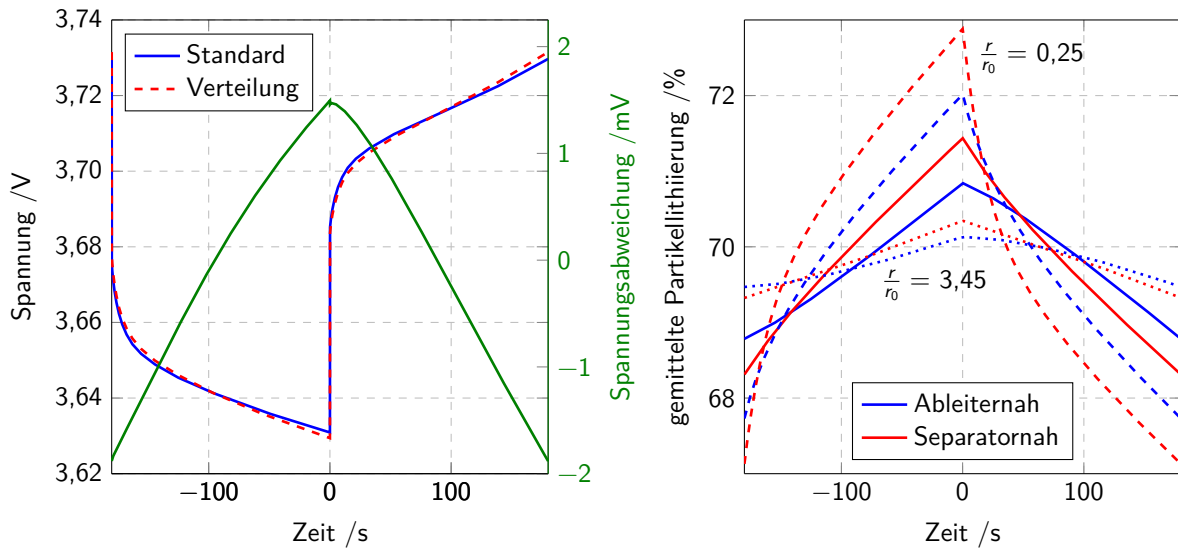


Abbildung 5.13: Vergleich der Spannungen von Simulationen mit und ohne Partikelgrößenverteilung über der Zeit (links). Mittlere Partikellithiierung über der Zeit (rechts) bei Simulationen mit einer Partikelgröße (durchgezogene Linie) sowie mit einer Partikelgrößenverteilung der positiven Elektrode (gestrichelt: kleinste Partikel, gepunktet: größte Partikel). Simuliert werden Zyklen mit 5 % Zykltiefe um 50 % SOC und einer Stromrate von 1C bei 25 °C. Gezeigt ist ein Entlade- und Ladezyklus, wobei die Zeitskala so verschoben ist, dass bis 0s entladen und ab dort geladen wird.

Ausnutzung der verschiedenen Partikelgrößen, wobei kleine Partikel überdurchschnittlich stark genutzt werden. Die Größe eines Partikels ist dabei für die Ausnutzung sogar ein deutlich wichtigeres Kriterium als die Lage innerhalb der Elektrode.

Die unterschiedliche Lithiierung der verschiedenen Partikelgrößen wird nun noch genauer betrachtet. Dazu sind in Abbildung 5.14 für drei Partikel die Lithiierungen der einzelnen Partikelschalen über der Zeit aufgetragen. Der obere Partikel entspricht der Standardsimulation und hat dementsprechend einen Radius von $1r_0$. Darunter dargestellt sind der kleinste ($0,25r_0$) und ein mittelgroßer ($2,25r_0$) Partikel aus der Simulation der Partikelgrößenverteilung. Die Simulation nur einer Partikelgröße zeigt sehr gut, wie sich im Laufe der Entladung Lithium in die Partikeloberfläche einlagert und dann ins Partikelinnere diffundiert. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s beginnt die Ladung und es findet eine Delithiierung der Oberfläche statt, während im Inneren immer noch eine Diffusion zur Partikelmitte stattfindet. Es gibt zu jedem Zeitpunkt einen deutlichen Konzentrationsgradienten innerhalb des Partikels. Dies ändert sich mit der Einführung der Partikelgrößenverteilung. Für den hier gezeigten kleinsten Partikel findet die Diffusion ins Partikelinnere so schnell statt, dass sich nur ein geringer Konzentrationsgradient ausbildet, stattdessen hat der gesamte Partikel eine recht einheitliche Lithiierung. Insgesamt zeigt dieser Partikel auch höhere und geringere Lithiierungen verglichen mit der

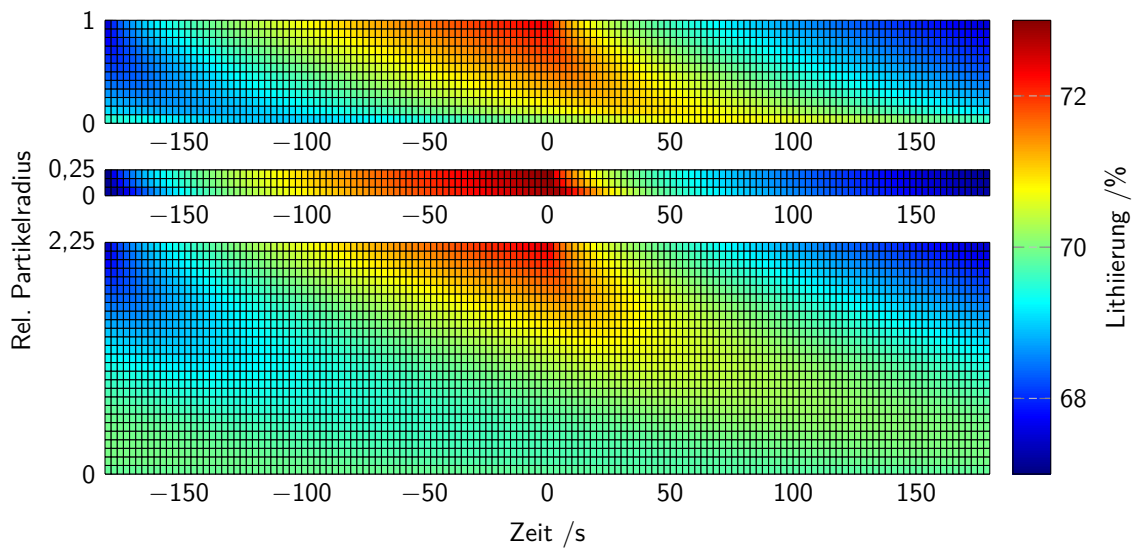


Abbildung 5.14: Detaillierte Partikellithiierung über der Zeit bei Simulationen mit einer Partikelgröße (oben) sowie mit einer Partikelgrößenverteilung der positiven Elektrode (mitte: kleinste Partikel, unten: mittelgroßer Partikel). Simuliert werden Zyklen mit 5 % Zyklientiefe um 50 % SOC und einer Stromrate von 1C bei 25 °C. Die Radien der einzelnen Partikelschalen entsprechen nicht der Simulation, sondern wurden so gewählt, dass jede Schale auch in der Darstellung die gleiche Fläche hat.

Simulation ohne Partikelgrößenverteilung. Der große Partikel hingegen hat deutliche Ähnlichkeiten zur Simulation ohne Verteilung. Auch hier zeigt sich ein deutlicher Konzentrationsgradient über den Partikelradius, die Konzentration der Partikelmitte ändert sich über den Zyklus so gut wie gar nicht.

Durch die schnelle Lithiierung der kleineren Partikel auf Grund ihres großen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses sinkt die für die weitere Einlagerung vorhandene Oberfläche. Dadurch kommt es bei längeren Pulsen auf den größeren Partikeln zu erhöhten Stromdichten, welche die Konzentrationsgradienten und damit auch die Oberflächenlithiierungen erhöhen. Dies erklärt dann auch die Spannungsabweichungen, welche zu Beginn dieses Abschnitts festgestellt wurden.

Für einen größeren Überblick über die ungleichmäßige Ausnutzung von kleinen und großen Partikeln werden Zyklen mit Zyklientiefen zwischen 0,1 % und 50 % simuliert und verglichen. Dazu wird für jede Zyklientiefe, jede Schicht der Simulation und jede Partikelgröße der Ladungsdurchsatz pro Volumen bestimmt und dieser auf den gemittelten spezifischen Ladungsdurchsatz normiert. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind jeweils für die separator- und ableiternahe Schicht in Abbildung 5.15 dargestellt. Neben der bereits gezeigten unterschiedlichen Ausnutzung über die Partikelgröße zeigt sich eine nochmals stärkere Abhängigkeit von der Zyklientiefe. Bei kleinen Zyklen unter 1 % haben separatornahe kleine Partikel einen sechsmal höheren Ladungsdurchsatz gegenüber dem Mittelwert. Selbst kleine Partikel in der Nähe des Ableiters werden immer noch fast dreimal so stark genutzt. Mit erhöhter Zyklientiefe gleicht sich die Ausnutzung von klei-

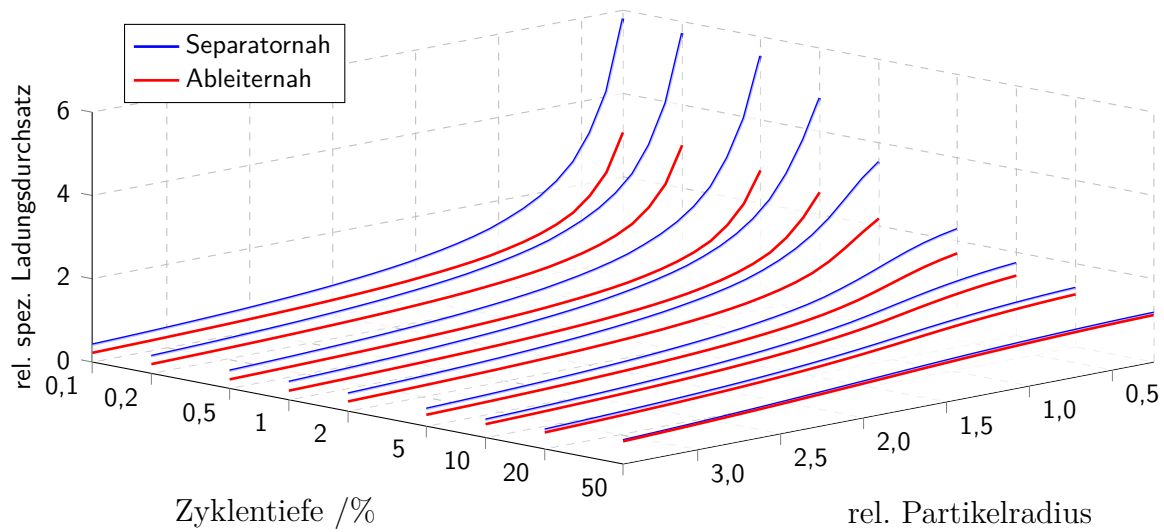


Abbildung 5.15: Verteilung des Ladungsdurchsatzes auf die Partikel unterschiedlicher Größen. Dargestellt sind für verschiedene Zyklentiefen jeweils die Ergebnisse von separator- und ableiternahen Partikeln. Sämtliche Simulationen werden um 50 % SOC bei einer Stromrate von 1C und 25 °C durchgeführt.

nen und großen Partikeln immer weiter an, da ein immer größerer Teil des zusätzlichen Ladungsdurchsatzes durch die großen Partikel getragen wird. Aus Vollzellentests ist bekannt, dass eine stärkere Zyklisierung häufig zu einer höheren Alterung führt. Insofern ist bei einer Partikelgrößenverteilung eine unterschiedliche Alterung je nach Partikelgröße zu vermuten, homogene Elektroden dürften die besten Lebensdauern aufweisen.

5.4.4 Fahrprofil

Am Beispiel des bereits in der Validierung (siehe Kapitel 4) verwendeten realistischen Fahrprofils werden die Auswirkungen einer Partikelgrößenverteilung auf Anwendungen untersucht. Es werden wieder Simulationen des Fahrprofils ohne sowie mit einer Verteilung der Partikelradien durchgeführt und verglichen. Die Auswirkungen auf den Spannungsverlauf während des Fahrprofils sind recht gering, größtenteils liegen die Spannungsabweichungen bei unter -10 mV, mit einer Spitze bis zu -15 mV. Interessanter ist der Blick auf die inneren Parameter der Zelle. Da ein Fahrprofil auch immer eine Überlagerung unterschiedlich großer Zyklen ist, wird hier die Verteilung des Ladungsdurchsatzes auf die verschiedenen Partikelgrößen betrachtet. Wie auch schon in den synthetischen Zyklen zeigt sich eine überdurchschnittlich starke Nutzung der kleineren Partikel, wobei die kleinsten Partikel fast dreimal so stark genutzt werden wie der Durchschnitt, während die größten Partikel nur auf eine ungefähr 0,7-fache Ausnutzung kommen. Das Fahrprofil entspricht somit von der Verteilung des Ladungsdurchsatzes auf die Partikelgrößen ungefähr einem Zyklus mit 2 % Zyklentiefe.

5.4.5 Entladekurven

Bislang wurden nur Zyklen um 50% Ladezustand betrachtet, die somit weder die obere noch die untere Spannungsgrenze der Batterie erreichten. Deshalb erfolgt noch der Vergleich von Entladekurven, bei denen vor allem der Schluss der Entladung von Interesse ist. Simuliert werden dabei Entladungen mit Strömen zwischen 1C und 5C sowie Umgebungstemperaturen von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es ergeben sich insbesondere für hohe Temperaturen und niedrige Entladeströme nur geringe Abweichungen im Spannungsverlauf und auch in der entnehmbaren Kapazität. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Strömen treten jedoch größere Abweichungen auf. Eine Darstellung der Spannungsverläufe ohne sowie mit Partikelgrößenverteilung bei einer Entladestromstärke von 3C und verschiedenen Umgebungstemperaturen ist in Abbildung 5.16 dargestellt.

Es zeigt sich durch die Partikelgrößenverteilung eine Absenkung der Spannung über die gesamte Entladung, die Abweichung steigt dabei mit abnehmender Temperatur an. Dieses Verhalten passt zu den Ergebnissen der Zykientests, bei denen auch eine über die Zykeldauer ansteigende Abweichung festgestellt wurde. Durch die schnelle Lithiierung kleiner Partikel steht nur noch eine geringere Oberfläche zur Verfügung, die zu stärkeren Gradienten in den Partikeln und damit auch zu steigenden Oberflächenlithiierungen führt. Insbesondere für niedrige Ladezustände kann dies zu einer kompletten Lithiierung der Oberfläche führen, welche ein Absinken der OCV und damit ein Ende der Entladung

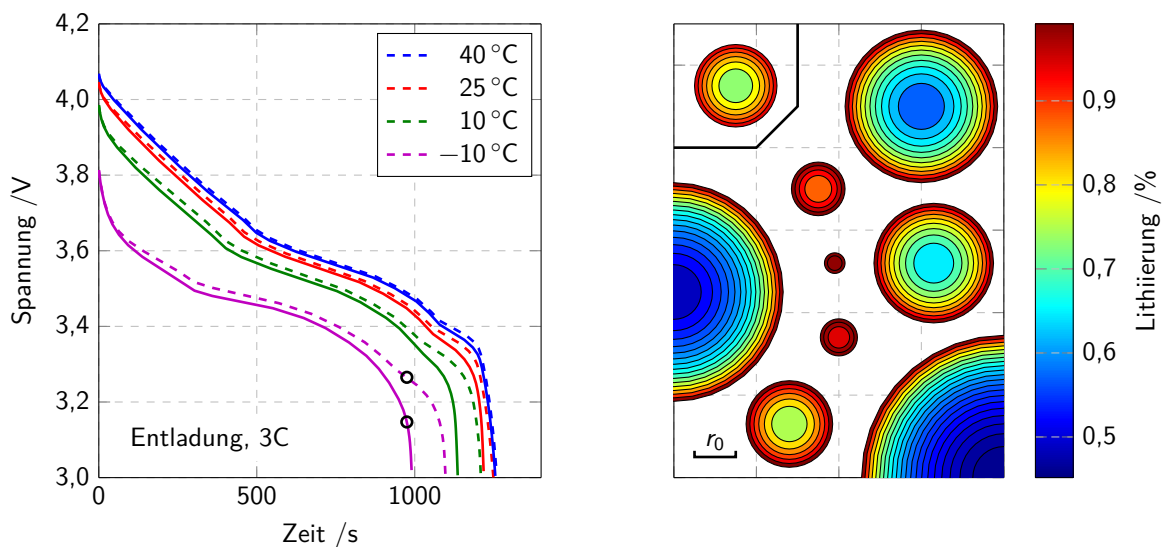


Abbildung 5.16: Vergleich von 3C Entladekurven ohne (gestrichelte Linien) bzw. mit (durchgezogene Linien) Partikelgrößenverteilung (links). Lithiierung einiger Partikelgrößen der Kathode (rechts) nach 975 s bei einer Entladung mit 3C und $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der oben links dargestellte Partikel entstammt der Simulation ohne Verteilung, ebenfalls unter gleichen Bedingungen. Die Radien der einzelnen Partikelschalen entsprechen nicht der Simulation, sondern wurden so gewählt, dass jede Schale auch in der Darstellung die gleiche Fläche hat.

bedeutet. Dementsprechend sinkt durch die Partikelgrößenverteilung auch die entnehmbare Kapazität, das Partikelinnere der großen Partikel kann hier nicht vollständig genutzt werden. Dieser Effekt tritt umso stärker auf, je langsamer die Diffusion ist, und somit vor allem bei niedrigen Temperaturen bzw. wenn bei höheren Strömen generell schon eine erhöhte Diffusion benötigt wird.

Ebenfalls in Abbildung 5.16 dargestellt ist die Lithiierung verschiedener Partikel zum Ende einer Entladung mit 3C und -10°C Umgebungstemperatur. Der entsprechende Punkt in der Entladekurve ist in der linken Grafik markiert. Der abgegrenzte Partikel oben links stammt aus der Simulation ohne Partikelgrößenverteilung, die übrigen Partikel sind eine Auswahl aus der Simulation mit Verteilung. Die Radien der einzelnen Partikelschalen entsprechen dabei nicht den wirklichen Radien in der Simulation, sondern wurden so angepasst, dass in den Partikelquerschnitten jede Schale die gleiche Fläche hat. Während der Partikel der Entladung ohne Verteilung an der Oberfläche noch nicht vollständig lithiiert ist, sind die Partikel der Entladung mit Radienverteilung schon sehr stark lithiiert. Die kleineren Partikel zeigen auch im Partikelinneren schon sehr hohe Lithiierungen, während die großen Partikel im Inneren noch Lithiierungen von unter 50 % aufweisen, was fast einer vollständigen Ladung entspricht. Dieses Volumen kann jedoch nicht mehr genutzt werden, da die Diffusion von der Oberfläche zu langsam ist.

5.5 Zusammenfassung

Die durchgeführten Simulationen zeigen deutlich die Möglichkeiten der physikalisch-elektrochemischen Modellierung zur Aufklärung von internen Zustandsgrößen der Zelle sowie zum Verständnis der ablaufenden Prozesse und ihrer Auswirkungen.

Über die modellgestützte EIS-Untersuchung ergibt sich die Möglichkeit, selbst im Frequenzspektrum sehr nah beeinanderliegende Prozesse zu trennen und eindeutig zuzuordnen, sofern sich die Effekte getrennt voneinander im Modell deaktivieren lassen. Es konnte gezeigt werden, dass dies für fast alle in der Batterie relevanten Prozesse möglich ist. Die erreichbare Prozessauflösung und -selektivität ist dabei deutlich höher, als sie es bei der Analyse von gemessenen Impedanzspektren sein kann.

Die Analyse der Spannungsantwort auf einen für GITT-Messungen genutzten Strompuls zeigte neben der gewünschten Spannungsänderung durch die OCV noch einen nicht unerheblichen Beitrag durch Konzentrationsgradienten im Elektrolyt. Somit konnten Abweichungen und Grenzen für die Nutzung dieser Methodik zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten im Aktivmaterial poröser Elektroden gezeigt werden.

Durch die Betrachtung der DVA von Entladeprozessen und Anpassungen der Modell-Parametrierung konnten die Inhomogenitäten auf der Anode analysiert werden. Während die Variation der Partikelradien nur geringe Veränderungen ergab, konnte durch die Erhöhung der Verwundenheit der Anode die in den Messungen beobachtete Glättung der Spannungskurve nachgebildet werden. Die Betrachtung der Elektrode hinsichtlich der zeitlich und räumlich aufgelösten Deinterkalationsreaktion und der OCV zeigte deutlich den inhomogenen Verlauf der Entladung.

Die Erweiterung des Modells zur Simulation von Verteilungsfunktionen wurde auf die Partikelgrößen der Kathode angewandt. Im Impedanzspektrum ergab sich durch

die Verteilung ein zusätzlicher Prozess bei sehr niedrigen Frequenzen, welcher durch Umladungen zwischen den unterschiedlich großen Partikeln entsteht. Die Simulation von Zyklen verschiedener Entladetiefen ergab vor allem für kleine Zyklen eine starke Abhängigkeit des Ladungsumsatzes von der Größe der Partikel, dieser Effekt ist deutlich stärker ausgeprägt als die Abhängigkeit von der Position in der Elektrode. Werden schließlich komplette Entladekurven simuliert, so zeigte sich unter hohen Stromstärken und niedrigen Temperaturen eine Verringerung der Entladekapazität, weil das Lithium von der Oberfläche der großen Partikel zu langsam ins Innere diffundiert, und somit die Kapazität der Kathode nicht komplett genutzt werden kann.

6 Simulation von Alterungseffekten

In diesem Kapitel werden verschiedene Effekte betrachtet, die bei Alterungstests am ISEA beobachtet wurden, und mit dem Modell nachgebildet. Zunächst wird dazu die teilweise Kapazitätserhöhung bei kalendarischen Alterungstests und Lagerung bei niedrigen Ladezuständen untersucht. Danach erfolgt die Simulation einer stark inhomogenen Alterung in der Zelle unter Ausbildung einer Deckschicht. Abschließend erfolgt noch die Betrachtung einer Abhängigkeit der DVA vom Ladezustand während der vorhergehenden Alterung.

6.1 Anodenüberstand

Zur Bestimmung der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien werden standardmäßig kalendarische Alterungstests eingesetzt, bei denen mehrere Zellen bei verschiedenen Temperaturen und Ladezuständen gelagert werden. Ein solcher Test beginnt mit der Vermessung der Batteriekapazität, des Innenwiderstands und gegebenenfalls weiterer Batterieparameter, einem sogenannten Check-up. Anschließend werden die Zellen auf den geplanten Ladezustand gebracht und gelagert. In regelmäßigen Abständen erfolgen dann weitere Check-ups zur Untersuchung des Zellzustandes. Die Kapazität der Zellen nimmt dabei über die Dauer der Alterungstests durch in SEI-Wachstum gebundenes Lithium und andere Alterungseffekte ab (eine Kurzzusammenfassung über Alterung ist Abschnitt 1.8 gegeben).

Zu Beginn solcher Alterungstests wird jedoch gelegentlich bei Lagerung in niedrigen Ladezuständen eine Erhöhung der Kapazität statt einem Kapazitätsverlust festgestellt [KGE+13; ENK+14; SKE+14]. Es muss also während des Alterungstests zu einer Freisetzung von für die Entladung verfügbarem Lithium in der Zelle kommen. Denkbar wäre hierbei eine teilweise Auflösung der SEI auf Grund der erhöhten Spannungslage der Anode während der Lagerung bei niedrigen Ladezuständen (SEI-Auflösung bei erhöhten Temperaturen wird in [VNW+05] erwähnt), aber auch eine Migration von Lithium aus schlecht angebundenen Bereichen. Ein solcher Bereich ist die flächenmäßige Überdimensionierung der negativen Elektrode, der sogenannte Anodenüberstand. Nach dem Zusammenbau der Zelle entsteht so ein Rand, auf dem die negative Elektrode keine gegenüberliegende positive Elektrode hat. Dieser liegt häufig in der Größenordnung von 1 mm und ist damit gegenüber den üblichen Abständen in der Zelle mit Schichtdicken von unter 100 μm sehr schlecht angebunden. Auswirkungen dieses Bereiches auf kalendarische Alterungstests werden in [LMS+17] besprochen, in [GSC+15] wird die langsame Diffusion von Lithium in bzw. aus den Überständen gezeigt.

