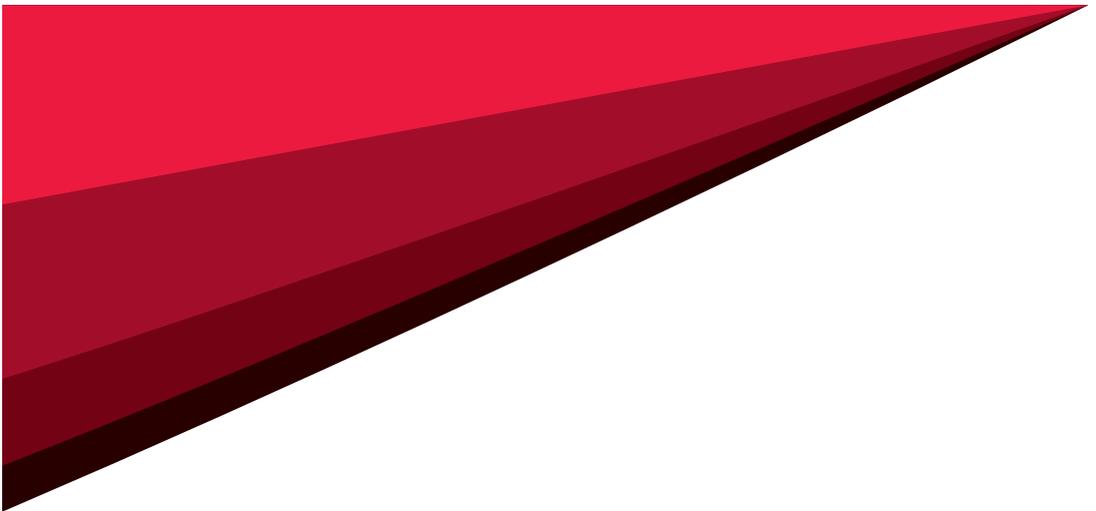


SOPHIA GANTENBEIN

Impedanzbasierte Modellierung
von Lithium-Ionen Zellen und
deren Degradationsverhalten



Sophia Gantenbein

**Impedanzbasierte Modellierung von Lithium-Ionen Zellen
und deren Degradationsverhalten**

Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –
Werkstoffe der Elektrotechnik
Karlsruher Institut für Technologie

Band 39

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe
erschienenen Bände finden Sie am Ende des Buchs.

Impedanzbasierte Modellierung von Lithium-Ionen Zellen und deren Degradationsverhalten

von
Sophia Gantenbein

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der Elektrotechnik

Impedanzbasierte Modellierung von Lithium-Ionen Zellen
und deren Degradationsverhalten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Sophia Gantenbein M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. September 2019
Hauptreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.

Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2019 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2365-8029

ISBN 978-3-7315-0987-5

DOI 10.5445/KSP/1000099175

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Die Lithium-Ionen Zelle	5
2.1.1. Funktionsweise	5
2.1.2. Aufbau	6
2.1.3. Elektrisches Verhalten	9
2.1.4. Degradationsmechanismen	15
2.2. Begriffsklärung	19
2.3. Verfahren zur elektrochemischen Charakterisierung	21
2.3.1. Gleichgewichtsspannung	21
2.3.2. Kapazitätsbestimmung	22
2.3.3. Innenwiderstand	23
2.3.4. Hochfrequente Verlustanteile	24
2.3.5. Niederfrequente Verlustanteile	30
2.4. Verfahren zur Charakterisierung des Degradationsverhaltens	33
3. Stand der Technik	35
4. Modellaufbau	41
5. Experimentelles	45
5.1. Untersuchte kommerzielle Zellen	45
5.2. Experimentalzellen	45
5.3. Messressourcen	47
5.4. Alterungsstudie	48
5.5. Messtechnische Charakterisierung	51
5.5.1. Formierung und Nachformierung	52
5.5.2. Gleichgewichtsspannung	54
5.5.3. Kapazitätsbestimmung	55
5.5.4. Stromspannungsverhalten	56
5.5.5. Elektrochemische Impedanzspektroskopie	56
5.5.6. Zeitbereichsmessverfahren	59
5.5.7. Ablauf einzelner Charakterisierungen	60

5.6.	Quantifizierung der Zelleigenschaften	61
5.6.1.	Quantifizierung der Kapazitätsverlustanteile mit einem Gleichgewichtsspannungsmodell	61
5.6.2.	Quantifizierung der hochfrequenten Verlustanteile durch Ersatzschaltbildmodellierung	63
5.6.3.	Quantifizierung der niederfrequenten Verlustanteile durch e-Funktionen Fit	64
6.	Ergebnisse	67
6.1.	Charakterisierung	67
6.1.1.	Elektrochemisches Verhalten	67
6.1.2.	Degradationsverhalten	75
6.2.	Modellbildung: Parametrierung, Simulation und Validierung	89
6.2.1.	Elektrisches Modell	89
6.2.2.	Alterungsmodell	113
6.2.3.	Kombination der Modelle	141
6.3.	Modellanwendung	146
7.	Zusammenfassung	155
A.	Appendix	163
A.1.	SoC-Bereiche während der zyklischen Alterung	163
A.2.	Übersicht aller Modellfunktionen des Alterungsmodells	164
A.3.	Verwendete Zellen	166
A.4.	Betreute Arbeiten	171
A.5.	Veröffentlichungen	172
A.6.	Symbolverzeichnis	173
A.7.	Abkürzungsverzeichnis	175
	Literaturverzeichnis	177