Um den Effekt der Randüberstände und dessen Auswirkungen auf kalendarische Alterungsversuche im Modell nachzubilden, wird der Randbereich einer Lithium-Ionen-

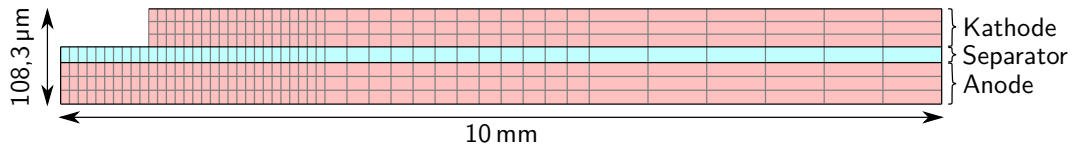


Abbildung 6.1: Darstellung des Gitters für die Simulation zum Anodenüberstand. Die Höhe ist gegenüber der Breite um einen Faktor 10 gestreckt.

Batterie simuliert. Der simulierte Ausschnitt hat eine Breite von 10 mm, die Kathode ist dabei jedoch nur 9 mm breit. Somit verbleibt ein Überstand von 1 mm. Die Schichtdicken und alle sonstigen Parameter entsprechen der Zusammenfassung in Tabelle 3.6, mit der in der Validierung geänderten Aktivierungsenergie der Lithiumdiffusion im NMC. Die Geometrie der Simulation ist in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt. Dabei ist der randnahe Bereich sehr fein aufgelöst, zum Inneren der Zelle hin werden die Volumenelemente dann größer.

Als Testprofil für die Simulation wird ein Start bei 50 % Ladezustand gewählt, da viele Batterien in diesem Zustand ausgeliefert werden. Danach erfolgt eine erste Kapazitätsmessung, bestehend aus einer Vollladung (Konstantstrom (CC)-Ladung mit 1C, danach CV-Phase bis C/10) sowie einer Entladung mit 1C. Anschließend erfolgte die Ladung auf den gewünschten Lagerungszustand sowie eine 14-tägige CV-Phase bei dieser Spannung. Zum Abschluss erfolgen direkt hintereinander drei Kapazitätsmessungen.

Der Spannungsverlauf der Simulationen bei 20 % und 100 % Lagerungs-SOC ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Für beide Simulationen ergibt sich eine Entladedauer von 3448 s im ersten Kapazitätstest, dieser Wert wird als Referenzwert auf 100 % gesetzt. Nach der Lagerung bei 20 % Ladezustand (3,573 V) ergibt sich im darauffolgenden Kapazitätstest ein erhöhter Wert von 101,8 % der Anfangskapazität. Der genaue Zahlenwert lässt sich natürlich nicht direkt auf experimentelle Alterungstests übertragen, da er von der genauen Geometrie und dem Verhältnis zwischen Randüberständen und aktiver Fläche bestimmt wird. Der generelle Effekt der Kapazitätserhöhung durch langsame Diffusion aus den Randüberständen lässt sich jedoch mit dem Modell sehr deutlich

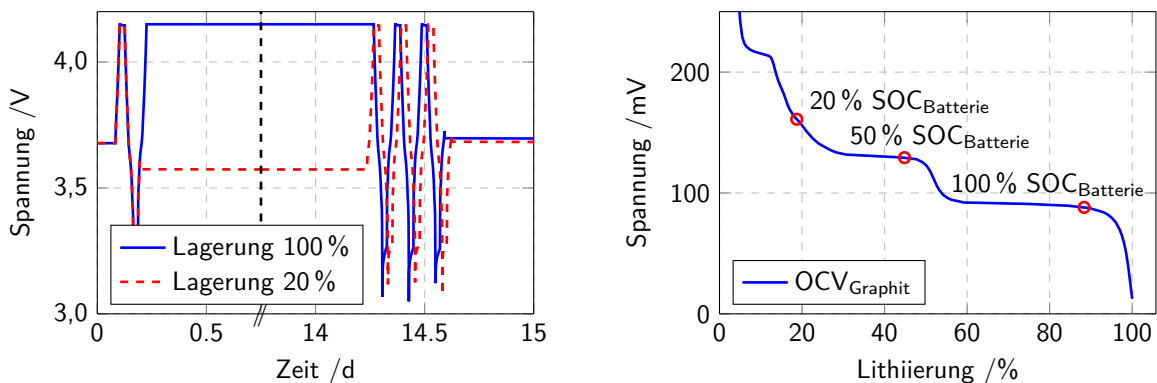


Abbildung 6.2: Spannungsverlauf der beiden Lagerungssimulationen über der Zeit (links) sowie die OCV des verwendeten Graphits (rechts).

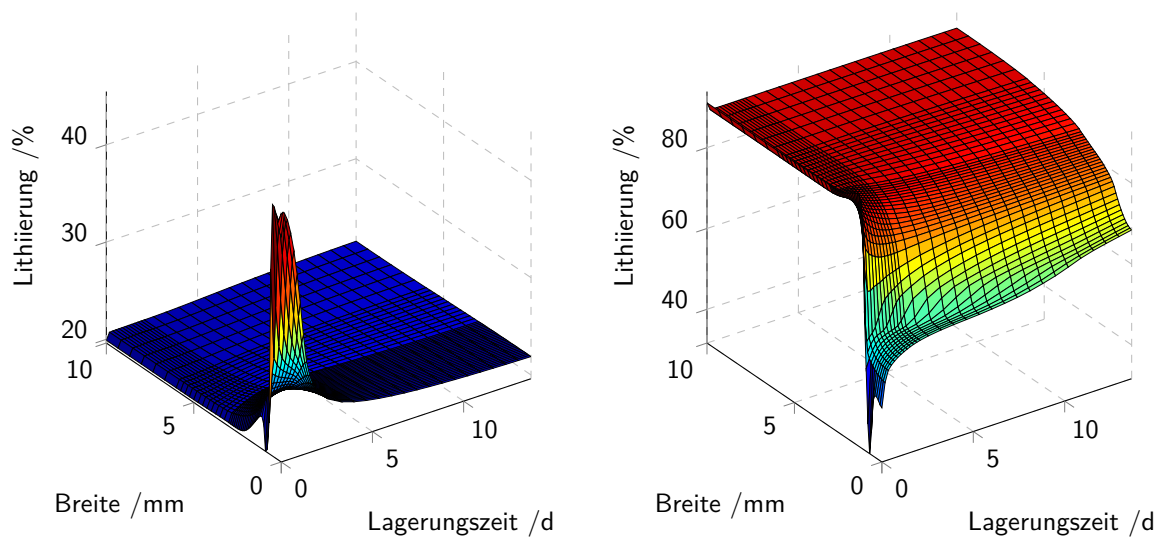


Abbildung 6.3: Anodenlithiierung über Elektrodenbreite und Lagerungsdauer für eine Lagerung bei 20 % (links) bzw. 100 % Ladezustand (rechts). Der Überstand befindet sich im Bereich von 0 mm bis 1 mm, danach folgen 9 mm mit Gegenelektrode.

nachweisen. Im Falle einer Lagerung bei 100 % Ladezustand ergibt sich ein gegenteiliger Effekt. Hier zeigt sich nach der Lagerung nur noch eine Restkapazität von 98,0 %. Dieser Effekt würde sich im Test zum Lithiumverlust durch reguläre Alterungseffekte addieren und somit zu einer erhöhten Alterungsrate zu Beginn der Alterung führen.

Im Gegensatz zu realen Alterungstests ermöglicht das Modell auch einen Einblick in die inneren Parameter der Batterie. In Abbildung 6.3 ist für beide Simulationen die Lithiierung der negativen Elektrode über der Elektrodenbreite und der Lagerungszeit aufgetragen. Der Überstand ist in beiden Grafiken im vorderen Bereich (0 mm bis 1 mm Breite) zu sehen. Zu Beginn der Lagerung ist der aktive Bereich mit Gegenelektrode auf einer einheitlich niedrigen bzw. hohen Lithiierung, während der Überstand eine Lithiierung von ungefähr 45 % aufweist. Im Falle der Lagerung bei 20 % findet eine verhältnismäßig schnelle Diffusion des Lithiums aus dem Überstand in den aktiven Bereich statt, bereits nach einem Drittel der Simulationsdauer liegt nur noch ein geringer Konzentrationsgradient vor. Bei der Lagerung mit 100 % Ladezustand finden sich hingegen zwei unterschiedlich schnelle Angleichungen. Zunächst erfolgt eine schnelle Diffusion von Lithium in den Überstand, bis ca. 60 % Lithiierung erreicht sind. Danach findet nur noch eine sehr langsame Diffusion statt, bei der auch zum Ende der Lagerungszeit noch ein starker Konzentrationsgradient vorhanden ist.

Die unterschiedliche Geschwindigkeit der Lithium-Diffusion aus bzw. in den Überstand lässt sich durch einen Blick auf die OCV der verwendeten Graphits erklären. Diese ist in Abbildung 6.2 dargestellt, ebenfalls sind dort Lithiierungen bei jeweils 20 %, 50 % und 100 % Ladezustand der Vollzelle eingezeichnet. Ausgehend von 50 % Ladezustand zu Beginn des Tests gibt es eine Potentialdifferenz von 32 mV zur Lagerung bei 20 % Ladezustand. Diese Potentialdifferenz führt zu einer stetigen Umladung aus

dem Überstand in den aktiven, niedriger lithiierten Bereich. Bei einer Lagerung mit 100 % Ladezustand liegt zu Beginn eine größere Potentialdifferenz von 41 mV vor, dies jedoch nur bis zu einer Graphit-Lithiierung von ca. 60 %. In diesem Bereich findet auf Grund der Potentialdifferenz auch ein schneller Ausgleich statt. Danach befinden sich Überstand und aktiver Bereich, trotz deutlich unterschiedlicher Lithiierungen, auf dem selben Plateau in der Graphit-OCV, und es kommt nur noch zu einer sehr langsamen weiteren Angleichung.

Neben dem Einfluss der Lagerung soll auch noch der Effekt von Kapazitätsmessungen betrachtet werden. Es kann durch Fehler in der Messhardware oder im Prüfprogramm dazu kommen, dass die Kapazitätsmessung oder nachfolgende Bestimmungen von Widerständen, Impedanzmessungen etc. unterbrochen werden und neu gestartet werden müssen. Nach der Lagerung werden deshalb drei komplette Kapazitätsmessungen hintereinander simuliert. In der Lagerung bei 20 % Ladezustand ergeben sich Kapazitäten von 101,8 %, 101,8 % und 101,9 %. Bei der Lagerung in niedrigen Ladezuständen ergibt sich somit keine Änderung durch die Durchführung mehrerer Kapazitätsmessungen. Dies ändert sich bei hohen Ladezuständen. Bei 100 % Ladezustand führt der mehrmalige Kapazitätstest zu einer Erhöhung der entnehmbaren Kapazität, die Simulation ergibt hier 98,0 %, 98,4 % und 98,8 % der Anfangskapazität. Während des Kapazitätstests kommt es hierbei zu starken Potentialdifferenzen zwischen Überstand und aktivem Bereich, so dass trotz der recht kurzen Dauer eine relevante Verschiebung von Lithium stattfindet. Dies sollte bei der Durchführung von Alterungstests bedacht werden, wenn Wiederholungen der regelmäßigen Check-ups nötig sind.

6.2 Deckschichtbildung

Ein weiterer Effekt eines Alterungstests, der hier untersucht werden soll, bezieht sich auf eine stark inhomogene Alterung innerhalb der Zelle. In einem größeren Alterungstest wurden zylindrische Hochleistungs-Zellen mit LFP|Graphit-Elektroden sowohl kalendarrisch als auch zyklisch gealtert und anschließend für eine Post-Mortem-Analyse geöffnet und untersucht. Während der Alterung wurde in regelmäßigen Abständen die Kapazität mittels einer 1C- sowie 0,25C-Entladung bestimmt. Weitere Details zu diesem Alterungstest können [LWS17] entnommen werden.

Die hier betrachtete Zelle wurde zyklisch mit 2C und 4 Ah Zyklentiefe um 50 % Ladezustand gealtert, dabei wurde die Umgebungstemperatur so geregelt, dass sich eine Gehäusetemperatur von 40 °C einstellte. Insgesamt wurden drei Zellen gleichzeitig unter diesen Bedingungen gealtert, von denen eine ein deutlich abweichendes Alterungsverhalten zeigte. Der Kapazitätsverlauf dieser Zellen ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Während zwei der Zellen ein sehr lineares Alterungsverhalten aufweisen, zeigt die erste Zelle eine deutlich stärkere Alterung, die sich in drei Bereiche unterteilen lässt. Zu Beginn liegt ebenfalls eine lineare Alterung vor, die Entladekapazität ist nur wenig abhängig von der Stromstärke. Daran anschließend kommt es zu einer schnellen Reduktion der Kapazität, wobei die Differenz zwischen 1C- und 0,25C-Entladung erst zu- und dann wieder abnimmt. Diese Kapazitätsdifferenz ist als eingefärbte Fläche dargestellt. Zum Ende des Tests hin verläuft die Alterung wieder eher linear, mit einer kleinen

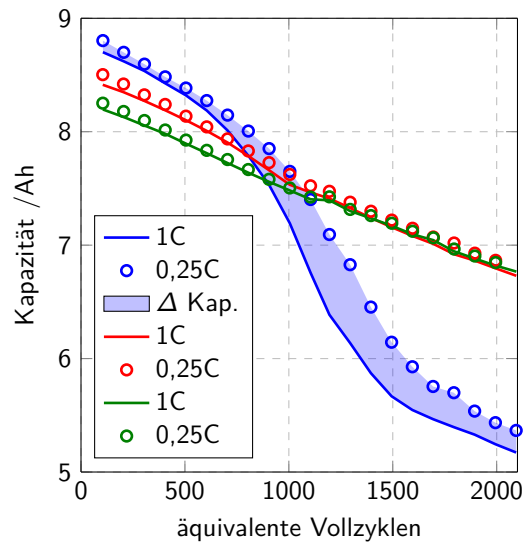


Abbildung 6.4: Gemessener Kapazitätsverlauf von drei LFP|Graphit-Zellen während der zyklischen Alterung mit 2C und 4 Ah Zyklientiefe um 50 % Ladezustand. Die Kapazität wurde bei Entladungen mit 1C sowie 0,25C bestimmt. Die Kapazitätsdifferenz beider Stromstärken ist für die erste Zelle zusätzlich als Fläche aufgetragen.

Stromratenabhängigkeit.

Bei der Öffnung dieser abweichend gealterten Zelle wurde eine stark inhomogene Alterung auf der negativen Elektrode festgestellt. Über die gesamte Länge des Wickels befindet sich in der Mitte ein dunklerer Streifen, während der linke und rechte Rand heller wirken. Ein Foto der geöffneten Zelle ist in Abbildung 6.5 (oben) dargestellt. Darunter sind Lasermikroskopieaufnahmen aus den drei Bereichen abgebildet. Während in den beiden äußeren Bereichen noch deutlich die Struktur der einzelnen Graphit-Partikel sichtbar ist, diese Bilder entsprechen den Aufnahmen einer frischen Zelle, ist im mittleren Bereich eine sehr starke Deckschichtbildung zu erkennen. Obwohl der mittlere Bereich im Foto am wenigsten gealtert erscheint, zeigt er unter dem Lasermikroskop die deutlichsten Veränderungen. Testzellen, die jeweils aus Proben der negativen Elektrode gegen Lithium gebaut wurden, zeigten jedoch nur eine geringe Abhängigkeit der Kapazität von der Entnahmeposition der Proben.

Eine Erklärung zum beobachteten Alterungsverlauf und den Ergebnissen der Post-Mortem-Analyse ist die Ausbildung einer zunehmend dichteren Deckschicht auf der negativen Elektrode, die eine Barriere für die Lithium-Ionen zwischen positiver und negativer Elektrode darstellt. In den Testzellen der Post-Mortem-Analyse konnte dieser Effekt jedoch nicht mehr nachgewiesen werden, da die Deckschicht beim Abrollen des Zellwickels und der Trocknung zahlreiche Risse bekam, wie auch in der Lasermikroskopieaufnahmen ersichtlich ist. Stattdessen konnte dort nur bestätigt werden, dass das Graphit auch im mittleren Bereich noch intakt war.

Aus diesem Grund soll die Auswirkung einer Deckschicht auf die Entladekapazität und deren Stromratenabhängigkeit simulativ betrachtet werden. Dazu wird ein Ausschnitt

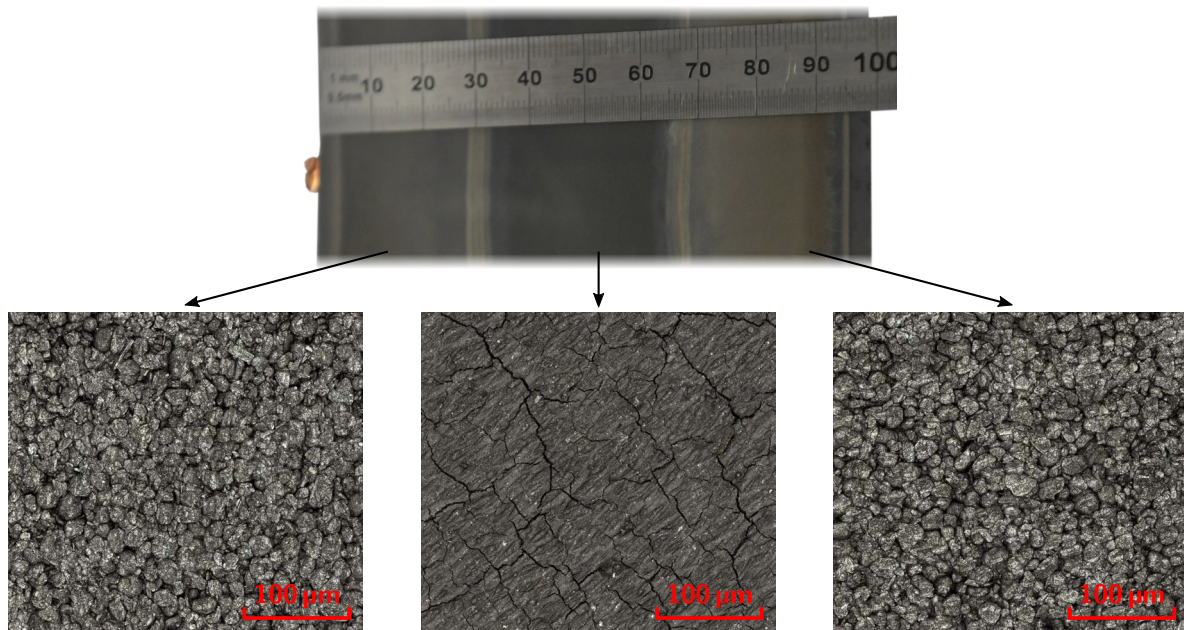


Abbildung 6.5: Foto (oben) sowie Lasermikroskopieaufnahmen (unten) der negativen Elektrode der ersten Graphit|LFP-Zelle aus Abb. 6.4 nach zyklischer Alterung.

einer Zelle simuliert, bei der ein Drittel der negativen Elektrode durch eine Deckschicht bedeckt wird, die sich im Bereich des Separators befindet. Das für die Simulation genutzte Gitter ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Der Bereich der Deckschichtbildung ist dabei in braun markiert. Zu Beginn der Simulation hat die Zelle einen homogenen Ladezustand von 50 %. Es wird dann eine Vollladung der Zelle (CC-Ladung mit 1C, danach CV-Phase bis C/10) sowie eine anschließende Entladung mit 1C bzw. 0,25C simuliert. Diese Simulation wird für unterschiedliche Durchlässigkeiten der Deckschicht simuliert, beginnend mit der gemessenen Parametrierung ($\varepsilon^p = 0,222$) und einer anschließenden Erhöhung der Verwundenheit bei einer Porosität von 10 %. Durch die Erhöhung der Verwundenheit sinken die effektive Leitfähigkeit und Diffusion des Elektrolyten stark ab,

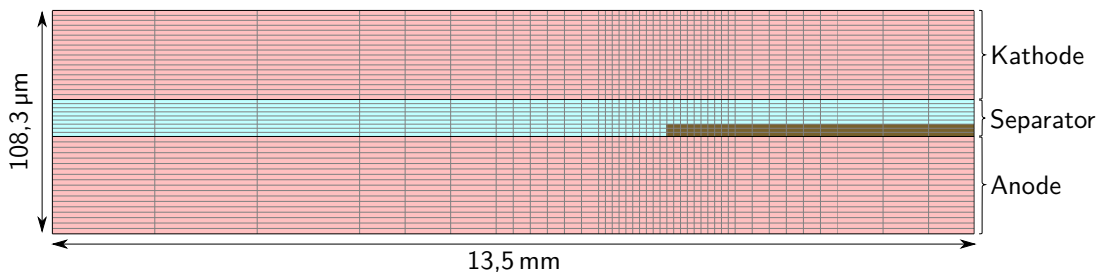


Abbildung 6.6: Darstellung des Gitters für die Simulation zur Deckschichtbildung, wobei die Deckschicht ein Drittel der Anode bedeckt und in braun eingezeichnet ist. Die Höhe der Darstellung ist gegenüber der Breite um einen Faktor 30 gestreckt.

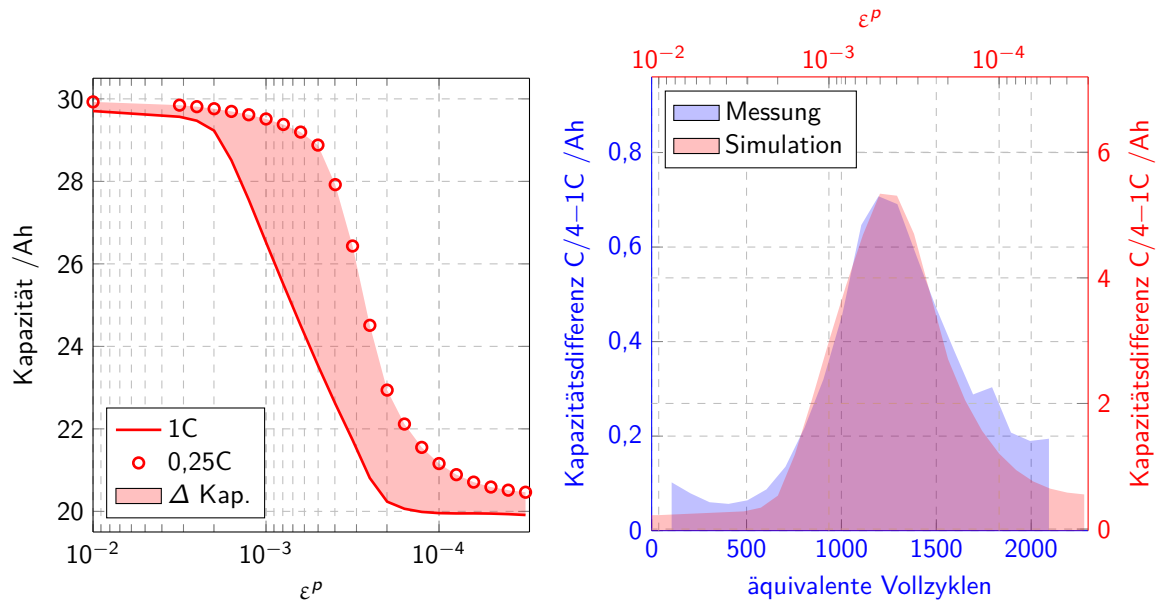


Abbildung 6.7: Simulation der entnehmbaren Kapazität bei unterschiedlichen Stromraten und einer dichter werdenden Deckschicht (links) sowie Vergleich der Kapazitätsdifferenzen (rechts) in Messung (siehe Abb. 6.4) und Simulation.

ohne die Simulation durch zu geringe Elektrolytmengen und damit sehr kleine Schrittwerten zu verlangsamen. Die jeweils erzielten Entladekapazitäten sind in Abbildung 6.7 links dargestellt. In der Simulation zeigt sich über die dichter werdende Deckschicht sehr gut eine Reduktion der entnehmbaren Kapazität. Die Stromratenabhängigkeit ist dabei für durchlässige Deckschichten noch sehr gering, wächst dann mit zunehmender Undurchlässigkeit der Deckschicht an und sinkt zum Ende hin wieder ab. Auch hier ist die Kapazitätsdifferenz farblich markiert. Das Verhalten ist somit sehr ähnlich zu den Messungen aus dem Alterungstest (siehe Abb. 6.4), wobei die Messung noch von der regulären Alterung durch Lithiumverlust überlagert wird. Ein Vergleich der Kapazitätsdifferenzen der Messung über der Alterung und der Simulation über dichter werdender Deckschicht ist in Abbildung 6.7 rechts dargestellt. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung des Kurvenverlaufs, wenn auch die Kapazitätsdifferenz in der Messung nicht wieder ganz so stark abfällt. In der Praxis ist aber auch nicht von der direkten Ausbildung einer großflächigen Deckschicht mit einheitlicher Durchlässigkeit auszugehen, sondern einem eher inhomogenen Wachstum mit Randbereichen. Trotzdem zeigt sich, dass schon ein idealisiertes Modell des Alterungseffektes die Beobachtungen grundlegend nachbilden und die Theorie somit bestätigen kann.

Die 0,25C-Entladung des Alterungstests erlaubt durch die geringeren Überspannungen auch noch die Durchführung einer DVA. Diese soll ebenfalls mit den Ergebnisse der Simulation verglichen werden. In Abbildung 6.8 sind die Analysen für Simulation (oben) und Messung (unten) dargestellt. Ein deutlich sichtbarer Unterschied zwischen den beiden Grafiken, die Steigung im rechten Bereich, entsteht durch die verschiedenen Materialien der positiven Elektrode. Während die gealterte Zelle eine LFP-Elektrode hat, die über

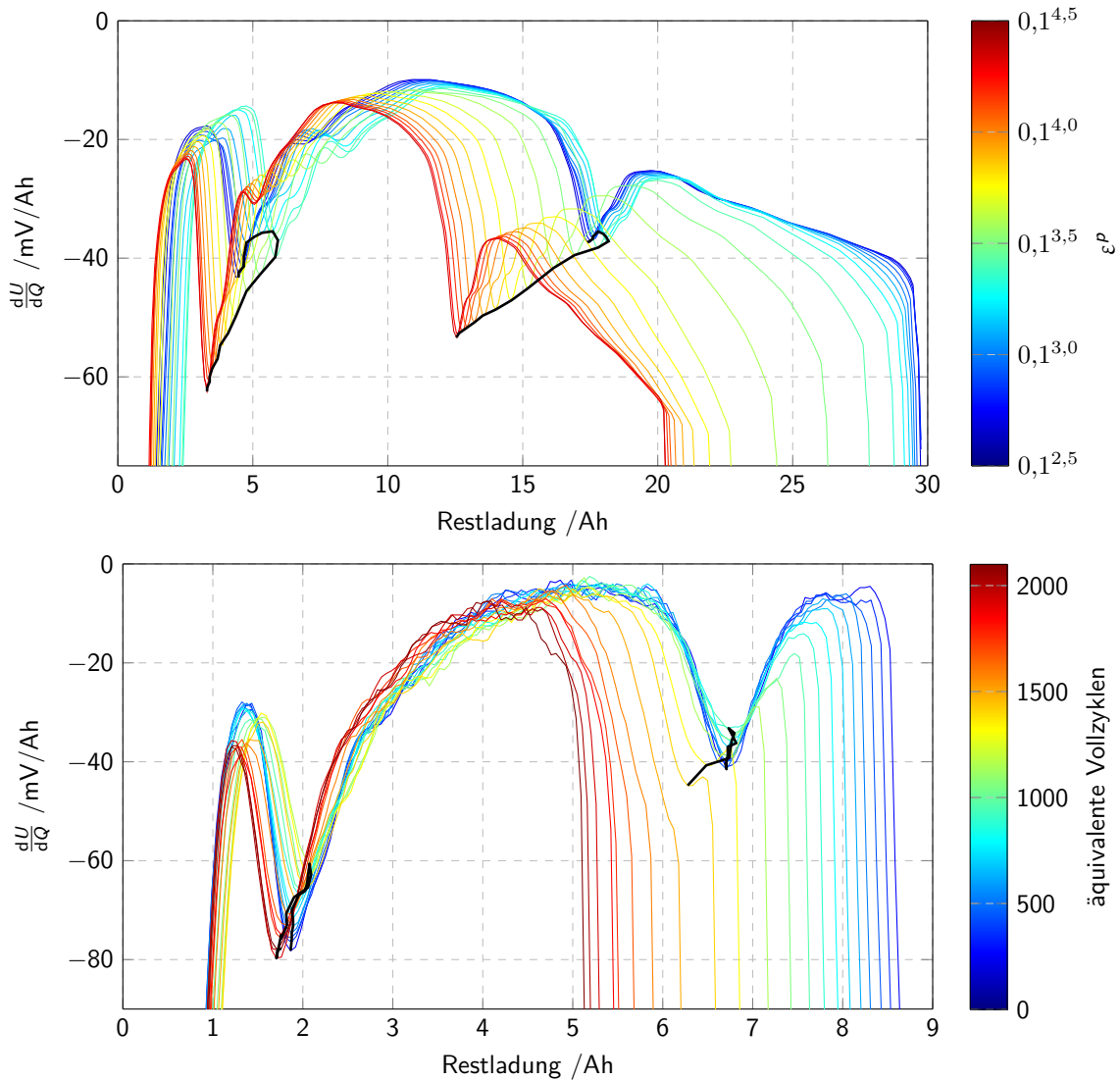


Abbildung 6.8: DVA der Simulationen einer dichter werdenden Deckschicht (NMC|Graphit-Zelle, oben) sowie der Messung aus dem Alterungstests (LFP|Graphit-Zelle, unten). Schwarz eingezeichnet sind jeweils die Verläufe der Positionen der Minima.

weite Ladezustände eine konstante OCV aufweist, nutzt die parametrisierte und simulierte Zelle eine NMC-Elektrode mit Steigung in der OCV. In der DVA als Ableitung der OCV ergibt sich somit für die LFP|Graphit-Zelle eine sehr deutliche Sichtbarkeit der Graphit-Elektrode, während in der simulierten Zelle die Überlagerung durch die NMC-Elektrode hinzukommt. Interessant sind jedoch die beiden Minima, die jeweils durch die Übergänge zwischen den Plateaus der Graphit-OCV verursacht werden. Deren Verläufe über der Zeit bzw. über der Parameteränderung sind in der Grafik jeweils durch eine schwarze Linie markiert, um die Veränderungen besser sichtbar zu machen. In der Simulation ist das Verhalten durch die Abwesenheit von Nebenreaktionen und Messungenauigkeiten sehr deutlich. Zunächst gibt es wenig Änderungen in der DVA, die Minima flachen etwas

ab und verschieben sich zu höheren Kapazitäten. Sobald eine deutliche Abnahme der 0,25C-Kapazität auftritt, werden die Minima wieder spitzer und verschieben sich, bedingt durch die Abblockung von Teilen der Graphit-Elektrode, hin zu niedrigeren Kapazitäten. Dieses Verhalten ist teilweise auch in den Messungen zu sehen, wird jedoch dort stark von Diskretisierungsartefakten des Messequipments und der deshalb nötigen Filterung der Daten überlagert. Aber auch hier ist jeweils zunächst eine Abflachung der Minima und eine leichte Verschiebung zu höheren Kapazitäten zu beobachten, bevor sie wieder spitzer werden und Richtung niedrigerer Kapazitäten wandern. Der gesamte Prozess ist jedoch hier vom Verlust von aktivem Lithium durch reguläre Alterungsvorgänge wie SEI-Wachstum überlagert, weshalb das rechte Minimum mit der Zeit verschwindet. Ab diesem Punkt gibt es in der Batterie nicht mehr genug aktives Lithium, um das letzte Plateau des Graphits noch zu erreichen. Da die LFP|Graphit-Zelle eine sehr stark überdimensionierte Anode hat, geschieht dies schon recht früh im Alterungsverlauf.

Mit dem physikalisch-elektrochemischen Modell lässt sich zusätzlich auch noch die Veränderung von EIS-Spektren durch das Zuwachsen der Deckschicht untersuchen. Im Alterungstests wurden keine EIS-Messungen durchgeführt, weshalb nur die Simulationsergebnisse betrachtet werden. Diese sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Durch das Anwachsen der Deckschicht verändern sich alle Bereiche des Spektrums. Der Serienwiderstand erhöht sich, wodurch alle Spektren in der Nyquist-Darstellung nach rechts verschoben werden. Gleichzeitig wächst auch der Ladungstransfer um ca. 50 %. Unter dem Diffusionsast zeigt sich eine Vergrößerung des Anteils der Elektrolytdiffusion. Zum Vergleich wird noch eine Simulation mit nur $\frac{2}{3}$ der Zellbreite durchgeführt, somit also ohne den Bereich der Deckschichtbildung. Entsprechend der Verringerung der Fläche wird der Ableiter- und Kontaktwiderstand hochskaliert. Auch diese Simulation ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Diese zeigt im Imaginärteil ein identisches Verhalten mit der

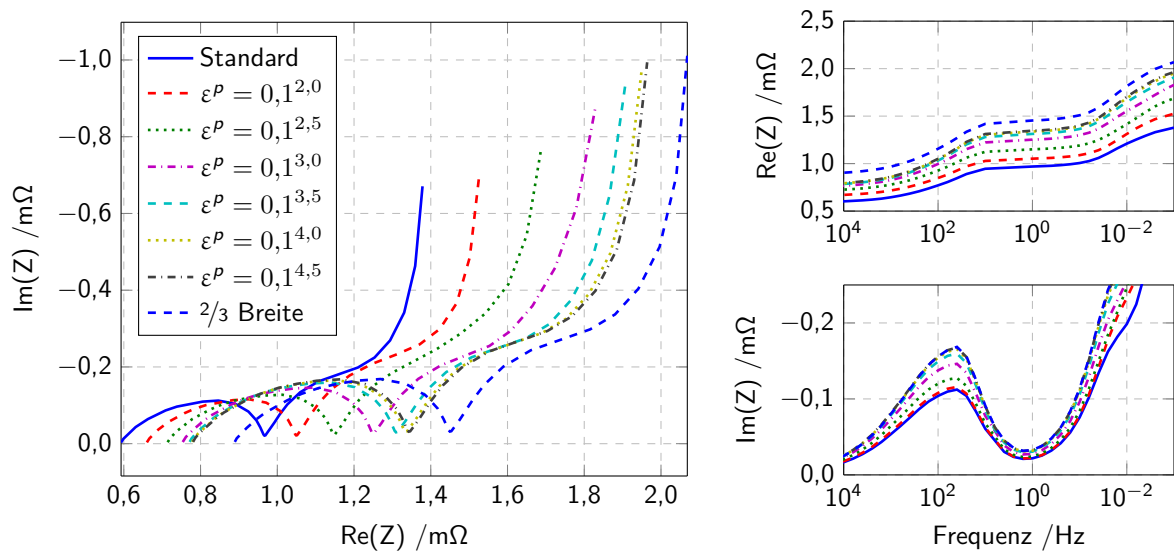


Abbildung 6.9: EIS-Spektren in Nyquist-Darstellung (links) sowie Real- und Imaginärteil über der Frequenz (rechts) für die Simulationen einer dichter werdenden Deckschicht sowie einer Zelle mit nur $\frac{2}{3}$ der Breite.

Simulation einer dichten Deckschicht, bei insgesamt jedoch leicht höherem Realteil. In den Impedanzspektren zeigt sich somit der Übergang zwischen der Nutzung der vollen Elektrodenbreite und der Einschränkung auf die nicht durch die Deckschicht blockierten Bereich.

Mit Hilfe der Simulation konnte die Theorie einer über die Alterung dichter werdenden Deckschicht somit gut abgebildet werden. Die Ergebnisse der Simulation zeigen, obwohl diese noch recht stark idealisiert ist, deutliche Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Alterungstests. Es konnte der Kapazitätsverlust in der 1C- und 0,25C-Entladung sowie die Spreizung dazwischen im Modell nachgewiesen werden. Auch die DVA der 0,25C-Entladung zeigt ein prinzipiell ähnliches Verhalten, wobei die Messung über den Alterungsverlauf stärker verrauscht und deshalb nicht ganz so detailliert ausgeprägt ist.

6.3 Kontaktverluste

Bei der kalendarischen Alterung von 18650-Zellen mit NMC|Graphit wurde in der DVA von gealterten Zellen eine Abhängigkeit vom Ladezustand der Lagerungsphase gefunden [Käb17]. Für den Alterungstests wurden jeweils drei Zellen bei 50 °C und unterschiedlichen Ladezuständen unter float-Bedingungen, also unter konstanter Spannung, gelagert. Mehr Informationen zu den Bedingungen dieses Alterungstests, der verwendeten Zelle sowie der Auswertung sind in [ENK+14; SKE+14] enthalten. Regelmäßig wurden Check-ups durchgeführt, um Restkapazität und Innenwiderstand zu bestimmen. Die Check-ups beinhalteten auch eine Entladung mit C/4, welche später für eine DVA herangezogen wurde.

Die DVA ergab, dass die kalendarische Alterung durch Verlust von zyklisierbarem Lithium geprägt ist, es jedoch nicht zu einem Verlust von Aktivmaterial auf der negativen Elektrode kommt. Es zeigte sich jedoch eine deutliche Abhängigkeit der DVA vom Ladezustand der Zelle während der Lagerung. In Abbildung 6.10 sind die DVA für verschiedene Lagerungsbedingungen, jedoch mit gleicher Restkapazität, dargestellt. Bis zu einem Ladezustand von 70 % während der Lagerung zeigen sich nur geringfügige Änderungen in der Kurvenform, diese liegen noch im Bereich der Exemplarstreuung. Bei höheren Ladezuständen zeigt sich jedoch im rechten Minimum, welches von der Stufe 2 des Graphits verursacht wird, eine Veränderung. Es bildet sich ein zusätzliches Minimum bei höheren Kapazitäten aus. Die Position dieses Minimums ist dabei umso höher, je höher der Ladezustand während der Lagerung war. In weiteren Analysen zeigt sich, dass dieser Effekt auftritt, sofern die Alterung im Stufe 2-1 Plateau geschieht. Mit zunehmender Alterung und damit Lithiumverlust reicht das zyklisierbare Lithium für immer mehr Ladezustände nicht mehr für ein Erreichen dieses Plateaus, die DVA unterscheidet sich dann nicht mehr von den niedrigeren Ladezuständen.

Die dazu in [Käb17] entwickelte Theorie ist, dass die negative Elektrode in einen gut und einen schlecht angebundenen Teil unterteilt ist. Während der Vollladung vor den Check-ups wird der schlecht angebundene Bereich nur bis zum Beginn des letzten Plateaus, der Stufe 2-1, vollgeladen, die übrige Ladung wird durch den gut angebundenen Bereich aufgenommen. Für eine Lagerung bei Ladezuständen, die bereits in Stufe 2-1 des Graphits liegen, findet jedoch über die Lagerungsdauer ein Ausgleich zwischen dem

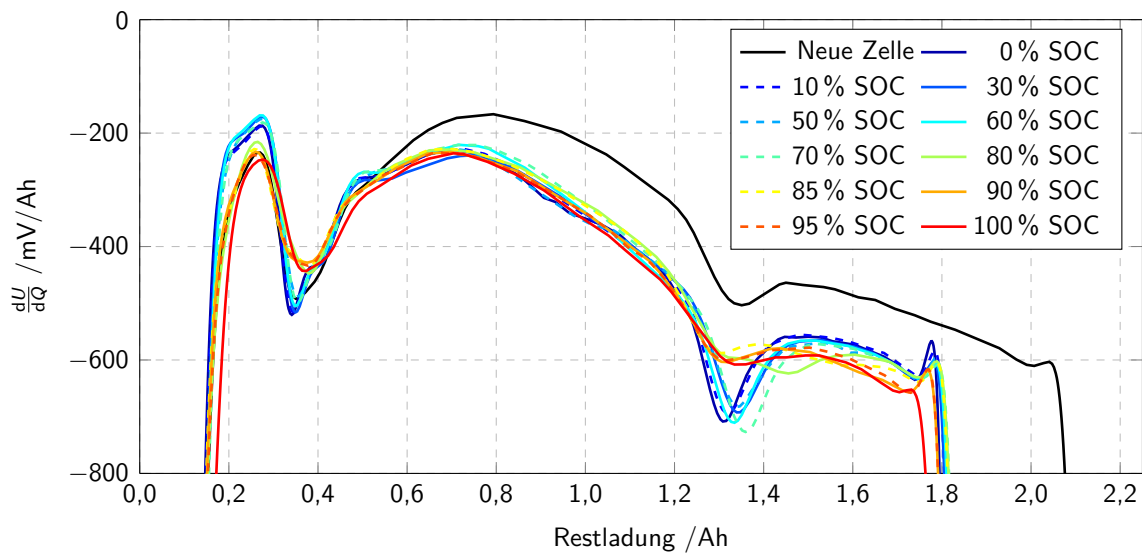


Abbildung 6.10: Gemessene DVA von kalendarisch bei 50 °C und verschiedenen Ladezuständen gealterten NMC|Graphit-Zellen bei gleichem Kapazitätsverlust. Zum Vergleich ist die DVA einer ungealterten Zellen gezeigt. Nach [Käb17].

gut und dem schlecht angebundenen Bereich statt, welche somit vor dem Check-up eine identische Lithiierung aufweisen. Während der Entladung wird der gut angebundene Bereich zuerst entladen und erreicht die Stufe 2 des Graphits, was in der DVA sichtbar ist. Wenn noch schlecht angebundene Bereiche in Stufe 2-1 lithiiert sind, werden diese erst nachfolgend entladen und erzeugen erneut ein in der DVA sichtbares Signal beim Erreichen der Stufe 2 des Graphits.

Zur Simulation wird eine Verteilung der elektrischen Anbindung genutzt. Der gut angebundene Bereich enthält dabei 50 % des Aktivmaterials, während der schlecht angebundene Bereich in drei Teile mit 15 %, 20 % und 15 % des Aktivmaterials und jeweils unterschiedlicher Anbindung verteilt ist. Eine schematische Darstellung des entstehenden elektrischen Netzwerks ist in Abbildung 6.11 links gezeigt. Zusätzlich wird eine Alterung auf 80 % der Anfangskapazität simuliert, basierend auf reinem Lithium-Verlust. Da die Ladezustandseinstellung im Test spannungsbasiert durchgeführt wurde, ergibt sich im gealterten Zustand keine gleichmäßige Verteilung der Graphit-Lithiierung über die eingestellten Ladezustände. In Abbildung 6.11 rechts ist die Graphit-OCV zusammen mit den berechneten Lithiierungen für Ladezustände in 5 %-Stufen nach einer Alterung von 20 % durch reinen Lithiumverlust dargestellt. Ab einem Lagerungszustand von 85 % SOC findet die Alterung in Stufe 2-1 des Graphits statt, gemäß der Theorie müsste ab hier eine Veränderung eintreten.

Startpunkt der jeweiligen Simulationen ist eine einheitliche Lithiierung der Elektroden entsprechend dem Lagerungszustand der Zelle. Anschließend erfolgt eine Vollladung (CC-Ladung mit 1C, danach CV-Phase bis C/10) mit einer Pause von 30 min. Die darauf folgende Entladung mit C/4 wird für die DVA genutzt. Die Ergebnisse der DVA sind oben in Abbildung 6.12 dargestellt. Da die in Abbildung 6.10 gezeigte DVA der Messung

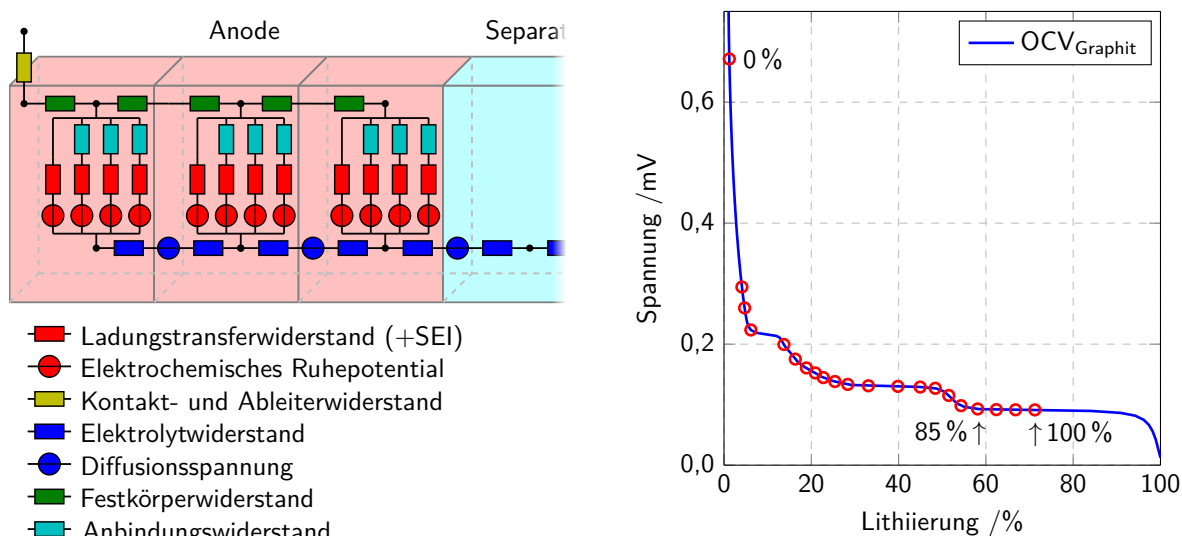


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der Verteilung von Anbindungswiderständen (links). Graphit-OCV mit eingezeichneter Lithiierung (rechts) für eine mit reinem Lithiumverlust um 20 % gealterte Zelle bei Einstellung des Ladezustands (jeweils in Schritten von 5 %) über die Spannung.

immer auch durch Messrauschen überlagert ist und die Auflösung der Spannungsmessung begrenzt ist (ca. 0,1 mV), muss eine recht starke Filterung und Glättung zur Berechnung durchgeführt werden. Die Simulationsergebnisse hingegen müssten nur leicht geglättet werden und erlauben deshalb eine bessere Auflösung in der DVA. Für einen passenden Vergleich mit den Messergebnissen werden die Simulationsdaten hier jedoch vergleichbar stark geglättet.

Es zeigt sich in der Simulation über weite Bereiche der DVA keine Abhängigkeit vom Lagerungszustand der Zelle. Nur im Bereich um die Stufe 2 des Graphits, hier bei 18 Ah, zeigt sich eine Veränderung in Abhängigkeit der Lagerungsbedingung, diese ist jedoch sehr deutlich ausgeprägt. Dieser Bereich ist noch einmal vergrößert unten links in Abbildung 6.12 dargestellt. Es zeigt sich genau der vorhergesagte Effekt. Bis zu einem Ladezustand von 75 % während der Lagerung gibt es nur minimale Änderungen im Verlauf der DVA, während sich das Minimum für höhere Ladezustände hin zu höheren Kapazitäten verschiebt. Die erste deutliche Verschiebung tritt dabei bei 85 % Ladezustand auf, dies ist auch die erste Lagerungsbedingung, die voll in Stufe 2-1 des Graphits liegt. Im Vergleich zu den Messergebnissen (passender Ausschnitt in Abbildung 6.12 rechts unten) sind die verschobenen Minima deutlich stärker ausgeprägt, jedoch ist die Verschiebung in der Simulation schwächer. In der gemessenen Zelle wird vermutlich eine noch deutlich weitere Verteilung der elektrischen Anbindung vorliegen, als sie hier in der Simulation implementiert ist. Auch weitere Inhomogenitäten über die Elektrodenfläche könnten zu einer stärkeren Verbreiterung und Verschiebung des Minimums führen, sind jedoch in der Simulation nicht nachgebildet. Die in der Messung zu sehende Veränderung der DVA im Bereich niedriger Kapazitäten zeigt sich im Modell nicht, hier verlaufen die einzelnen Simulationen komplett deckungsgleich. Auch hier

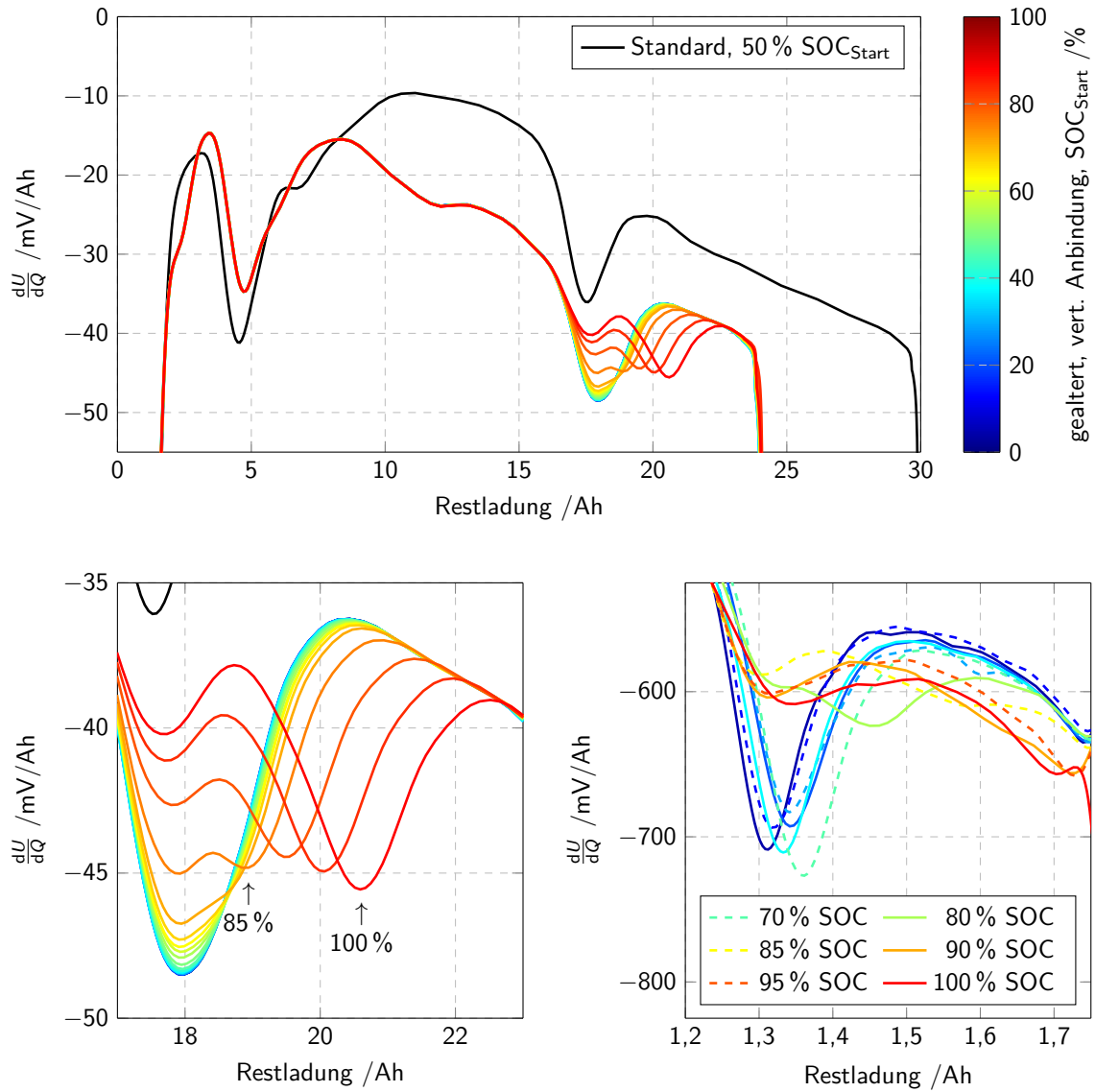


Abbildung 6.12: Simulierte DVA nach einer Alterung durch reinen Lithiumverlust von 20% und Lagerung bei verschiedenen Ladezuständen sowie die DVA einer ungealterten Zelle (oben). Zum besseren Vergleich ein vergrößerter Ausschnitt aus der oben gezeigten Simulation (unten links) und ein vergrößerter Ausschnitt aus der in Abb. 6.10 dargestellten Messung nach [Käb17] (unten rechts).

scheint ein weiterer Effekt überlagert zu sein, so führte die im vorherigen Abschnitt betrachtete Deckschichtbildung zu einer solchen Änderung dieses Minimums.

Insgesamt lässt sich der während der Alterung beobachtete Effekt einer Veränderung der DVA in Abhängigkeit des Ladezustands teilweise mit dem Modell nachbilden. Die Annahme von elektrisch unterschiedlich gut angebundenen Teilen des Aktivmaterials zeigt zumindest im Bereich der Stufe 2 des Graphits eine Änderung der DVA für hohe Lagerungsladezustände. Auch wenn es sich bei den gemessenen und simulierten Zellen um unterschiedliche Batterien handelt, ist auch hier eine Nachbildung des Effekts im Modell und damit eine Bestätigung der Theorie möglich.

6.4 Zusammenfassung

Auch ohne die direkte Implementierung einer Batteriealterung und deren dann nötiger Parametrierung ist das Modell schon jetzt ein wichtiges Werkzeug zur Analyse von Alterungseffekten. Es wurden drei am ISEA in Alterungstests beobachtete Effekte sowie die zur Erklärung entstandenen Theorien vorgestellt. Für alle drei Fälle konnte durch die hohe Flexibilität des Modells eine der Theorie entsprechende Simulation durchgeführt werden, deren Ergebnisse mit den Messungen verglichen wurden. Auch wenn alle drei Effekte an unterschiedlichen Batterien beobachtet wurden, konnten die Veränderungen in der Simulation nachgebildet und die Theorien somit bestätigt werden. Mit einer auf die jeweiligen Zellen passenden Parametrierung dürfte sich die Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung noch erhöhen lassen, jedoch zeigen sich bereits jetzt die Möglichkeiten der Nachbildung von Inhomogenitäten und anderen Alterungsauswirkungen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit gibt einen weitreichenden Überblick über die Implementierung, Parametrierung und Nutzung eines physikalisch-elektrochemischen Modells für Lithium-Ionen-Batterien. Hier erfolgt eine Zusammenfassung und Bewertung der einzelnen Punkte.

Modellimplementierung

Es wurde die Weiterentwicklung und Implementierung eines physikalisch-elektrochemischen Modells nach Newman beschrieben. Das Modell basiert auf der freien Zusammenstellung einzelner Volumenelemente zur Abbildung der gewünschten Geometrie. Es erlaubt dabei eine beliebige Diskretisierung der Zelle. Im Gegensatz zu üblichen Implementierungen, welche häufig nur eindimensionale Simulationen bieten, ermöglicht es die Modellierung in allen drei Dimensionen. Zudem können pro Volumenelement mehrere Aktivmaterialarten simuliert werden, wodurch Partikelgrößenverteilungen oder auch Mischelektroden (z.B. Silizium-Graphit-Anoden) abbildbar sind.

Zur Berechnung der Stromverteilung in der Zelle wird ein elektrisches Netzwerk genutzt, dessen Komponenten die physikalischen und elektrochemischen Vorgänge in der Zelle abbilden. Es wurde der Aufbau des Netzwerks und die Berechnung der einzelnen Komponenten vorgestellt. Zur Lösung des Netzwerks wurde das Knotenpotentialverfahren genutzt, welches ebenfalls beschrieben wurde. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte dabei die Erweiterung des Netzwerks um die Doppelschichtkapazität, wodurch die Simulation von Impedanzspektren möglich wurde.

Die Diffusion von Lithium-Ionen im Aktivmaterial und Elektrolyt wurde beschrieben, und es wurden die jeweiligen Diskretisierungen der Diffusionsgleichungen vorgestellt. Ebenfalls wurde die Bestimmung der maximalen Zeitschrittweiten für das genutzte Berechnungsverfahren beschrieben.

Zur Abbildung der Selbsterwärmung der Zellen im Betrieb wurde ein thermisches Modell hinzugefügt. Dieses berechnet die entstehende Wärme aus den Widerständen des elektrischen Netzwerks sowie aus Konzentrationsgradienten in Elektrolyt und Aktivmaterial. Eine Verifikationssimulation ergab eine gute Übereinstimmung zwischen dem Verlust elektrischer Energie bei Ladung/Entladung und der dadurch bedingten Temperaturerhöhung.

Parametrierung

Wichtig für eine gute Simulation ist die Verfügbarkeit der konkreten Materialparameter für die zu betrachtende Zelle. Häufig werden dafür aus der Literatur zusammengesuchte Parameter verschiedener Systeme verwendet, oder über eine reine Anpassung der Parameter zur Übereinstimmung mit gemessenen Profilen bestimmte Werte. Hier hingegen

wurde die Bestimmung fast aller nötiger Parameter aus einem zur Verfügung stehenden Exemplar der Zelle gezeigt. Dabei handelte es sich um eine kommerziell eingesetzte prismatische Hochleistungszelle für den Einsatz in Hybridanwendungen.

Es konnte die Zusammensetzung des Elektrolyten aus LiPF_6 in einer 1:1:1 Mischung aus EC/DMC/EMC nachgewiesen werden. Die Leitfähigkeit dieser Elektrolytzusammensetzung wurde für unterschiedliche Temperaturen und Leitsalzkonzentrationen vermessen und daraus der Diffusionskoeffizient berechnet.

Die Zelle nutzte Graphit sowie 111 NMC als Aktivmaterial. Über Quecksilberporosimetrie wurden Porosität, Partikelgröße, Verwundenheit und Dicke der Elektrodenstruktur ermittelt. Mittels Knopfzellen als Testsystemen wurde die OCV beider Elektroden bestimmt. Die Lithiierung beim NMC musste über eine zusätzliche ICP-OES-Analyse bestimmt werden, die meisten Publikationen verzichten hier auf die Angabe einer korrekten Skalierung. Die Diffusionskoeffizienten der Aktivmaterialien in Abhängigkeit von Lithiierung und Temperatur wurden über GITT bestimmt. Die Analyse der Austauschstromdichte sowie der Doppelschichtkapazität erfolgte über EIS-Messungen an Vollzellen unter Zuhilfenahme der DRT und dem Vergleich mit Knopfzellenmessungen.

Zur Simulation der Vollzelle wurden noch das Balancing sowie der Volumenanteil der Aktivmasse an der Elektroden bestimmt. Die Berechnung der Wärmekapazität von Wickel und Zellgehäuse ohne Einsatz eines inneren Temperatursensors wurde ausführlich beschrieben. Ebenso erfolgte eine Abschätzung der Wärmeabgabe in die Umgebung für den zur Validierung genutzten Messaufbau.

Zwei Parameter mussten schlussendlich aus der Literatur übernommen werden, dies sind die Überführungszahl des Elektrolyten sowie die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden, welche jedoch kaum Einfluss auf die Simulation hat.

Alle für die Simulationen verwendeten Parameter können der Zusammenfassung in Tabelle 3.6 entnommen werden.

Zur Validierung des bestimmten Parametersatzes wurden umfangreiche Validierungsprofile aufgenommen, welche verschiedene Anwendungsfälle über einen weiten Bereich an Stromstärken und Temperaturen abdecken. Mit der Änderung nur eines Parameters konnte eine gute Übereinstimmung der Simulationen mit den Messungen gezeigt werden. So zeigte die Simulation von Lade- und Entladekurven unterschiedlicher Stromstärken und Umgebungstemperaturen eine maximale Spannungsabweichung von $\pm 1,5\%$. Dies bestätigt die Möglichkeiten zur Parametrierung kommerzieller Zellen rein aus einem vorliegenden Exemplar und die Qualität des ermittelten Datensatzes.

Nutzung des Modells

Zur Darstellung der Möglichkeiten eines physikalisch-elektrochemischen Modells wurden einzelne Aspekte der Zelle betrachtet und Simulationen von in Alterungstests beobachteten Effekten durchgeführt.

Zunächst wurden die Komponenten von Impedanzspektren durch die Abschaltung einzelner Prozesse in der Simulation untersucht. Dadurch ließen sich auch Prozesse sehr ähnlicher Frequenzen trennen und zuordnen. Es wurde eine Auflösung und Selektivität erreicht, die über eine Analyse gemessener Spektren nicht möglich ist. Die Betrachtung eines für die GITT genutzten Pulses zeigte die Einschränkungen dieser Methode für die

Messung von porösen Elektroden. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus den Simulationsergebnissen ergab das Doppelte des implementierten Wertes. Über die Analyse der Ableitung der Spannung bei Entladungen mit verschiedenen Entladestromstärken wurde die Inhomogenität der Deinterkalationsreaktion in der Anode nachvollzogen. Diese konnte im Modell abgebildet werden, indem die Durchlässigkeit der porösen Struktur auf ein Fünftel reduziert wurde. Die Simulation erlaubte die Betrachtung von internen Zustandsgrößen wie lokale Stromdichte und OCV, welche auch für die Überwachung des Batteriezustandes hoch relevant sind. Die Simulation einer Partikelgrößenverteilung gab einen Einblick in die Auswirkungen der vielfach genutzten Vereinfachung nur einer Partikelgröße und zeigte die Veränderungen für unterschiedliche Profile auf. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere für kleine Zyklentiefen die Größe eines Partikels für den Ladungsdurchsatz deutlich relevanter ist als seine Position auf der Elektrode. Kleine Partikel zeigen dabei einen bis zu sechsfach über dem Durchschnitt liegenden Ladungsdurchsatz. Insbesondere für hohe Ströme und niedrige Temperaturen ergaben sich bei der Simulation von Entladekurven die größten Veränderungen durch die Simulation der Partikelgrößenverteilung.

Es wurden drei in verschiedenen am ISEA durchgeführten Alterungstests beobachtete Effekte beschrieben. Der erste Effekt behandelte die teilweise Kapazitätserhöhung zum Beginn kalendarischer Alterungstests bei Lagerung in niedrigen Ladezuständen. Dies konnte durch die Simulation des Randbereichs einer Zelle mit dem Anodenüberstand nachvollzogen werden. Je nach Ladezustand während der Alterung findet eine Wanderung von Lithium in oder aus dem Überstand statt. Im simulierten Beispiel führte eine 14-tägige Lagerung zu einer Änderung der entnehmbaren Kapazität von bis zu $\pm 2\%$, je nach Lagerungsladezustand. Für eine Wiederholung von Kapazitätstests während der Alterung konnten teilweise Verfälschungen der Messwerte nachgewiesen werden. Der zweite Effekt betraf einen zyklischen Alterungstest, bei dem eine von drei Zellen eine starke Stromratenabhängigkeit der Kapazität zeigte. Nach Testende konnten bei dieser Zelle dicke Ablagerungen auf Teilen der Anode festgestellt werden. Mit Hilfe des Modells konnte gezeigt werden, dass eine dichter werdenden Deckschicht auf einem Drittel der Zelle die Stromratenabhängigkeit gut nachbildet, ebenso ergaben Vergleiche der DVA Übereinstimmungen. Im letzten betrachteten Fall wurde eine Auswirkung des Ladezustands während der kalendarischen Alterung auf die nachfolgende DVA beobachtet. Durch die Modellierung unterschiedlich gut elektrisch angebundener Bereiche der Anode konnten ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Alle diese Effekte konnten nur durch die in der Neuimplementierung hinzugefügte Flexibilisierung des Modells nachgebildet werden. Auch wenn in allen drei Fällen die Zellen im Alterungstests nicht mit der parametrisierten Zelle übereinstimmten, in einem Fall sogar eine andere Zellchemie aufwiesen, so konnten die beobachteten Effekte doch bereits gut nachgebildet werden. Dies unterstreicht die Anwendbarkeit der physikalisch-chemischen Modellierung für ein besseres Verständnis des Zellsystems.

Ausblick

Das in dieser Arbeit beschriebene Modell mit seiner Implementierung ist ein flexibles Zellsimulationstool. Es sollte in Zukunft um weitere Effekte bzw. realitätsnähere

Beschreibungen erweitert werden. Begonnen wurde dies bereits durch die in einer studentischen Arbeit durchgeführte Implementierung einer materialspezifischen Diffusion im Graphit. Diese berücksichtigt die eigentlich rein zweidimensionale Diffusion von Lithium zwischen den Graphenlagen und bildet diese durch Kanäle in einem Querschnitt durch den Partikel ab. Durch den modularen Aufbau des Modells können so die zum Teil noch recht stark abstrahierten Vorgänge realitätsnäher gestaltet werden. Insbesondere auch das Hinzufügen von Alterungseffekten sowie die Reduktion des Modells zur Verwendung in Batteriemanagementsystemen erscheinen Erfolg versprechend für die zukünftige Forschung. Zur Erhöhung der Rechengeschwindigkeit bietet sich eine Umstellung der Diffusionsberechnung auf ein implizites Verfahren an, mit welchem auch größere Zeitschrittweiten genutzt werden können.

In der Parametrierung sollte insbesondere die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Aktivmaterialien detaillierter betrachtet werden. Wie in der Simulation gezeigt, ist die Anwendung von auf eindimensionaler Diffusion basierenden Berechnungen für kugelförmige Partikel in porösen Strukturen nicht ideal. Zur komplett eigenständigen Parametrierung sollte die Vermessung von Elektrolyt zur Bestimmung von Überführungszahl und Diffusionskoeffizient mit in die Routine aufgenommen werden. Neben der Betrachtung kommerzieller Zellsysteme bieten insbesondere selbstgebaute Testsysteme mit einstellbaren Parametern erweiterte Mess- und Validierungsmöglichkeiten und sollten deshalb verstärkt in den Fokus gerückt werden.

Im Zusammenhang mit der Zellproduktion und Fehlererkennung können Simulationen von Produktionsfehlern und deren Auswirkungen auf Zellperformance und Lebensdauer zu einer optimierten Fertigung führen. Insbesondere die Produktion einiger Zellen mit eingepprägten Fehlern und deren Alterung zusammen mit einer simulativen Nachbildung könnte Fragestellungen hinsichtlich der Auswirkungen von Inhomogenitäten über die Elektrodenfläche klären.

A Anhang

A.1 Knopfzelleninitialisierung

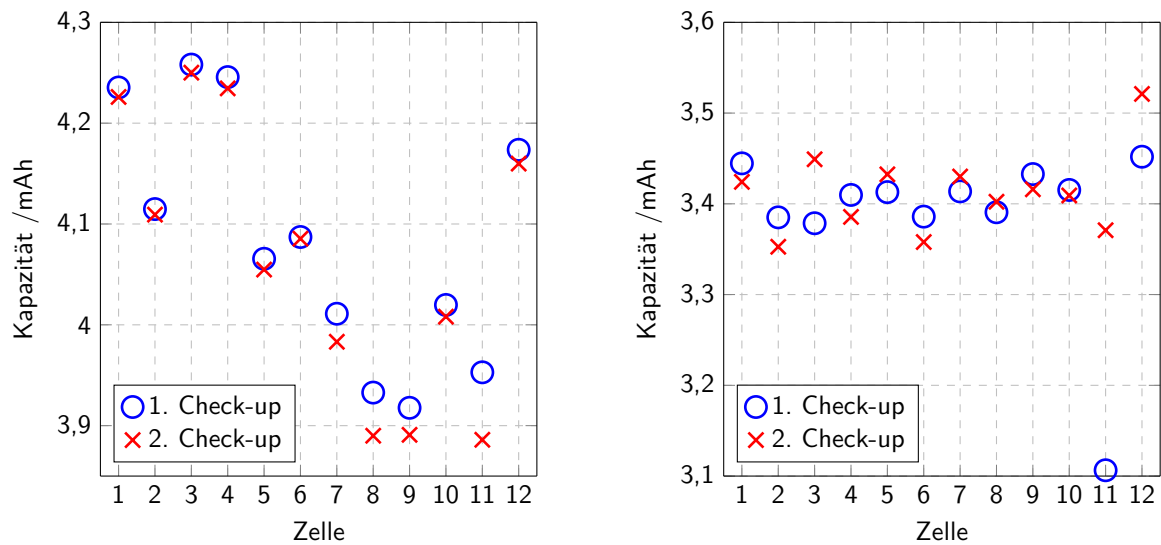


Abbildung A.1: Kapazität der Knopfzellen Graphit|Lithium (links) sowie NMC|Lithium (rechts) während der Initialisierung.

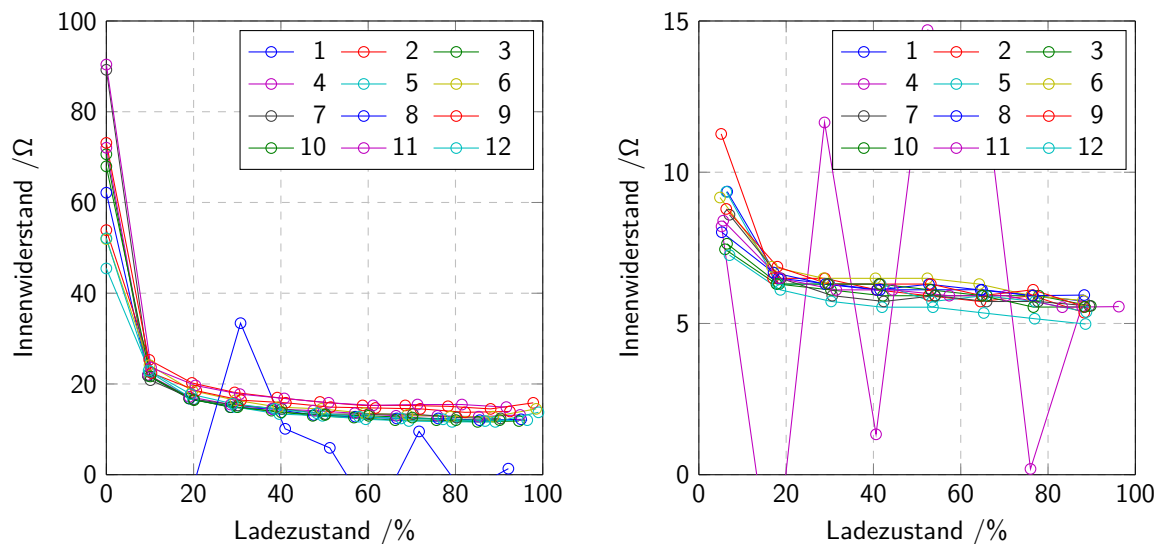


Abbildung A.2: Pulswiderstände der Knopfzellen Graphit|Lithium (links) sowie NMC|Lithium (rechts) über dem Ladezustand während der Initialisierung.

A.2 Thermische Berechnung

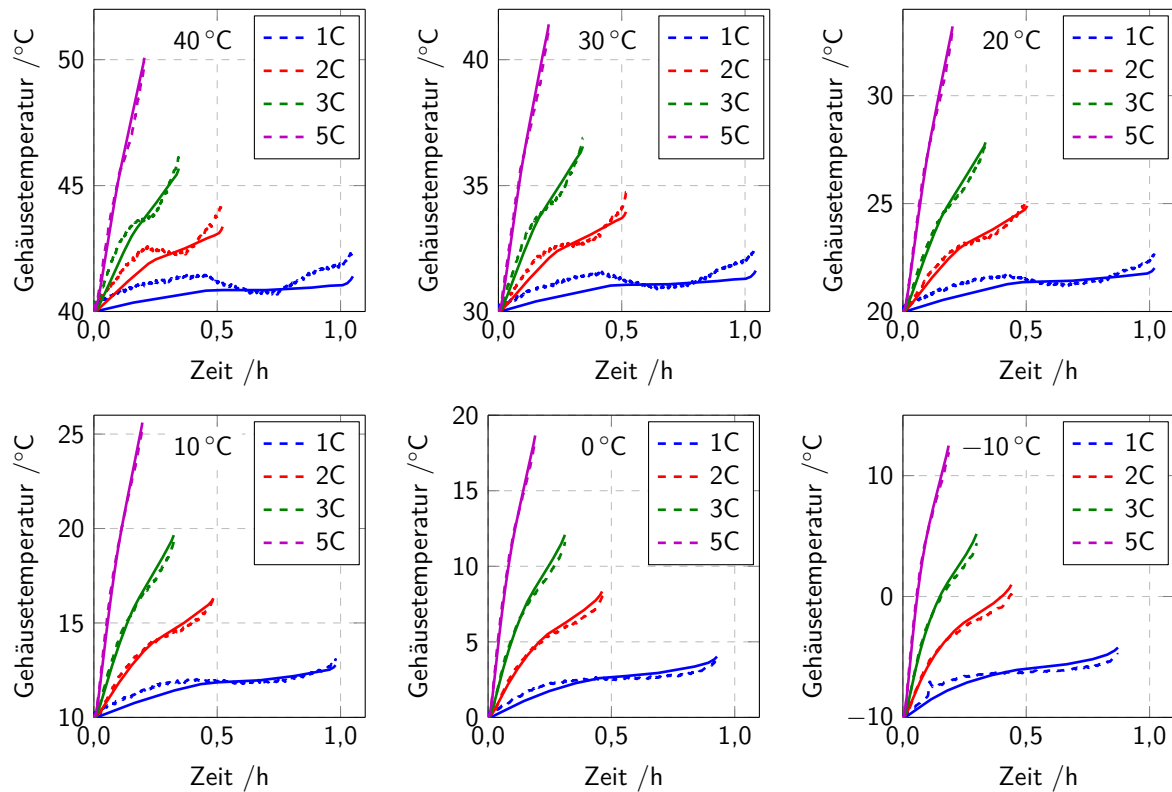


Abbildung A.3: Gemessene und berechnete Gehäusetemperatur für unterschiedliche Stromraten und Umgebungstemperaturen auf Grundlage der Wärmekapazitäten und -leitfähigkeiten sowie der Differenzen zwischen Entladespannung und OCV. Die gestrichelten Linien stellen jeweils die Messung dar, die durchgezogenen Linien sind die Ergebnisse der Berechnung.

A.3 Aktivmaterial-OCV

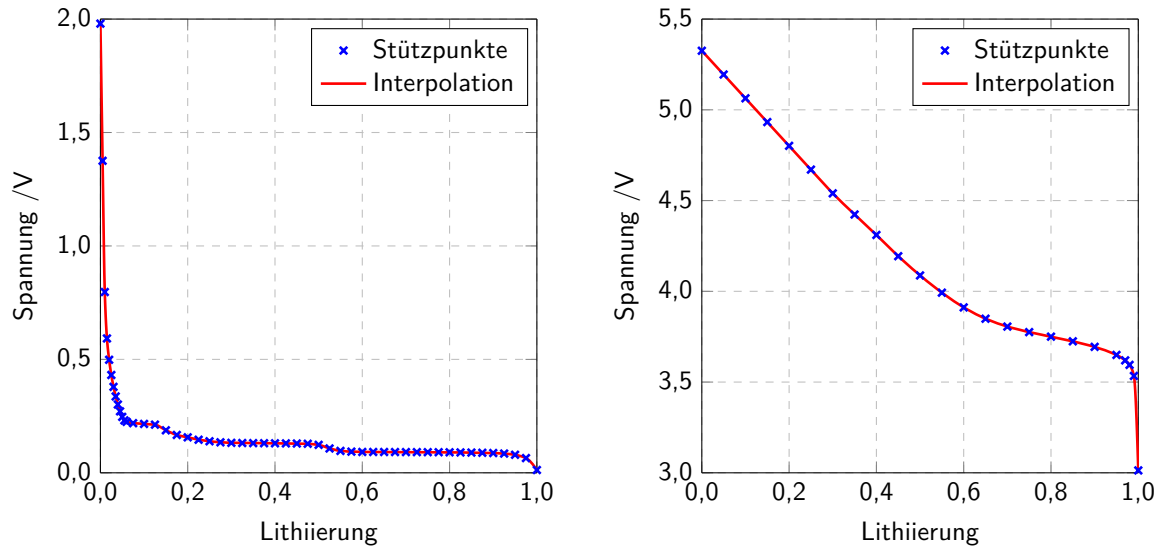


Abbildung A.4: Stützpunkte zur Darstellung von Graphit- (links) und NMC-OCV (rechts) sowie die daraus entstehende kubische Interpolation.

Für die Interpolation der OCV wird eine kubische Funktion genutzt:

$$U_{\text{OCV}} = x_1 \cdot \delta^3 + x_2 \cdot \delta^2 + x_3 \cdot \delta + x_4 \quad \text{für} \quad \delta_1 < \delta < \delta_2 \quad (\text{A.1})$$

Die genutzten Koeffizienten sind in den folgenden beiden Tabellen aufgeführt:

Tabelle A.1: Koeffizienten für die Interpolation der Graphit-OCV

x_1 V	x_2 V	x_3 V	x_4 V	δ_1	δ_2
2343,97	514,88	-123,573	1,98	0	0,005
2105820	-10014,2	-118,248	1,3753	0,005	0,01
-176155	4787,61	-60,4542	0,79693	0,01	0,015
-151460	2149,64	-25,7897	0,59233	0,015	0,02
-24303	573,275	-15,6528	0,49819	0,02	0,025
-8052,56	298,018	-11,7428	0,43122	0,025	0,03
-5305,44	203,035	-9,36654	0,37895	0,03	0,035
-901,931	130,13	-7,7341	0,33653	0,035	0,04
3467,26	84,7535	-6,50045	0,301	0,04	0,045
25380,1	-29,1267	-5,39287	0,27105	0,045	0,05
22067,5	30,588	-3,78063	0,24653	0,05	0,055
3846,19	86,306	-1,81968	0,23115	0,055	0,06
-329,757	22,9126	-0,66816	0,22469	0,06	0,075
-118,021	5,93327	-0,203368	0,21871	0,075	0,1
-158,745	4,00042	-0,127995	0,21549	0,1	0,125

1388,57	-65,5774	-0,22562	0,21231	0,125	0,15
301,652	-4,36836	-0,900923	0,18738	0,15	0,175
-223,542	11,0343	-0,553745	0,16684	0,175	0,2
156,285	-4,05235	-0,421169	0,1564	0,2	0,225
-12,3225	2,70618	-0,330753	0,14578	0,225	0,25
41,1487	0,385231	-0,218549	0,13901	0,25	0,275
19,7292	0,728103	-0,122133	0,13443	0,275	0,3
-11,6773	0,913368	-0,0487359	0,13214	0,3	0,325
-3,57621	0,287902	-0,0249624	0,13131	0,325	0,35
-3,31636	0,165818	-0,0172727	0,13081	0,35	0,375
-0,315844	0,0078961	-0,0152	0,13043	0,375	0,4
-4,35584	0,100792	-0,0153974	0,13005	0,4	0,425
-3,31899	-0,0880253	-0,018525	0,12966	0,425	0,45
-24,0876	0,152164	-0,0291494	0,12909	0,45	0,475
34,2158	-5,83518	-0,0667054	0,12808	0,475	0,5
747,847	-32,4758	-0,29431	0,1233	0,5	0,525
243,786	-2,7648	-0,515886	0,10733	0,525	0,55
-32,5686	3,59294	-0,197028	0,096514	0,55	0,575
43,1092	-0,205438	-0,0784473	0,093325	0,575	0,6
-5,09317	0,273306	-0,00788941	0,091909	0,6	0,625
-2,67521	0,081833	-0,00377382	0,091803	0,625	0,65
4,61099	-0,231348	-0,00469818	0,091718	0,65	0,675
0,032084	-0,0016042	-0,00761995	0,091528	0,675	0,7
0,032084	-0,0008021	-0,00764	0,091337	0,7	0,725
-0,063832	0,0023937	-0,00761995	0,091146	0,725	0,75
-4,04258	0,100262	-0,00761995	0,090956	0,75	0,775
3,28023	-0,285739	-0,0101867	0,090765	0,775	0,8
7,2909	-0,364545	-0,0183232	0,090383	0,8	0,825
-8,19582	0,204896	-0,02288	0,089811	0,825	0,85
4,85823	-0,44456	-0,0280024	0,089239	0,85	0,875
-13,3141	0,0657023	-0,0411212	0,088337	0,875	0,9
-12,6248	-0,833175	-0,0628001	0,087142	0,9	0,925
-21,7617	-2,87314	-0,12813	0,084854	0,925	0,95
-95,2058	-8,43143	-0,312591	0,079515	0,95	0,975
687,595	-64,7614	-0,912673	0,064943	0,975	1

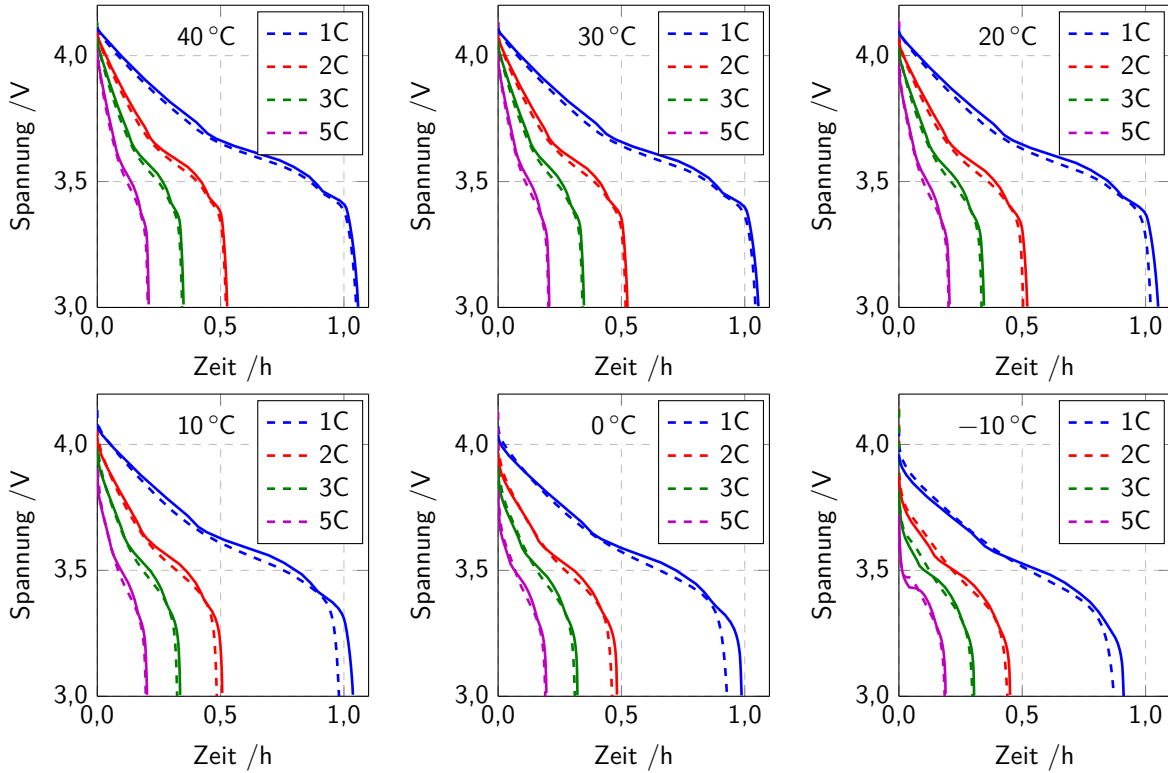
Tabelle A.2: Koeffizienten für die Interpolation der NMC-OCV

x_1 V	x_2 V	x_3 V	x_4 V	δ_1	δ_2
0,00015273	0,0199924	-2,621	5,3254	0	0,05
-0,799695	0,0599771	-2,619	5,1944	0,05	0,1
0,800305	-0,0600229	-2,619	5,0635	0,1	0,15
-0,799695	0,0599771	-2,619	4,9325	0,15	0,2

0,800305	-0,0600229	-2,619	4,8016	0,2	0,25
60,5528	-3,00765	-2,619	4,6706	0,25	0,3
-38,3818	4,63146	-2,46562	4,5397	0,3	0,35
-32,9818	2,41581	-2,29034	4,4232	0,35	0,4
64,9617	-4,16572	-2,29612	4,3106	0,4	0,45
4,66222	1,87644	-2,22548	4,1935	0,45	0,5
16,652	1,26474	-2,00287	4,0875	0,5	0,55
35,8546	0,717328	-1,7515	3,9926	0,55	0,6
23,73	2,11072	-1,41086	3,9113	0,6	0,65
-2,24554	3,22856	-1,02181	3,849	0,65	0,7
-18,1396	3,02297	-0,715799	3,8057	0,7	0,75
-22,5812	2,12005	-0,54955	3,7752	0,75	0,8
-14,7215	0,594141	-0,506903	3,7502	0,8	0,85
-24,7068	0,193348	-0,5579	3,7245	0,85	0,9
-41,3184	-1,25675	-0,723867	3,694	0,9	0,95
-203,395	-12,9606	-1,15943	3,6495	0,95	0,97
-4865,96	-7,14749	-1,92193	3,6195	0,97	0,98
-22490,7	-31,6266	-3,52467	3,5947	0,98	0,99
181706	-5932,62	-10,9044	3,5338	0,99	1

A.4 Modellvalidierung: Angepasste NMC-Diffusion

A.4.1 Profil Entladung



	-10 °C	0 °C	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	40 °C
1C	4,5 %	6,4 %	5,8 %	3,0 %	1,8 %	1,1 %	0,7 %
2C	2,5 %	4,3 %	4,5 %	3,3 %	2,3 %	1,5 %	0,9 %
3C	2,1 %	3,4 %	3,7 %	2,9 %	2,7 %	1,7 %	1,7 %
5C	2,0 %	2,4 %	2,6 %	2,0 %	2,1 %	1,7 %	1,9 %

Abbildung A.5: Vergleich der gemessenen und simulierten Spannungen für verschiedene Umgebungstemperaturen und Entladestromstärken aus dem Profil Entladung. Die gestrichelten Linien stellen jeweils die Messung dar, die durchgezogenen Linien sind die Simulationsergebnisse. Darunter als Tabelle die Abweichungen der Entladekapazität zwischen Simulation und Messung.

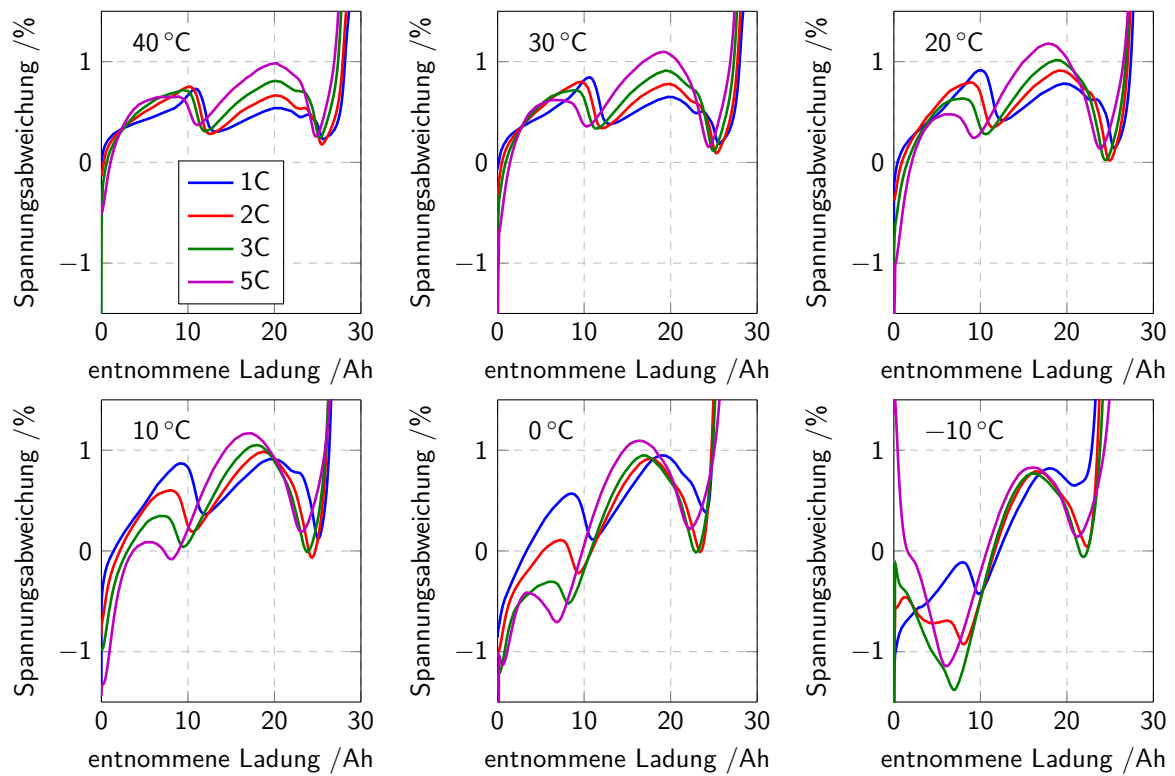


Abbildung A.6: Spannungsabweichungen zwischen den gemessenen und simulierten Spannungen für verschiedene Umgebungstemperaturen und Entladestromstärken aus dem Profil Entladung.

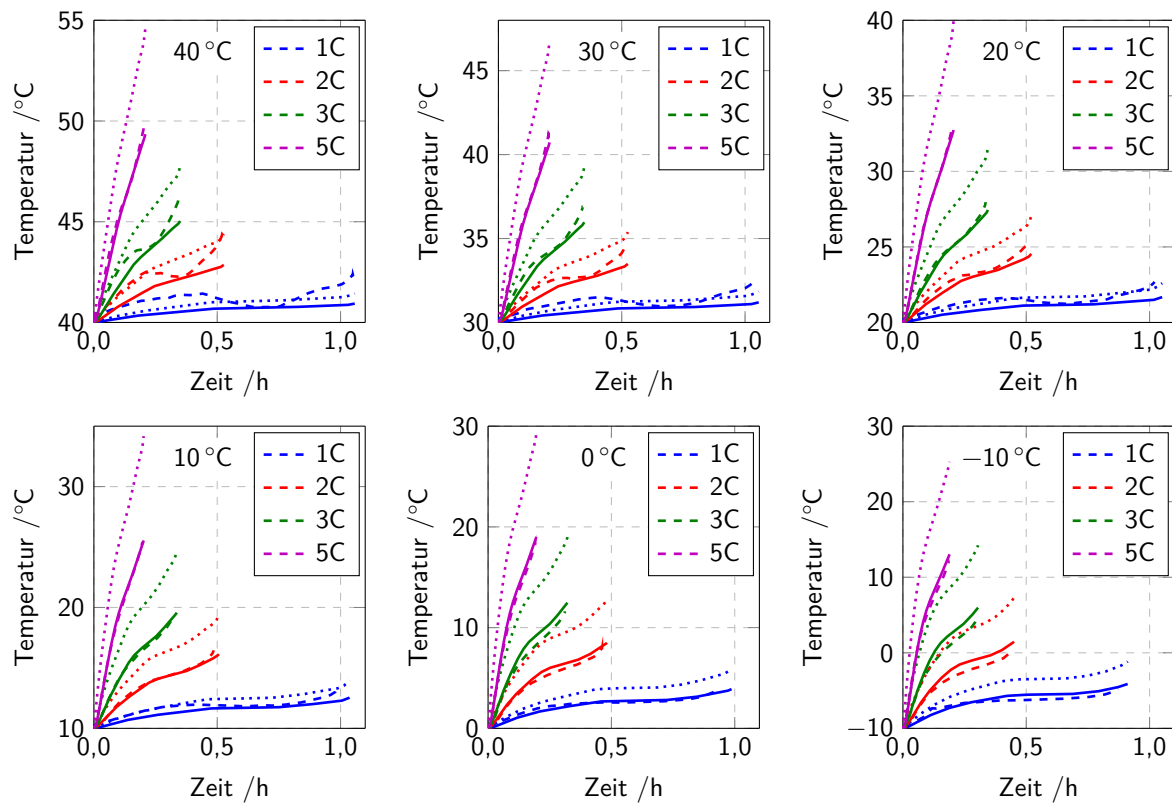
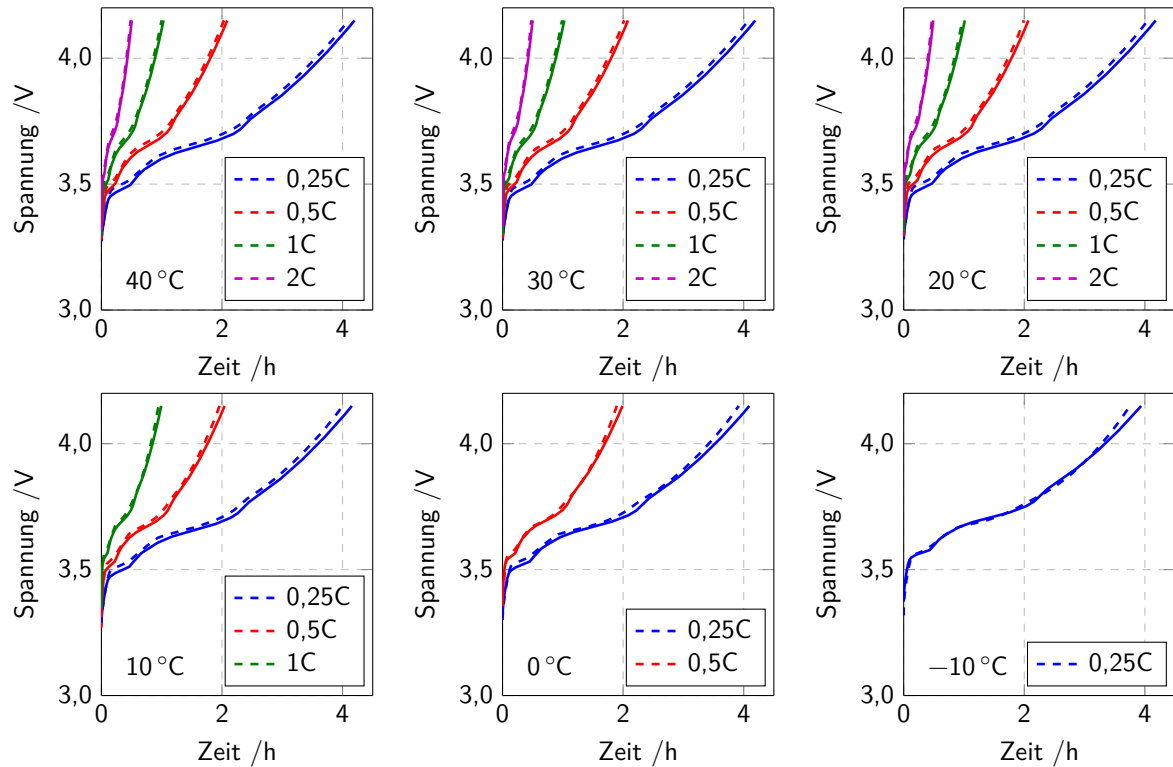


Abbildung A.7: Vergleich der gemessenen und simulierten Temperaturen für verschiedene Umgebungstemperaturen und Entladestromstärken aus dem Profil Entladung. Die gestrichelten Linien stellen jeweils die Messung dar, die durchgezogenen Linien sind die Simulationsergebnisse. Die Temperaturen beziehen sich dabei auf die Gehäusetemperatur, zusätzlich sind hier noch als gepunktete Linien die simulierten Temperaturen des Wickels aufgetragen.

A.4.2 Profil Ladung



	-10 °C	0 °C	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	40 °C
0,25C	5,0 %	4,4 %	3,8 %	3,2 %	3,3 %	2,7 %	2,4 %
0,5C		5,0 %	4,3 %	3,7 %	3,5 %	3,1 %	2,7 %
1C			4,9 %	4,3 %	4,2 %	3,7 %	3,2 %
2C				4,9 %	4,9 %	4,3 %	3,9 %

Abbildung A.8: Vergleich der gemessenen und simulierten Spannungen für verschiedene Umgebungstemperaturen und Ladestromstärken aus dem Profil Ladung. Die gestrichelten Linien stellen jeweils die Messung dar, die durchgezogenen Linien sind die Simulationsergebnisse. Darunter als Tabelle die Abweichungen der Ladekapazität zwischen Simulation und Messung.

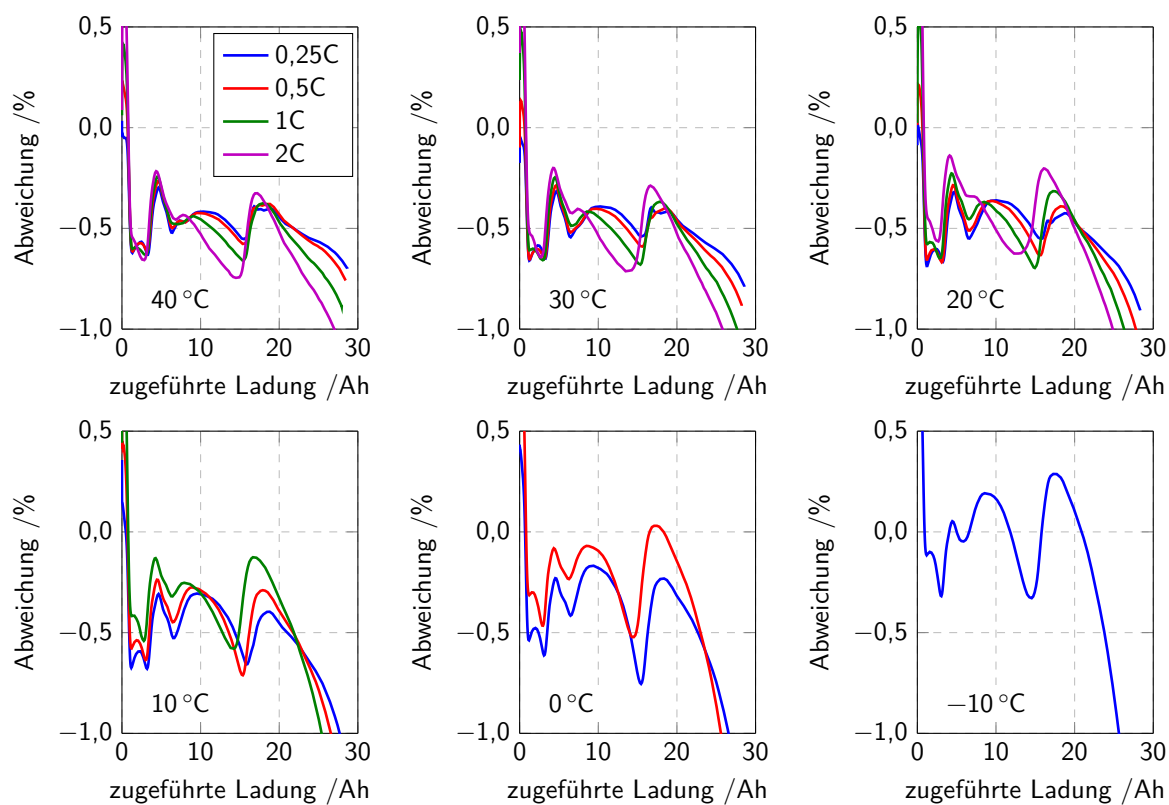


Abbildung A.9: Spannungsabweichungen zwischen den gemessenen und simulierten Spannungen für verschiedene Umgebungstemperaturen und Ladestromstärken aus dem Profil Ladung.

A.4.3 Profil Pulstest

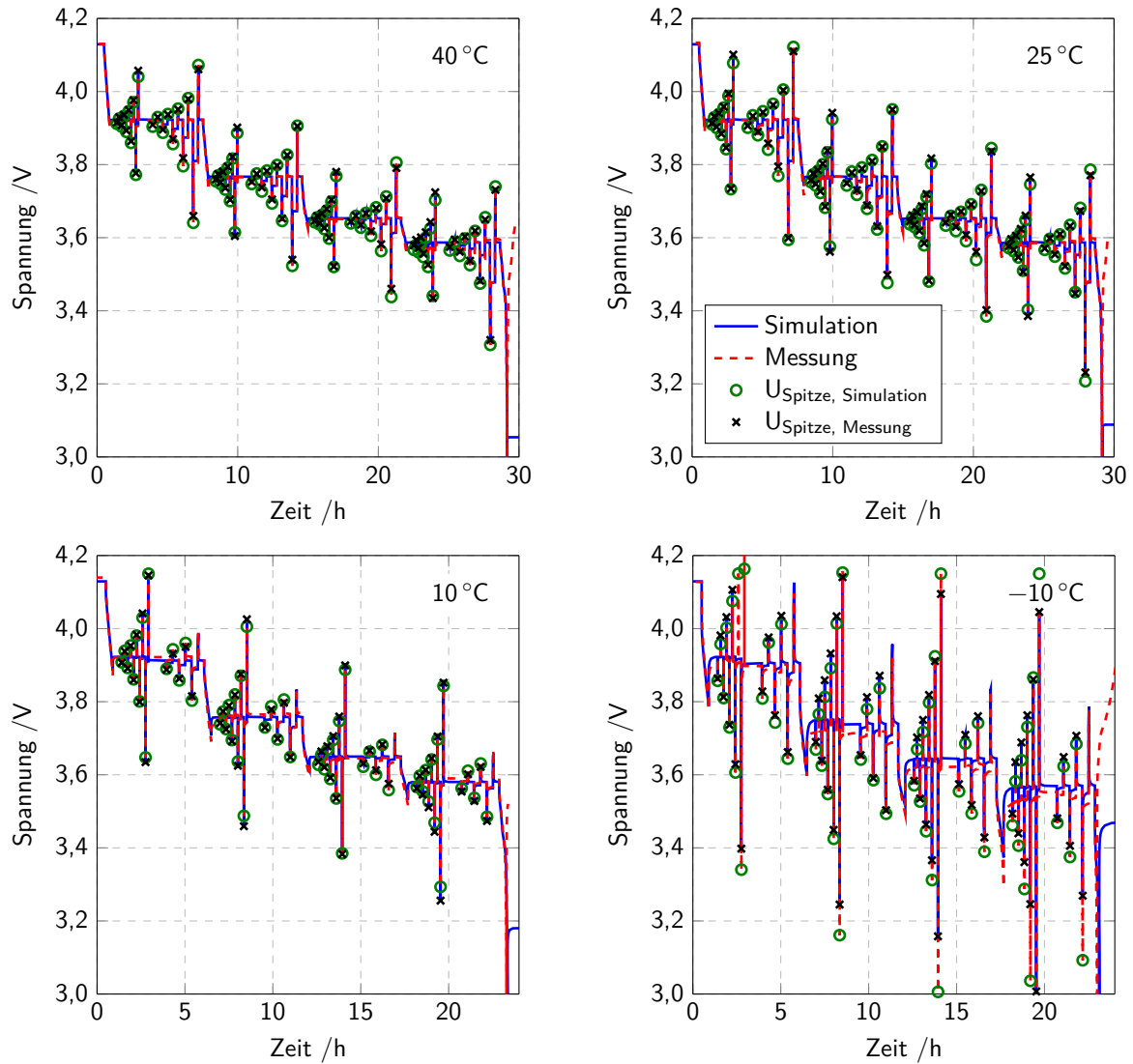


Abbildung A.10: Vergleich der gemessenen und simulierten Spannungen für verschiedene Umgebungstemperaturen aus dem Profil Pulstest. Zum besseren Vergleich der Pulse sind jeweils die maximalen/minimalen Spannungen in den Pulsen mittels Kreisen bzw. Kreuzen markiert.

A.4.4 Profil EIS

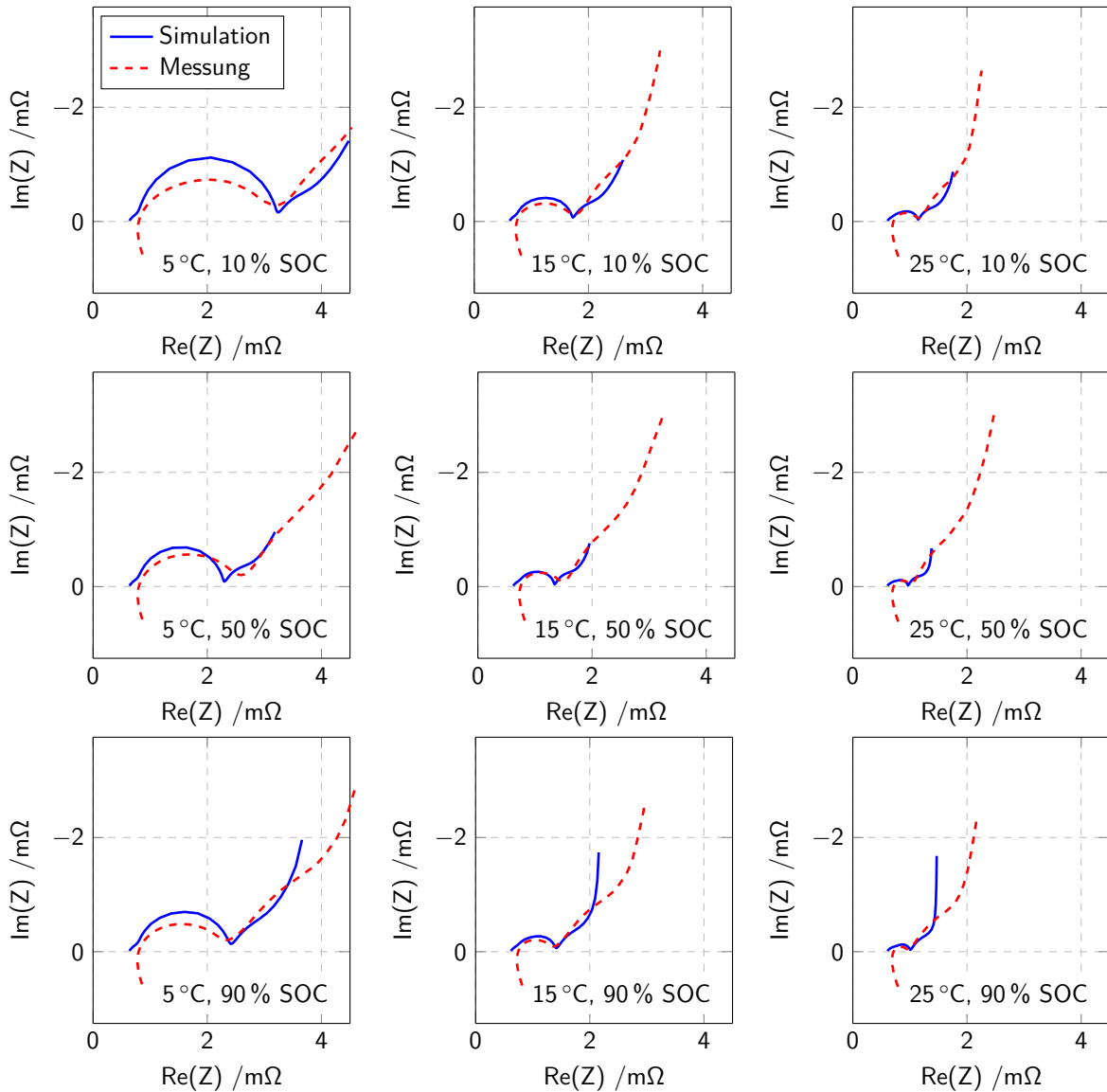


Abbildung A.11: Vergleich der gemessenen und simulierten Impedanzspektren in Nyquist-Darstellung für verschiedene Umgebungstemperaturen und Ladezustände. Die gestrichelte Linie stellt jeweils die Messung dar, die durchgezogene Linie ist das Simulationsergebnis.

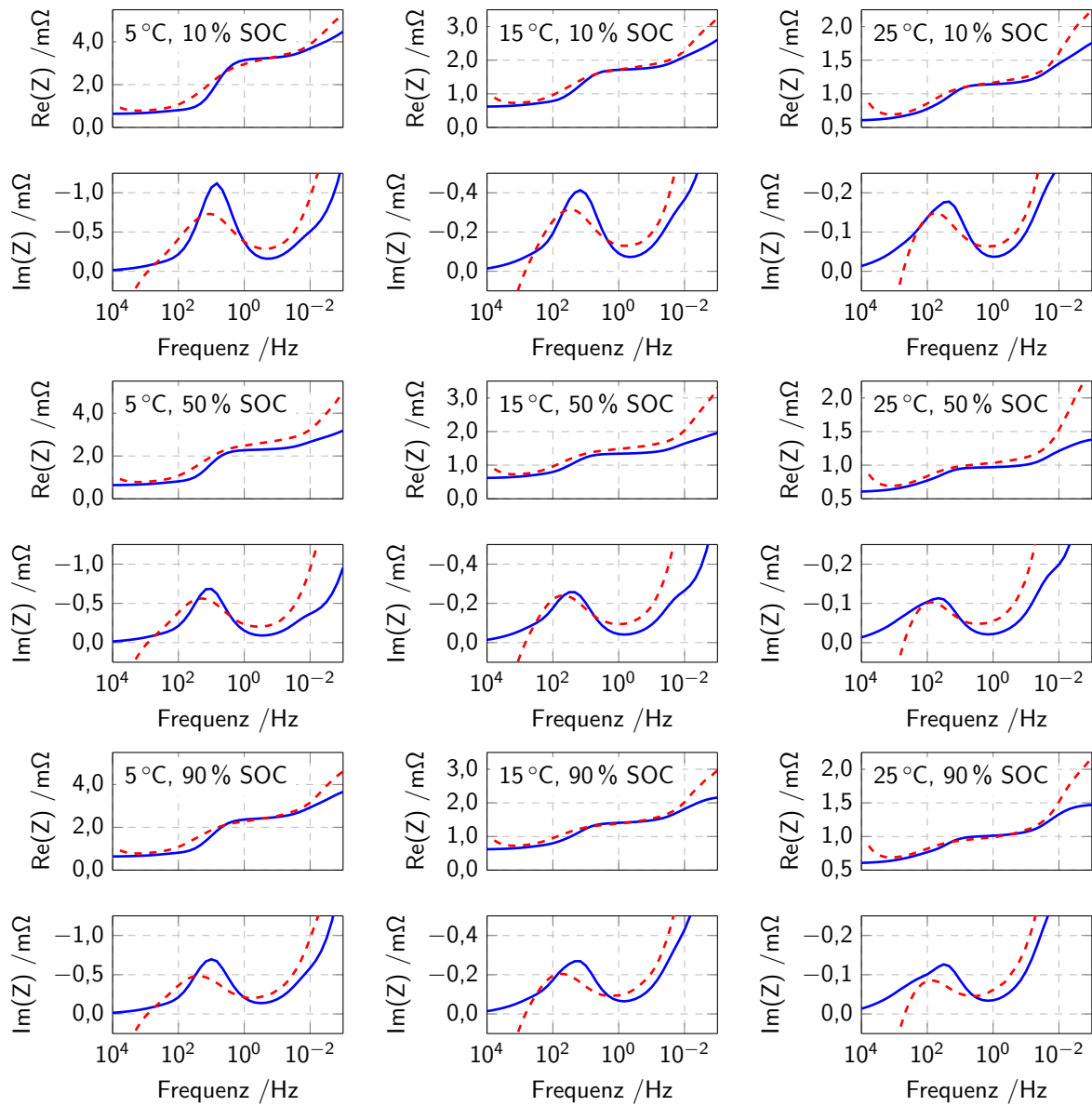


Abbildung A.12: Vergleich des Real- und Imaginärteils von gemessenen und simulierten Impedanzspektren für verschiedene Umgebungstemperaturen und Ladezustände. Die gestrichelte Linie stellt jeweils die Messung dar, die durchgezogene Linie ist das Simulationsergebnis.

A.4.5 Fahrprofil

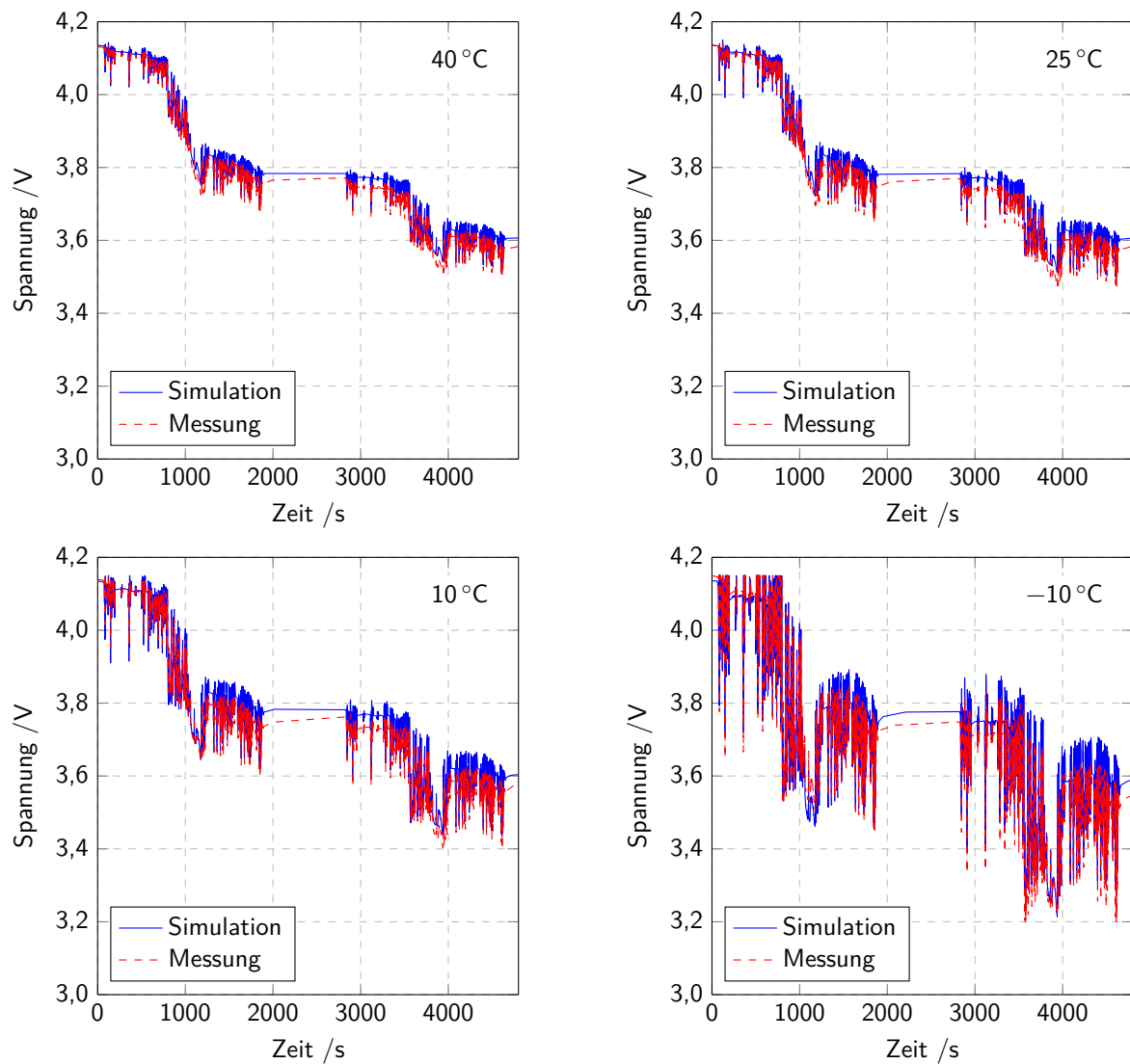


Abbildung A.13: Vergleich der gemessenen und simulierten Spannungen für verschiedene Umgebungstemperaturen aus dem realistischen Fahrprofil.

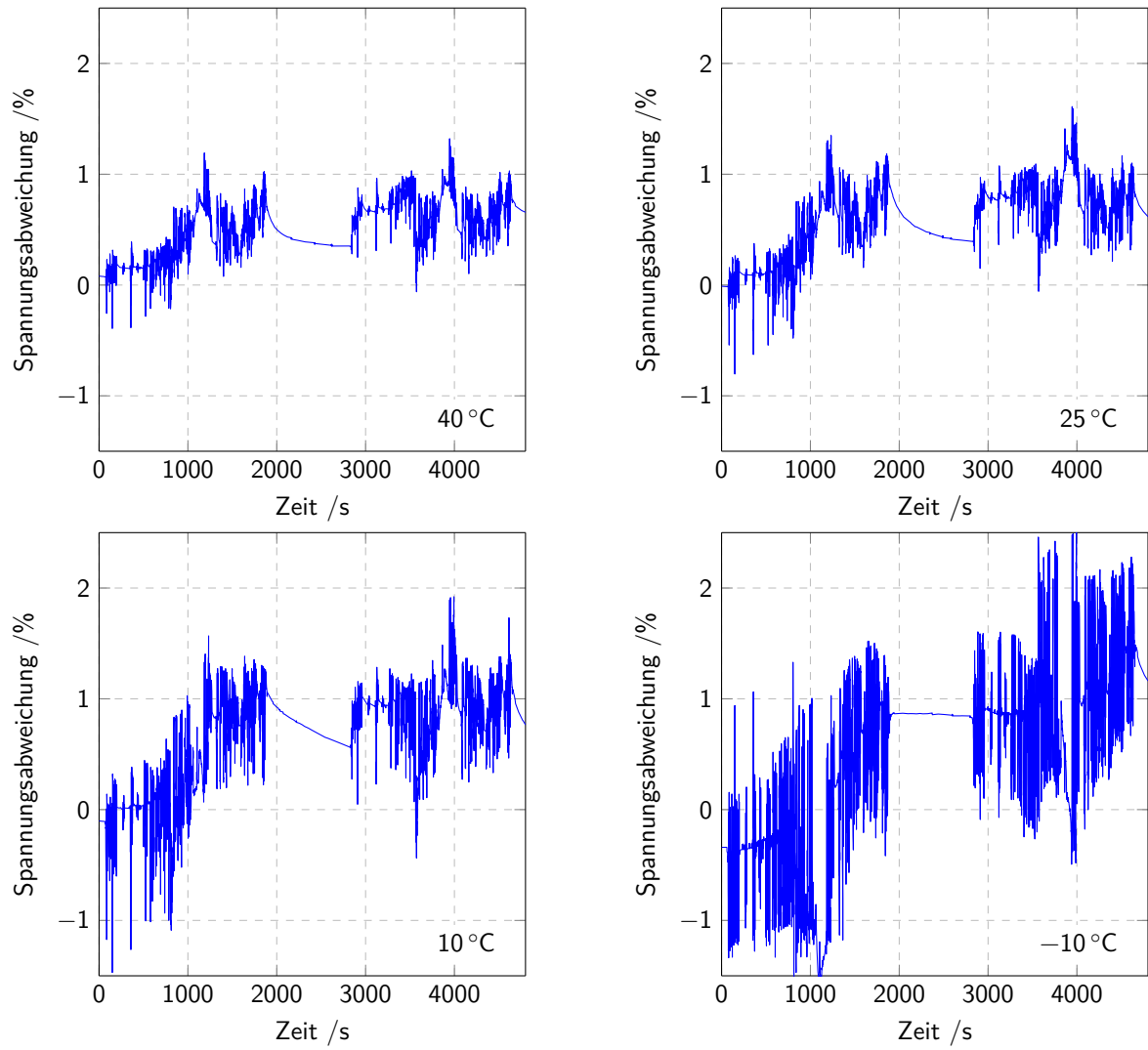


Abbildung A.14: Spannungsabweichungen zwischen der gemessenen und simulierten Spannung für verschiedene Umgebungstemperaturen aus dem realistischen Fahrprofil.

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
a	-	Aktivität
c	mol/m ³	Lithium-Konzentration
f	Hz	Frequenz
g	Ω s	Verteilungsfunktion
i	A/m ²	Stromdichte
i_0	A/m ²	Austauschstromdichte
k	m/s	Reaktionskonstante
m	kg	Masse
n	-	Anzahl
p	-	Bruggeman-Faktor
r	m, m	Radius, Ortsvariable
t	s	Zeit
t_+	-	Überföhrungszahl Lithium-Ionen
u	m ² /(s V)	Ionenbeweglichkeit
x	m	Ortsvariable
v	m ³ /kg, m/s	spezifisches Volumen, Geschwindigkeit
z	-	Ladungszahl
A	m ²	Oberfläche
C	F, Ah, J/kg	Kapazität, Wärmekapazität
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
E_A	J/mol	Aktivierungsenergie
G	S	Leitwert
I	A	Strom
L	m	Länge
N	-	Anteil
M	kg/mol	molare Masse
Q	Ah	Ladung
$\dot{Q}$	W	Wärme
P	W	Leistung
R	Ω, m	Widerstand, Radius
T	K	(absolute) Temperatur
U	V	Spannung
V	m ³	Volumen
Z	Ω	Impedanz

Symbol	Einheit	Beschreibung
α	-	Symmetriefaktor
δ	-	Lithiierung
ε	-	Porosität
ϵ	-	Volumenanteil
η	V	Überspannung
λ	W/K	Wärmeleitfähigkeit
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	S/m	Elektrolytleitfähigkeit
τ	-, s	Verwundenheit/Tortuosität, Zeitkonstante
ϕ	V	Potential
ψ	-	Verteilungsfaktor
Δ	-	Differenz, Änderung

Index	Beschreibung
ct	Ladungstransfer
dl	Doppelschicht
e	Elektrolyt
s	Aktivmaterial
eff	effektive Wert
max	Maximalwert
mess	gemessener Wert
ref	Referenzwert
theo	theoretischer Wert

Index hochgestellt	Beschreibung
i	Zählvariable räumlich
k	Zählvariable zeitlich

Konstante	Wert	Beschreibung
e	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Elementarladung
F	$96\,485 \text{ C/mol}$	Faraday-Konstante
k_B	$1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	Boltzmann-Konstante
R	$8,314 \text{ J/(mol K)}$	universelle Gaskonstante

Abkürzungsverzeichnis

CC	Konstantstrom
CMC	Carboxymethylcellulose
CV	Konstantspannung
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DRT	Verteilung der Relaxationszeitkonstanten, engl.: Distribution of Relaxation Times
DVA	differentielle Spannungsanalyse
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
GITT	galvanostatisch intermittierende Titrationstechnik, engl.: Galvanostatic Intermittent Titration Technique
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ISEA	Institut für Stromrichtertechnik und elektrische Antriebe
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
LNO	Lithium-Nickel-Oxid
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
NCO	Lithium-Nickel-Cobalt-Oxid
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OCV	Ruhespannung, engl.: Open Circuit Voltage
P2D	Pseudo-2D
PAA	Polyacrylsäure
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen

PVDF	Polyvinylidendifluorid
qOCV	quasi-OCV
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SOC	Ladezustand, engl.: State Of Charge
VC	Vinylencarbonat

Bildnachweise

ISEA-Logo	Mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. Dirk Uwe Sauer.
Abbildung 1.1	Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Simon Tippmann [Tip16]. Große Teile der Abbildung wurden neu gezeichnet.
Abbildung 1.2	Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Moses Ender [End14].
Abbildung 1.4	Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Stefan Käbitz [Käb17] sowie Elsevier und Christian Uhlmann [UIE+15]. Es handelt sich um eine eigene Zusammenstellung der verschiedenen Quellen.
Abbildung 1.3	Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Simon Tippmann [Tip16]. Die Abbildung wurde gegenüber dem Original in y-Richtung gestaucht.
Abbildung 1.7	Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Moses Ender [End14].
Abbildung 6.10	Vielen Dank an Dr. Stefan Käbitz für die Bereitstellung der Daten zur Erzeugung der Abbildung [Käb17].

Literaturverzeichnis

- [ACN09] Paul Albertus, Jake Christensen und John Newman. „Experiments on and Modeling of Positive Electrodes with Multiple Active Materials for Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156.7 (2009), A606–A618. DOI: 10.1149/1.3129656.
- [ADW99] Pankaj Arora, Marc Doyle und Ralph E. White. „Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 146.10 (1999), S. 3543–3553. DOI: 10.1149/1.1392512.
- [BAS15] BASF. *Solutions for enhanced battery performance*. Online, Stand 17. Januar 2017. 2015. URL: http://catalystsinfo.com/downloads/public/pdfs/Battery%20Materials/220152015_BASF_Battery_Brochure_E1.pdf.
- [BHB+01] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev und R. J. Staniewicz. „Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions“. In: *Journal of Power Sources* 97–98 (2001), S. 13–21. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00722-4.
- [BS10] Hans Dieter Baehr und Karl Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. 7. Aufl. Heidelberg Dordrecht London New York: Springer, 2010. ISBN: 978-3-642-05500-3. DOI: 10.1007/978-3-642-10194-6.
- [Car86] S. C. Carniglia. „Construction of the tortuosity factor from porosimetry“. In: *Journal of Catalysis* 102.2 (1986), S. 401–418. DOI: 10.1016/0021-9517(86)90176-4.
- [CES16] Donald Chung, Emma Elgqvist und Shriram Santhanagopalan. *Automotive Lithium-ion Cell Manufacturing: Regional Cost Structures and Supply Chain Considerations*. Technischer Bericht. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2016. DOI: 10.2172/1247459.
- [CLL+09] Z. P. Cai, Y. Liang, W. S. Li, L. D. Xing und Y. H. Liao. „Preparation and performances of LiFePO₄ cathode in aqueous solvent with polyacrylic acid as a binder“. In: *Journal of Power Sources* 189.1 (2009), S. 547–551. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.040.
- [CN04] John Christensen und John Newman. „A Mathematical Model for the Lithium-Ion Negative Electrode Solid Electrolyte Interphase“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151.11 (2004), A1977. DOI: 10.1149/1.1804812.

- [CSW07] Claus Czeslik, Heiko Seemann und Roland Winter. *Basiswissen Physikalische Chemie*. 2. Aufl. Wiesbaden: Teubner, 2007. ISBN: 978-3-8351-0047-3.
- [CW11] Long Cai und Ralph E. White. „Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in COMSOL Inc. Multiphysics (MP) software“. In: *Journal of Power Sources* 196.14 (2011), S. 5985–5989. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.017.
- [CWL+16] Suihan Cui, Yi Wei, Tongchao Liu, Wenjun Deng, Zongxiang Hu, Yantao Su, Hao Li, Maofan Li, Hua Guo, Yandong Duan, Weidong Wang, Mumin Rao, Jiaxin Zheng, Xinwei Wang und Feng Pan. „Optimized Temperature Effect of Li-Ion Diffusion with Layer Distance in $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ Cathode Materials for High Performance Li-Ion Battery“. In: *Advanced Energy Materials* 6.4 (2016), S. 1–9. DOI: 10.1002/aenm.201501309.
- [Dah91] J. R. Dahn. „Phase diagram of Li_xC_6 “. In: *Physical Review B* 44.17 (1991), S. 9170–9177. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.9170.
- [DAT11] C. Delacourt, M. Ati und J. M. Tarascon. „Measurement of Lithium Diffusion Coefficient in $\text{Li}_y\text{FeSO}_4\text{F}$ “. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158.6 (2011), A741–A749. DOI: 10.1149/1.3581087.
- [DB12] Claus Daniel und J. O. Besenhard. *Handbook of Battery Materials*. 2. Aufl. New York: John Wiley & Sons, 2012. ISBN: 978-3-527-63719-5.
- [DMN00] Marc Doyle, Jeremy P. Meyers und John Newman. „Computer Simulations of the Impedance Response of Lithium Rechargeable Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 147.1 (2000), S. 99. DOI: 10.1149/1.1393162.
- [DN97] Robert Darling und John Newman. „Modeling a Porous Intercalation Electrode with Two Characteristic Particle Sizes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144.12 (1997), S. 4201–4208. DOI: 10.1149/1.1838166.
- [ECG+14] Martin Ebner, Ding Wen Chung, R. Edwin García und Vanessa Wood. „Tortuosity anisotropy in lithium-ion battery electrodes“. In: *Advanced Energy Materials* 4.5 (2014), S. 1–6. DOI: 10.1002/aenm.201301278.
- [Eck16] Madeleine Ecker. „Lithium Plating in Lithium-Ion Batteries - An Experimental and Simulation Approach“. Dissertation. RWTH Aachen, 2016. ISBN: 978-3-8440-4525-3.
- [EGJ+10] Kevin Eberman, Parthasarathy Gomadam, Gaurav Jain und Erik Scott. „Material and Design Options for Avoiding Lithium Plating during Charging“. In: *ECS Transactions* 25.35 (2010), S. 47–58. DOI: 10.1149/1.3414003.
- [EKL+15] Madeleine Ecker, Stefan Käbitz, Izaro Laresgoiti und Dirk Uwe Sauer. „Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery: II. Model Validation“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 162 (2015), A1849–A1857. DOI: 10.1149/2.0541509jes.

- [End14] Moses Ender. „Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen“. Dissertation. KIT, 2014. ISBN: 978-3-731-50205-0. DOI: 10.5445/KSP/1000040284.
- [ENK+14] Madeleine Ecker, Nerea Nieto, Stefan Käbitz, Johannes Schmalstieg, Holger Blanke, Alexander Warnecke und Dirk Uwe Sauer. „Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 248 (2014), S. 839–851. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.143.
- [ETD+15] M. Ecker, T.K.D. Tran, P. Dechent, S. Käbitz, A. Warnecke und D.U. Sauer. „Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery: I. Determination of Parameters“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 162.9 (2015), A1836–A1848. DOI: 10.1149/2.0551509jes.
- [EWI13] Moses Ender, André Weber und Ellen Ivers-Tiffée. „A novel method for measuring the effective conductivity and the contact resistance of porous electrodes for lithium-ion batteries“. In: *Electrochemistry Communications* 34 (2013), S. 130–133. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.05.037.
- [FC80] F. N. Fritsch und R. E. Carlson. „Monotone Piecewise Cubic Interpolation“. In: *SIAM Journal on Numerical Analysis* 17.2 (1980), S. 238–246. DOI: 10.1137/0717021.
- [FDN94] Thomas F. Fuller, Marc Doyle und John Newman. „Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 141.1 (1994), S. 1–10. DOI: 10.1149/1.2054684.
- [Fun98] Atsushi Funabiki. „Impedance Study on the Electrochemical Lithium Inter-calation into Natural Graphite Powder“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 145.1 (1998), S. 172–178. DOI: 10.1149/1.1838231.
- [GJ+10] Gaël Guennebaud, Benoît Jacob u. a. *Eigen v3*. <http://eigen.tuxfamily.org>. 2010.
- [Göb14] Holger Göbel. *Einführung in die Halbleiter-Schaltungstechnik*. 5. Aufl. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2014. ISBN: 978-3-642-53869-8. DOI: 10.1007/978-3-642-53869-8.
- [Gra13] Christian Graf. „Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien“. In: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Hrsg. von Reiner Korthauer. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013, S. 31–44. ISBN: 978-3-642-30653-2. DOI: 10.1007/978-3-642-30653-2_4.
- [GSC+15] B. Gyenes, D. A. Stevens, V. L. Chevrier und J. R. Dahn. „Understanding Anomalous Behavior in Coulombic Efficiency Measurements on Li-Ion Batteries“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 162.3 (2015), A278–A283. DOI: 10.1149/2.0191503jes.

- [HL16] Simon Hein und Arnulf Latz. „Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 201 (2016), S. 354–365. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.220.
- [HN13] Michael Heß und Petr Novák. „Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 106 (2013), S. 149–158. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.056.
- [HTB+10] Stephen J. Harris, Adam Timmons, Daniel R. Baker und Charles Monroe. „Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes“. In: *Chemical Physics Letters* 485.4-6 (2010), S. 265–274. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.12.033.
- [HTP+14] T. Hutzenlaub, S. Thiele, N. Paust, R. Spotnitz, R. Zengerle und C. Walchshofer. „Three-dimensional electrochemical Li-ion battery modelling featuring a focused ion-beam/scanning electron microscopy based three-phase reconstruction of a LiCoO₂ cathode“. In: *Electrochimica Acta* 115 (2014), S. 131–139. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.10.103.
- [Hug96] Robert A. Huggins. „Transient behavior of insertion reaction electrodes“. In: *Solid State Ionics* 86–88.1 (1996), S. 41–48. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00090-2.
- [IM08] Yasushi Idemoto und Takaaki Matsui. „Thermodynamic stability, crystal structure, and cathodic performance of Li_x(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂ depend on the synthetic process and Li content“. In: *Solid State Ionics* 179.17-18 (2008), S. 625–635. DOI: 10.1016/j.ssi.2008.03.024.
- [Ina09] M. Inaba. „Secondary Batteries - Lithium Rechargeable Systems - Lithium-Ion | Negative Elektrodes: Graphite“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von Jürgen Garche, Chris K. Dyer, Patrick T. Moseley, Zempachi Ogumi, David A. J. Rand und Bruno Scrosati. Bd. 5. Amsterdam: Elsevier, 2009, S. 198–208. ISBN: 978-0-444-52093-7.
- [Käb10] Stefan Käbitz. „Physikalisch-chemische Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien“. Diplomarbeit. RWTH Aachen, 2010.
- [Käb17] Stefan Käbitz. „Untersuchung der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien mittels Elektroanalytik und elektrochemischer Impedanzspektroskopie“. Dissertation. RWTH Aachen, 2017.
- [Kan05] Christian Kanzow. *Numerik linearer Gleichungssysteme: Direkte und iterative Verfahren*. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2005. ISBN: 978-3-540-20654-5.
- [KD12] Kinson C. Kam und Marca M. Doeff. „Electrode Materials for Lithium Ion Batteries“. In: *Material Matters* 7.4 (2012), S. 56–60. URL: <http://www.aldrich.com/materialmatters>.

- [KGE+13] Stefan Käbitz, Jochen Bernhard Gerschler, Madeleine Ecker, Yusuf Yurdağel, Brita Emmermacher, Dave André, Tim Mitsch und Dirk Uwe Sauer. „Cycle and calendar life study of a graphite|LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization“. In: *Journal of Power Sources* 239 (2013), S. 572–583. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.045.
- [Kor13] Reiner Korthauer. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. ISBN: 978-3-642-30653-2. DOI: 10.1007/978-3-642-30653-2.
- [KSN+06] T. L. Kulova, A. M. Skundin, E. A. Nizhnikovskii und A. V. Fesenko. „Temperature effect on the lithium diffusion rate in graphite“. In: *Russian Journal of Electrochemistry* 42.3 (2006), S. 259–262. DOI: 10.1134/S1023193506030086.
- [LA97] M. D. Levi und D. Aurbach. „Diffusion coefficients of lithium ions during intercalation into graphite derived from the simultaneous measurements and modeling of electrochemical impedance and potentiostatic intermittent titration characteristics of thin graphite electrodes“. In: *Journal of Physical Chemistry B* 101.23 (1997), S. 4641–4647. DOI: 10.1021/jp9701911.
- [LKE+15] Izaro Laresgoiti, Stefan Käbitz, Madeleine Ecker und Dirk Uwe Sauer. „Modeling mechanical degradation in lithium ion batteries during cycling: Solid electrolyte interphase fracture“. In: *Journal of Power Sources* 300 (2015), S. 112–122. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.033.
- [LLL+08] L. F. Li, H. S. Lee, H. Li, X. Q. Yang, K. W. Nam, W. S. Yoon, J. McBreen und X. J. Huang. „New electrolytes for lithium ion batteries using LiF salt and boron based anion receptors“. In: *Journal of Power Sources* 184.2 (2008), S. 517–521. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.016.
- [LMS+17] Meinert Lewerenz, Jens Münnix, Johannes Schmalstieg, Stefan Käbitz, Marcus Knips und Dirk Uwe Sauer. „Systematic aging of commercial LiFePO₄|Graphite cylindrical cells including a theory explaining rise of capacity during aging“. In: *Journal of Power Sources* 345 (2017), S. 254–263. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.133.
- [LRK+14] N. Legrand, S. Raël, B. Knosp, M. Hinaje, P. Desprez und F. Lapique. „Including double-layer capacitance in lithium-ion battery mathematical models“. In: *Journal of Power Sources* 251 (2014), S. 370–378. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.044.
- [LSB+10] S. F. Lux, F. Schappacher, Andrea Balducci, S. Passerini und M. Winter. „Low Cost, Environmentally Benign Binders for Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157.3 (2010), A320–A325. DOI: 10.1149/1.3291976.

- [LSE+16] Henrik Lundgren, Pontus Svens, Henrik Ekström, Carl Tengstedt, Johan Lindström, Mårten Behm und Göran Lindbergh. „Thermal Management of Large-Format Prismatic Lithium-Ion Battery in PHEV Application“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.2 (2016), A309–A317. DOI: 10.1149/2.09411602jes.
- [LSH+12] G. B. Less, J. H. Seo, S. Han, A. M. Sastry, J. Zausch, A. Latz, S. Schmidt, C. Wieser, D. Kehrwald und S. Fell. „Micro-Scale Modeling of Li-Ion Batteries: Parameterization and Validation“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.6 (2012), A697. DOI: 10.1149/2.096205jes.
- [LWS17] Meinert Lewerenz, Alexander Warnecke und Dirk Uwe Sauer. „Introduction of capacity difference analysis (CDA) for analyzing lateral lithium-ion flow to determine the state of covering layer evolution“. In: *Journal of Power Sources* 354 (2017), S. 157–166. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.043.
- [LZ11] A. Latz und J. Zausch. „Thermodynamic consistent transport theory of Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 196.6 (2011), S. 3296–3302. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.088.
- [LZ13] Arnulf Latz und Jochen Zausch. „Thermodynamic derivation of a Butler-Volmer model for intercalation in Li-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 110 (2013), S. 358–362. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.043.
- [MDD+00] Jeremy P. Meyers, Marc Doyle, Robert M. Darling und John Newman. „The Impedance Response of a Porous Electrode Composed of Intercalation Particles“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 147.8 (2000), S. 2930–2940. DOI: 10.1149/1.1393627.
- [MHS11] Seung-Taek Myung, Yashiro Hitoshi und Yang-Kook Sun. „Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry* 21.27 (2011), S. 9891–9911. DOI: 10.1039/c0jm04353b.
- [MHZ+11] Surendra K. Martha, Ortal Haik, Ella Zinigrad, Ivan Exnar, Thierry Drezen, James H. Miners und Doron Aurbach. „On the Thermal Stability of Olivine Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158.10 (2011), A1115–A1122. DOI: 10.1149/1.3622849.
- [Mil80] Giulio Milazzo. *Elektrochemie I - Grundlagen und Anwendungen*. 2. Aufl. Bd. 26. Chemische Reihe. Basel: Springer, 1980. ISBN: 978-3-0348-5391-0. DOI: 10.1007/978-3-0348-5391-0.
- [MS65] Raymond P. Mayer und Robert A. Stowe. „Mercury porosimetry - breakthrough pressure for penetration between packed spheres“. In: *Journal of Colloid Science* 20.8 (1965), S. 893–911. DOI: 10.1016/0095-8522(65)90061-9.

- [NBL08] Andreas Nyman, Mårten Behm und Göran Lindbergh. „Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in LiPF₆-EC-EMC electrolyte“. In: *Electrochimica Acta* 53.22 (2008), S. 6356–6365. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.04.023.
- [NT04] John Newman und Karen E. Thomas-Alyea. *Electrochemical Systems*. 3. Aufl. New York: Wiley-Interscience, 2004. ISBN: 978-0-471-47842-3.
- [NT75] John Newman und William Tiedemann. „Porous-Electrode Theory with Battery Applications“. In: *AIChE Journal* 21.1 (1975), S. 25–41. DOI: 10.1002/aic.690210103.
- [NTD02] John Newman, Karen E. Thomas und Robert M. Darling. „Mathematical Modeling of Lithium Batteries“. In: *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Walter A. van Schalkwijk und Bruno Scrosati. New York, Boston, Dordrecht, London, Moskau: Kluwer Academic Publishers, 2002, S. 345–392. ISBN: 0-306-47508-1.
- [NYY+13] Hyung Joo Noh, Sungjune Youn, Chong Seung Yoon und Yang Kook Sun. „Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni_xCo_yMn_z]O₂ (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 233 (2013), S. 121–130. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.063.
- [Ong99] Irene J. Ong. „Double-Layer Capacitance in a Dual Lithium Ion Insertion Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 146.12 (1999), S. 4360. DOI: 10.1149/1.1392643.
- [Pad97] A. K. Padhi. „Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144.4 (1997), S. 1188–1194. DOI: 10.1149/1.1837571.
- [PB13] M. B. Pinson und M. Z. Bazant. „Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 160.2 (2013), A243–A250. DOI: 10.1149/2.044302jes. arXiv: 1210.3672.
- [Pel79] E. Peled. „The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems - The Solid Electrolyte Interphase Model“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 126.12 (1979), S. 2047–2051. DOI: 10.1149/1.2128859.
- [Pia99] Tiehua Piao. „Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes Studied by AC Impedance Measurements“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 146.8 (1999), S. 2794–2798. DOI: 10.1149/1.1392010.
- [Pie93] Hugh O. Pierson. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes - Processing, Properties and Applications*. 1. Aufl. Park Ridge: Noyes Publications, 1993. ISBN: 0-815-51339-9.

- [PPD03] Kamalnayan Kantilal Patel, Jens M. Paulsen und Johann Desilvestro. „Numerical simulation of porous networks in relation to battery electrodes and separators“. In: *Journal of Power Sources* 122.2 (2003), S. 144–152. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00399-9.
- [PRW04] Harry J. Ploehn, Premanand Ramadass und Ralph E. White. „Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151.3 (2004), A456–A462. DOI: 10.1149/1.1644601.
- [RHG+04] P. Ramadass, Bala Haran, Parthasarathy M. Gomadam, Ralph White und Branko N. Popov. „Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151.2 (2004), A196. DOI: 10.1149/1.1634273.
- [RSS+10] Sindhuja Renganathan, Godfrey Sikha, Shriram Santhanagopalan und Ralph E. White. „Theoretical Analysis of Stresses in a Lithium Ion Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157.2 (2010), A155. DOI: 10.1149/1.3261809.
- [SAL+13] Jan Philipp Schmidt, Stefan Arnold, André Loges, Daniel Werner, Thomas Wetzl und Ellen Ivers-Tiffée. „Measurement of the internal cell temperature via impedance: Evaluation and application of a new method“. In: *Journal of Power Sources* 243 (2013), S. 110–117. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.013.
- [Sch03] Helge Schichlein. „Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC“. Dissertation. KIT, 2003. ISBN: 978-3-861-30229-2.
- [SKE+14] Johannes Schmalstieg, Stefan Käbitz, Madeleine Ecker und Dirk Uwe Sauer. „A holistic aging model for Li(NiMnCo)O₂ based 18650 lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 257 (2014), S. 325–334. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.012.
- [SMT+09] M. Safari, M. Morcrette, a. Teyssot und C. Delacourt. „Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156.3 (2009), A145. DOI: 10.1149/1.3043429.
- [SN08] Sarah Stewart und John Newman. „Measuring the Salt Activity Coefficient in Lithium-Battery Electrolytes“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 155.6 (2008), A458–A463. DOI: 10.1149/1.2904526.
- [SR11] M. C. Smart und B. V. Ratnakumar. „Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158.4 (2011), A379–A389. DOI: 10.1149/1.3544439.
- [TAN09] Maureen Tang, Paul Albertus und John Newman. „Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156.5 (2009), A390. DOI: 10.1149/1.3095513.

- [Tip16] Simon Tippmann. „Modellierung und experimentelle Charakterisierung des Degradationsverhaltens durch Lithium-Plating an Lithium-Ionen-Zellen unter automobilen Betriebsbedingungen“. Dissertation. Universität Stuttgart, 2016. ISBN: 978-3-844-04294-8.
- [TKK+08] Kazuaki Toyoura, Yukinori Koyama, Akihito Kuwabara, Fumiyasu Oba und Isao Tanaka. „First-principles approach to chemical diffusion of lithium atoms in a graphite intercalation compound“. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 78.21 (2008), S. 1–12. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.214303.
- [TWB+14] Simon Tippmann, Daniel Walper, Luis Balboa, Bernd Spier und Wolfgang G. Bessler. „Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior“. In: *Journal of Power Sources* 252 (2014), S. 305–316. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.022.
- [Ue09] M. Ue. „Secondary Batteries - Lithium Rechargeable Systems | Electrolytes: Nonaqueous“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von Jürgen Garche, Chris K. Dyer, Patrick T. Moseley, Zempachi Ogumi, David A. J. Rand und Bruno Scrosati. Bd. 5. Amsterdam: Elsevier, 2009, S. 71–84. ISBN: 978-0-444-52093-7.
- [UIE+15] C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster und E. Ivers-Tiffée. „In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells“. In: *Journal of Power Sources* 279 (2015), S. 428–438. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.046.
- [VC16] Pierre Villars und Karin Cenzual, Hrsg. *Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials*. Online, Stand 20. Januar 2017. 2016. URL: http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1421356.
- [Vet61] Klaus J. Vetter. *Elektrochemische Kinetik*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1961. ISBN: 978-3-642-86547-3. DOI: 10.1007/978-3-642-86547-3.
- [VMN10] Pallavi Verma, Pascal Maire und Petr Novák. „A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 55.22 (2010), S. 6332–6341. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [VNW+05] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler und A. Hammouche. „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 147.1-2 (2005), S. 269–281. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [VR05] Lars Ole Valøen und Jan N. Reimers. „Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152.5 (2005), A882–A891. DOI: 10.1149/1.1872737.

- [WAR14] P. D. Weidman, Dongjoon Ahn und R. Raj. „Diffusive relaxation of Li in particles of silicon oxycarbide measured by galvanostatic titrations“. In: *Journal of Power Sources* 249 (2014), S. 219–230. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.087.
- [Wep77] W. Weppner. „Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li_3Sb “. In: *Journal of The Electrochemical Society* 124.10 (1977), S. 1569–1578. DOI: 10.1149/1.2133112.
- [Wik15] Wikipedia. *Knotenpotentialverfahren – Wikipedia, Die freie Enzyklopädie*. Online, Stand 2. Januar 2017. 2015. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Knotenpotentialverfahren>.
- [Wit17] Heiko Witzenhausen. „Elektrische Batteriespeichermodelle: Modellbildung, Parameteridentifikation und Modellreduktion“. Dissertation. RWTH Aachen, 2017.
- [WJ06] Wolfgang Weydanz und Andreas Jossen. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. 1. Aufl. Untermeitingen: Ubooks, 2006. ISBN: 978-3-939-35911-1.
- [WLD15] David L. Wood, Jianlin Li und Claus Daniel. „Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 275 (2015), S. 234–242. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.019.
- [Wöh13] Thomas Wöhrl. „Lithium-Ionen-Zelle“. In: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Hrsg. von Reiner Korthauer. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013, S. 107–117. ISBN: 978-3-642-30653-2. DOI: 10.1007/978-3-642-30653-2_9.
- [WR13] Christoph J. Weber und Michael Roth. „Separatoren“. In: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Hrsg. von Reiner Korthauer. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013, S. 31–44. ISBN: 978-3-642-30653-2. DOI: 10.1007/978-3-642-30653-2_7.
- [WZS+12] Shao-Ling Wu, Wei Zhang, Xiangyun Song, Alpesh K. Shukla, Gao Liu, Vincent Battaglia und Venkat Srinivasan. „High Rate Capability of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Electrode for Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.4 (2012), A438–A444. DOI: 10.1149/2.062204jes.
- [XCG+13] Jiantie Xu, Shu-Lei Chou, Qin-fen Gu, Hua-Kun Liu und Shi-Xue Dou. „The effect of different binders on electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material in lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 225 (2013), S. 172–178. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.033.
- [XLY14] Yuanyuan Xie, Jianyang Li und Chris Yuan. „Multiphysics modeling of lithium ion battery capacity fading process with solid-electrolyte interphase growth by elementary reaction kinetics“. In: *Journal of Power Sources* 248 (2014), S. 172–179. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.059.

- [YLY+12] B. Yan, C. Lim, L. Yin und L. Zhu. „Three Dimensional Simulation of Galvanostatic Discharge of LiCoO_2 Cathode Based on X-ray Nano-CT Images“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 159.10 (2012), A1604–A1614. DOI: 10.1149/2.024210jes.
- [YO03] Naoaki Yabuuchi und Tsutomu Ohzuku. „Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 119–121 (2003), S. 171–174. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00173-3.
- [Zha06] Sheng Shui Zhang. „A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 162.2 SPEC. ISS. (2006), S. 1379–1394. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
- [Zha07] Sheng Shui Zhang. „A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 164.1 (2007), S. 351–364. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065.

Aachener Beiträge des ISEA

ABISEA Band 1

Eßer, A.

Berührungslose, kombinierte Energie- und Informationsübertragung für bewegliche Systeme

1. Auflage 1992, 130 Seiten

ISBN 3-86073-046-0

ABISEA Band 2

Vogel, U.

Entwurf und Beurteilung von Verfahren zur Hochausnutzung des Rad-Schiene-Kraftschlusses durch Triebfahrzeuge

1. Auflage 1992, 130 Seiten

ISBN 3-86073-060-6

ABISEA Band 3

Reckhorn, Th.

Stromeinprägendes Antriebssystem mit fremderregter Synchronmaschine

1. Auflage 1992, 130 Seiten

ISBN 3-86073-061-4

ABISEA Band 4

Ackva, A.

Spannungseinprägendes Antriebssystem mit Synchronmaschine und direkter Stromregelung

1. Auflage 1992, 135 Seiten

ISBN 3-86073-062-2

ABISEA Band 5

Mertens, A.

Analyse des Oberschwingungsverhaltens von taktsynchronen Delta-Modulationsverfahren zur Steuerung von Pulsstromrichtern bei hoher Taktzahl

1. Auflage 1992, 170 Seiten

ISBN 3-86073-069-X

ABISEA Band 6

Geuer, W.

Untersuchungen über das Alterungsverhalten von Bleiakkumulatoren

1. Auflage 1993, 100 Seiten

ISBN 3-86073-097-5

ABISEA Band 7

Langheim, J.

Einzelradantrieb für Elektrostraßenfahrzeuge

1. Auflage 1993, 215 Seiten

ISBN 3-86073-123-8

ABISEA Band 8

Fetz, J.

Fehlertolerante Regelung eines Asynchron-Doppelantriebes für ein Elektrospeicherfahrzeug

1. Auflage 1993, 136 Seiten

ISBN 3-86073-124-6

ABISEA Band 9

Schülting, L.

Optimierte Auslegung induktiver Bauelemente für den Mittelfrequenzbereich

1. Auflage 1993, 136 Seiten

ISBN 3-86073-174-2

ABISEA Band 10

Skudelny, H.-Ch.

Stromrichtertechnik

4. Auflage 1997, 259 Seiten

ISBN 3-86073-189-0

ABISEA Band 11

Skudelny, Ch.

Elektrische Antriebe

3. Auflage 1997, 124 Seiten

ISBN 3-86073-231-5

ABISEA Band 12

Schöpe, F.

Batterie-Management für Nickel-Cadmium Akkumulatoren

1. Auflage 1994, 156 Seiten

ISBN 3-86073-232-3

ABISEA Band 13

v. d. Weem, J.

Schmalbandige aktive Filter für Schienentriebfahrzeuge am Gleichspannungsfahrdraht

1. Auflage 1995, 125 Seiten

ISBN 3-86073-233-1

ABISEA Band 14

Backhaus, K.

Spannungseinprägendes Direktantriebssystem mit schnellauflaufender geschalteter Reluktanzmaschine

1. Auflage 1995, 156 Seiten

ISBN 3-86073-234-X

ABISEA Band 15

Reinold, H.

Optimierung dreiphasiger Pulsdauermodulationsverfahren

1. Auflage 1996, 116 Seiten

ISBN 3-86073-235-8

ABISEA Band 16

Köpken, H.-G.

Regelverfahren für Parallelschwingkreisumrichter

1. Auflage 1996, 125 Seiten

ISBN 3-86073-236-6

ABISEA Band 17

Mauracher, P.

Modellbildung und Verbundoptimierung bei Elektrostraßenfahrzeugen

1. Auflage 1996, 192 Seiten

ISBN 3-86073-237-4

ABISEA Band 18

Protiwa, F.-F.

Vergleich dreiphasiger
Resonanz-Wechselrichter in
Simulation und Messung
1. Auflage 1997, 178 Seiten
ISBN 3-86073-238-2

ABISEA Band 19

Brockmeyer, A.

Dimensionierungswerkzeug für
magnetische Bauelemente in
Stromrichteranwendungen
1. Auflage 1997, 182 Seiten
ISBN 3-86073-239-0

ABISEA Band 20

Apeldoorn, O.

Simulationsgestützte Bewer-
tung von Steuerverfahren für
netzgeführte Stromrichter mit
verringelter Netzurückwirkung
1. Auflage 1997, 132 Seiten
ISBN 3-86073-680-9

ABISEA Band 21

Lohner, A.

Batteriemanagement für ver-
schlossene Blei-Batterien am
Beispiel von Unterbrechungs-
freien Stromversorgungen
1. Auflage 1998, 144 Seiten
ISBN 3-86073-681-7

ABISEA Band 22

Reinert, J.

Optimierung der Betriebsei-
genschaften von Antrieben
mit geschalteter Reluktanzma-
schine
1. Auflage 1998, 168 Seiten
ISBN 3-86073-682-5

ABISEA Band 23

Nagel, A.

Leitungsgebundene Störungen
in der Leistungselektronik:
Entstehung, Ausbreitung und
Filterung
1. Auflage 1999, 160 Seiten
ISBN 3-86073-683-3

ABISEA Band 24

Menne, M.

Drehschwingungen im An-
triebsstrang von Elektrostra-
ßenfahrzeugen: Analyse und
aktive Dämpfung
1. Auflage 2001, 192 Seiten
ISBN 3-86073-684-1

ABISEA Band 25

von Bloh, J.

Multilevel-Umrichter zum
Einsatz in Mittelspannungs-
Gleichspannungs-
Übertragungen
1. Auflage 2001, 152 Seiten
ISBN 3-86073-685-X

ABISEA Band 26

Karden, E.

Using low-frequency impe-
dence spectroscopy for cha-
racterization, monitoring,
and modeling of industrial
batteries
1. Auflage 2002, 154 Seiten
ISBN 3-8265-9766-4

ABISEA Band 27

Karipidis, C.-U.

A Versatile DSP/FPGA
Structure optimized for Rapid
Prototyping and Digital Real-
Time Simulation of Power
Electronic and Electrical Drive
Systems
1. Auflage 2001, 164 Seiten
ISBN 3-8265-9738-9

ABISEA Band 28

Kahlen, K.

Regelungsstrategien für per-
manentmagnetische Direktan-
triebe mit mehreren Freiheits-
graden
1. Auflage 2003, 158 Seiten
ISBN 3-8322-1222-1

ABISEA Band 29

Inderka, R.

Direkte Drehmomentregelung
Geschalteter Reluktanzantrie-
be
1. Auflage 2003, 190 Seiten
ISBN 3-8322-1175-6

ABISEA Band 30

Schröder, S.

Circuit-Simulation Models of
High-Power Devices Based on
Semiconductor Physics
1. Auflage 2003, 124 Seiten
ISBN 3-8322-1250-7

ABISEA Band 31

Buller, S.

Impedance-Based Simulation
Models for Energy Storage
Devices in Advanced Automoti-
ve Power Systems
1. Auflage 2003, 136 Seiten
ISBN 3-8322-1225-6

ABISEA Band 32

Schönknecht, A.

Topologien und Regelungs-
strategien für das induk-
tive Erwärmen mit hohen
Frequenz-Leistungsprodukten
1. Auflage 2004, 170 Seiten
ISBN 3-8322-2408-4

ABISEA Band 33

Tolle, T.

Konvertertopologien für ein
aufwandsarmes, zweistufiges
Schaltnetzteil zum Laden von
Batterien aus dem Netz
1. Auflage 2004, 150 Seiten
ISBN 3-8322-2676-1

ABISEA Band 34

Götting, G.

Dynamische Antriebsregelung
von Elektrostraßenfahrzeugen
unter Berücksichtigung eines
schwingungsfähigen Antriebs-
strangs
1. Auflage 2004, 166 Seiten
ISBN 3-8322-2804-7

ABISEA Band 35**Dieckerhoff, S.**

Transformatorlose Stromrichterschaltungen für Bahnfahrzeuge am 16 2/3 Hz Netz

1. Auflage 2004, 158 Seiten

ISBN 3-8322-3094-7

ABISEA Band 36**Hu, J.**

Bewertung von DC-DC-Topologien und Optimierung eines DC-DC-Leistungsmoduls für das 42-V-Kfz-Bordnetz

1. Auflage 2004, 156 Seiten

ISBN 3-8322-3201-X

ABISEA Band 37**Detjen, D.-O.**

Characterization and Modeling of Si-Si Bonded Hydrophobic Interfaces for Novel High-Power BIMOS Devices

1. Auflage 2004, 146 Seiten

ISBN 3-8322-2963-9

ABISEA Band 38**Walter, J.**

Simulationsbasierte Zuverlässigkeitsanalyse in der modernen Leistungselektronik

1. Auflage 2004, 134 Seiten

ISBN 3-8322-3481-0

ABISEA Band 39**Schwarzer, U.**

IGBT versus GCT in der Mittelspannungsanwendung – ein experimenteller und simulativer Vergleich

1. Auflage 2005, 184 Seiten

ISBN 3-8322-4489-1

ABISEA Band 40**Bartram, M.**

IGBT-Umrichtersysteme für Windkraftanlagen: Analyse der Zyklenbelastung, Modellbildung, Optimierung und Lebensdauervorhersage

1. Auflage 2006, 195 Seiten

ISBN 3-8322-5039-5

ABISEA Band 41**Ponnaluri, S.**

Generalized Design, Analysis and Control of Grid side converters with integrated UPS or Islanding functionality

1. Auflage 2006, 163 Seiten

ISBN 3-8322-5281-9

ABISEA Band 42**Jacobs, J.**

Multi-Phase Series Resonant DC-to-DC Converters

1. Auflage 2006, 185 Seiten

ISBN 3-8322-5532-X

ABISEA Band 43**Linzen, D.**

Impedance-Based Loss Calculation and Thermal Modeling of Electrochemical Energy Storage Devices for Design Considerations of Automotive Power Systems

1. Auflage 2006, 150 Seiten

ISBN 3-8322-5706-3

ABISEA Band 44**Fiedler, J.**

Design of Low-Noise Switched Reluctance Drives

1. Auflage 2007, 183 Seiten

ISBN 978-3-8322-5864-1

ABISEA Band 45**Fuengwarodsakul, N.**

Predictive PWM-based Direct Instantaneous Torque Control for Switched Reluctance Machines

1. Auflage 2007, 150 Seiten

ISBN 978-3-8322-6210-5

ABISEA Band 46**Meyer, C.**

Key Components for Future Offshore DC Grids

1. Auflage 2007, 196 Seiten

ISBN 978-3-8322-6571-7

ABISEA Band 47**Fujii, K.**

Characterization and Optimization of Soft-Switched Multi-Level Converters for STATCOMs

1. Auflage 2008, 206 Seiten

ISBN 978-3-8322-6981-4

ABISEA Band 48**Carstensen, C.**

Eddy Currents in Windings of Switched Reluctance Machines

1. Auflage 2008, 190 Seiten

ISBN 978-3-8322-7118-3

ABISEA Band 49**Bohlen, O.**

Impedance-based battery monitoring

1. Auflage 2008, 200 Seiten

ISBN 978-3-8322-7606-5

ABISEA Band 50**Thele, M.**

A contribution to the modeling of the charge acceptance of lead-acid batteries – using frequency and time domain based concepts

1. Auflage 2008, 168 Seiten

ISBN 978-3-8322-7659-1

ABISEA Band 51**König, A.**

High Temperature DC-to-DC Converters for Downhole Applications

1. Auflage 2009, 160 Seiten

ISBN 978-3-8322-8489-3

ABISEA Band 52**Dick, C. P.**

Multi-Resonant Converters as Photovoltaic Module-Integrated Maximum Power Point Tracker

1. Auflage 2010, 192 Seiten

ISBN 978-3-8322-9199-0

ABISEA Band 53

Kowal, J.

Spatially-resolved impedance of nonlinear inhomogeneous devices: - using the example of lead-acid batteries -
1. Auflage 2010, 214 Seiten
ISBN 978-3-8322-9483-0

ABISEA Band 54

Roscher, M.

Zustandserkennung von LiFePO₄-Batterien für Hybrid- und Elektrofahrzeuge
1. Auflage 2011, 194 Seiten
ISBN 978-3-8322-9738-1

ABISEA Band 55

Hirschmann, D.

Highly Dynamic Piezoelectric Positioning
1. Auflage 2011, 156 Seiten
ISBN 978-3-8322-9746-6

ABISEA Band 56

Rigbers, K.

Highly Efficient Inverter Architectures for Three-Phase Grid Connection of Photovoltaic Generators
1. Auflage 2011, 254 Seiten
ISBN 978-3-8322-9816-9

ABISEA Band 57

Kasper, K.

Analysis and Control of the Acoustic Behavior of Switched Reluctance Drives
1. Auflage 2011, 214 Seiten
ISBN 978-3-8322-9869-2

ABISEA Band 58

Köllensperger, P.

The Internally Commutated Thyristor - Concept, Design and Application
1. Auflage 2011, 212 Seiten
ISBN 978-3-8322-9909-5

ABISEA Band 59

Schoenen, T.

Einsatz eines DC/DC-Wandlers zur Spannungsanpassung zwischen Antrieb und Energiespeicher in Elektro- und Hybridfahrzeugen
1. Auflage 2011, 138 Seiten
ISBN 978-3-8440-0622-3

ABISEA Band 60

Hennen, M.

Switched Reluctance Direct Drive with Integrated Distributed Inverter
1. Auflage 2012, 150 Seiten
ISBN 978-3-8440-0731-2

ABISEA Band 61

van Treek, D.

Position Sensorless Torque Control of Switched Reluctance Machines
1. Auflage 2012, 144 Seiten
ISBN 978-3-8440-1014-5

ABISEA Band 62

Bragard, M.

The Integrated Emitter Turn-Off Thyristor: An Innovative MOS-Gated High-Power Device
1. Auflage 2012, 172 Seiten
ISBN 978-3-8440-1152-4

ABISEA Band 63

Gerschier, J. B.

Ortsaufgelöste Modellbildung von Lithium-Ionen-Systemen unter spezieller Berücksichtigung der Battericalterung
1. Auflage 2012, 350 Seiten
ISBN 978-3-8440-1307-8

ABISEA Band 64

Neuhaus, C.

Schaltstrategien für Geschaltete Reluktanzantriebe mit kleinem Zwischenkreis
1. Auflage 2012, 144 Seiten
ISBN 978-3-8440-1487-7

ABISEA Band 65

Butschen, T.

Dual-ICT - A Clever Way to Unite Conduction and Switching Optimized Properties in a Single Wafer
1. Auflage 2012, 178 Seiten
ISBN 978-3-8440-1771-7

ABISEA Band 66

Plum, T.

Design and Realization of High-Power MOS Turn-Off Thyristors
1. Auflage 2013, 130 Seiten
ISBN 978-3-8440-1884-4

ABISEA Band 67

Kiel, M.

Impedanzspektroskopie an Batterien unter besonderer Berücksichtigung von Batteriesensoren für den Feldeinsatz
1. Auflage 2013, 232 Seiten
ISBN 978-3-8440-1973-5

ABISEA Band 68

Brauer, H.

Schnelldrehender Geschalteter Reluktanzantrieb mit extremem Längendurchmesser-Verhältnis
1. Auflage 2013, 202 Seiten
ISBN 978-3-8440-2345-9

ABISEA Band 69

Thomas, S.

A Medium-Voltage Multi-Level DC/DC Converter with High Voltage Transformation Ratio
1. Auflage 2014, 236 Seiten
ISBN 978-3-8440-2605-4

ABISEA Band 70

Richter, S.

Digitale Regelung von PWM-Wechselrichtern mit niedrigen Trägerfrequenzen
1. Auflage 2014, 134 Seiten
ISBN 978-3-8440-2641-2

ABISEA Band 71**Bösing, M.**

Acoustic Modeling of Electrical Drives: Noise and Vibration Synthesis based on Force Response Superposition

1. Auflage 2014, 208 Seiten

ISBN 978-3-8440-2752-5

URN: urn:nbn:de:hbz:82-opus-52014

ABISEA Band 72**Waag, W.**

Adaptive algorithms for monitoring of lithium-ion batteries in electric vehicles

1. Auflage 2014, 242 Seiten

ISBN 978-3-8440-2976-5

ABISEA Band 73**Sanders, T.**

Spatially Resolved Electrical In-Situ Measurement Techniques for Fuel Cells

1. Auflage 2014, 138 Seiten

ISBN 978-3-8440-3121-8

ABISEA Band 74**Baumhöfer, T.**

Statistische Betrachtung experimenteller Alterungsuntersuchungen an Lithium-Ionen Batterien

1. Auflage 2015, 174 Seiten

ISBN 978-3-8440-3423-3

ABISEA Band 75**Andre, D.**

Systematic Characterization of Ageing Factors for High-Energy Lithium-Ion Cells and Approaches for Lifetime Modelling Regarding an Optimized Operating Strategy in Automotive Applications

1. Auflage 2015, 210 Seiten

ISBN 978-3-8440-3587-2

ABISEA Band 76**Merei, G.**

Optimization of off-grid hybrid PV-wind-diesel power supplies with multi-technology battery systems taking into account battery aging

1. Auflage 2015, 194 Seiten

ISBN 978-3-8440-4148-4

ABISEA Band 77**Schulte, D.**

Modellierung und experimentelle Validierung der Alterung von Blei-Säure Batterien durch inhomogene Stromverteilung und Säureschichtung

1. Auflage 2016, 168 Seiten

ISBN 978-3-8440-4216-0

ABISEA Band 78**Schenk, M.**

Simulative Untersuchung der Wicklungsverluste in Geschalteten Reluktanzmaschinen

1. Auflage 2016, 142 Seiten

ISBN 978-3-8440-4282-5

ABISEA Band 79**Wang, Y.**

Development of Dynamic Models with Spatial Resolution for Electrochemical Energy Converters as Basis for Control and Management Strategies

1. Auflage 2016, 198 Seiten

ISBN 978-3-8440-4303-7

ABISEA Band 80**Ecker, M.**

Lithium Plating in Lithium-Ion Batteries: An Experimental and Simulation Approach

1. Auflage 2016, 170 Seiten

ISBN 978-3-8440-4525-3

ABISEA Band 81**Zhou, W.**

Modellbasierte Auslegungsmethode von Temperierungssystemen für Hochvolt-Batterien in Personenkraftfahrzeugen

1. Auflage 2016, 192 Seiten

ISBN 978-3-8440-4589-5

ABISEA Band 82**Lunz, B.**

Deutschlands Stromversorgung im Jahr 2050: Ein szenariobasiertes Verfahren zur vergleichenden Bewertung von Systemvarianten und Flexibilitätsoptionen

1. Auflage 2016, 196 Seiten

ISBN 978-3-8440-4627-4

ABISEA Band 83**Hofmann, A.**

Direct Instantaneous Force Control: Key to Low-Noise Switched Reluctance Traction Drives

1. Auflage 2016, 244 Seiten

ISBN 978-3-8440-4715-8

ABISEA Band 84**Budde-Meiwes, H.**

Dynamic Charge Acceptance of Lead-Acid Batteries for Micro-Hybrid Automotive Applications

1. Auflage 2016, 168 Seiten

ISBN 978-3-8440-4733-2

ABISEA Band 85**Engel, S. P.**

Thyristor-Based High-Power On-Load Tap Changers: Control under Harsh Load Conditions

1. Auflage 2016, 170 Seiten

ISBN 978-3-8440-4986-2

ABISEA Band 86

Van Hoek, H.

Design and Operation Considerations of Three-Phase Dual Active Bridge Converters for Low-Power Applications with Wide Voltage Ranges

1. Auflage 2017, 242 Seiten

ISBN 978-3-8440-5011-0

DOI: 10.18154/RWTH-2017-02955

ABISEA Band 87

Diekhans, T.

Wireless Charging of Electric Vehicles – a Pareto-Based Comparison of Power Electronic Topologies

1. Auflage 2017, 156 Seiten

ISBN 978-3-8440-5048-6

ABISEA Band 88

Lehner, S.

Reliability Assessment of Lithium-Ion Battery Systems with Special Emphasis on Cell Performance Distribution

1. Auflage 2017, 202 Seiten

ISBN 978-3-8440-5090-5

ABISEA Band 89

Käbitz, S.

Untersuchung der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien mittels Elektroanalytik und elektrochemischer Impedanzspektroskopie

1. Auflage 2017, 257 Seiten

URN: urn:nbn:de:hbz:82-rwth-2016-120944

ABISEA Band 90

Witzenhausen, H.

Elektrische Batteriespeichermodelle: Modellbildung, Parameteridentifikation und Modellreduktion

1. Auflage 2017, 280 Seiten

DOI: 10.18154/RWTH-2017-03437

ABISEA Band 91

Münnix, J.

Einfluss von Stromstärke und Zyklentiefe auf graphitische Anoden

1. Auflage 2017, 178 Seiten

DOI: 10.18154/RWTH-2017-01915

ABISEA Band 92

Pilatowicz, G.

Failure Detection and Battery Management Systems of Lead-Acid Batteries for Micro-Hybrid Vehicles

ABISEA Band 93

Drillkens, J.

Aging in Electrochemical Double Layer Capacitors: An Experimental and Modelling Approach

ABISEA Band 94

Magnor, D.

Globale Optimierung netzgekoppelter PV-Batteriesysteme unter besonderer Berücksichtigung der Batteriealterung

ABISEA Band 95

Iliku, M.

Elucidation and Comparison of the Effects of Lithium Salts on Discharge Chemistry of Nonaqueous Li-O₂ Batteries

ABISEA Band 96

Schmalstieg, J.

Physikalisch-elektrochemische Simulation von Lithium-Ionen-Batterien: Implementierung, Parametrierung und Anwendung

1. Auflage 2017, 176 Seiten

DOI: 10.18154/RWTH-2017-04693

Physikalisch-elektrochemische Modelle ermöglichen einen Einblick in die internen Zustandsgrößen von Lithium-Ionen-Batterien, welche messtechnisch nicht zu erfassen, jedoch für den sicheren Betrieb sehr wichtig sind. Dazu werden die grundlegenden Prozesse der Batteriereaktion im Modell abgebildet sowie mit Materialdaten parametrisiert. Diese Arbeit beschreibt zunächst die Grundlagen eines solchen Modells sowie eine konkrete Implementierung. Am Beispiel einer kommerziellen Hochleistungszelle wird die Bestimmung der verschiedenen Materialdaten durch Probenentnahme und Vermessung vorgestellt. Der so bestimmte Parametersatz wird durch Vergleich zahlreicher Messungen mit Simulationsergebnissen verifiziert. Zum Abschluss werden die Anwendungsmöglichkeiten des Modells durch die Nachbildung von in Alterungstests beobachteten Effekten und der dadurch möglichen Validierung der aufgestellten Theorien verdeutlicht. Ein solches konkret parametrisiertes Modell ermöglicht damit einen optimalen Betrieb auch unter Extrembedingungen wie z.B. der Schnellladung.