1. Einleitung

Batteriebetriebene Anwendungen sind aus der heutigen Welt nicht mehr wegzudenken. Durch die netzunabhängige Bereitstellung von Energie ermöglichen Batterien Mobilität in vielfältiger Form, wie bspw. mobile Kommunikation und mobiles Arbeiten mit dem Laptop oder elektrifizierten Werkzeugen im handwerklichen Bereich. Selbst in Fahrzeugen unterstützen Batterien zunehmend den mobilen Alltag und die Vermeidung lokaler, gesundheitsschädlicher Abgase durch Verbrennungsmotoren. Auch die Energiewende, d. h. der Wechsel von zentralen, meist kohlebetriebenen Kraftwerken, hin zu dezentral verteilten Anlagen zur Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Energien, kann durch Batteriespeicher unterstützt werden. Da das Stromangebot aus regenerativen Energiequellen örtlich und zeitlich nicht bedarfsgerecht gesteuert werden kann, sind Möglichkeiten zur Zwischenspeicherung und zur Netzstabilisierung unabdingbar. Aufgrund ihrer hohen Energie- und Leistungsdichte sowie ihrer Langlebigkeit im Vergleich zu anderen Batteriearten sind Lithium-Ionen Batterien für dieses breite Anwendungsspektrum besonders gut geeignet [1].

Um den Betrieb der Batterie in einer Anwendung zu steuern und die Zuverlässigkeit und Sicherheit über einen langen Zeitraum zu gewährleisten, kommt ein Batteriemanagementsystem (BMS) zum Einsatz. Das BMS stellt sicher, dass die Batterie nur innerhalb der zulässigen Bereiche von Strom, Spannung oder Temperatur betrieben wird und sorgt für eine Systemabschaltung oder eine Reduzierung der Leistung sobald Betriebsgrenzen erreicht werden. Es überwacht den Lade- und Entladeprozess und gibt die Informationen über den aktuellen Zustand der Batterie an den Nutzer weiter [2]. Für diese Zwecke sind im BMS Modelle hinterlegt, die den Ladezustand (State of Charge, SoC), den Gesundheitszustand (State of Health, SoH) oder die Batteriespannung und folglich die Leistungsfähigkeit (State of Power, SoP) simulieren können [3].

Auch während der Entwicklungsphase einer Anwendung können solche Modelle helfen Zeit und Kosten zu sparen. Indem das Verhalten der Batterie in der geplanten Anwendung simuliert wird, kann der aufwändige Hardwareaufbau von Prototypen vermieden werden.

Ziele und Herangehensweise

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Modells, das die Stromspannungscharakteristik einer Lithium-Ionen Batteriezelle bei beliebiger Betriebsbedingung und beliebigem Zellzustand vorhersagen kann. Das Modell soll in seiner Komplexität so ausgelegt sein, dass es auf Rechenoperationen beruht die eine schnelle Berechnung ermöglichen und

gleichzeitig die physikalische Interpretation der Modellparameter erlaubt, um so Einblicke in den elektrochemischen Zustand der Zelle geben zu können.

Zu Beginn der Arbeiten aus denen diese Dissertation entstanden ist, ermöglichten dem Stand der Technik entsprechende Modelle

- i) *entweder* eine schnelle und präzise Simulation wie in [4]
- ii) *oder* eine physikalisch korrekt, meist orts- und zeitaufgelöst, Beschreibung des Zellzustands wie in [5].

Beide Ansätze, Verhaltensmodelle (i) und physikalisch-analytische Modelle (ii), haben Vor- und Nachteile. Verhaltensmodelle (i) sind einfach, robust und schnell zu berechnen. Sie lassen sich problemlos auf dem Mikrocontroller eines BMS ausführen und bieten die Möglichkeit der Online Parametrierung. So können die Parameter immer an Veränderungen der Zelle angepasst werden. Allerdings sind die Modellparameter nicht physikalisch interpretierbar, liefern kein Verständnis über die Ursache von Leistungsverlusten im Betrieb oder im Zuge der Alterung und ermöglichen keine Simulation außerhalb des untersuchten Parameterfelds. Analytische elektrochemische Modelle (ii) können nicht nur das nach außen sichtbare Zellverhalten beschreiben, sondern liefern physikalische Informationen, die dabei helfen, Verlust- und Alterungsmechanismen zu verstehen. So können Zellentwicklungsprozesse unterstützt und Betriebsstrategien optimiert werden. Die hohe Modellkomplexität stellt jedoch eine Herausforderung sowohl für die Anwendung im BMS als auch für den Parametrierungsprozess dar.

Die Forschungslücke ist eindeutig die Bildung eines Kompromisses zwischen beiden Modellansätzen, um deren Vorteile zu vereinen und die Nachteile weitestmöglich zu eliminieren. Zu diesem Zweck wird in der vorliegenden Arbeit zunächst ein **elektrisches Modell** entwickelt, das die Arbeitsspannung der Zelle und folglich den SoP simuliert. Es basiert auf

- a) der Zellgleichgewichtsspannung und
- b) den zellinternen, elektrochemischen Prozessen, die im Betrieb zu elektrischen Verlusten führen.

Das elektrische Modell wird in Abhängigkeit von Ladezustand und Temperatur parametrierbar, um das Stromspannungsverhalten der Zelle bei beliebigem Betriebszustand zu simulieren. Die Gleichgewichtsspannung (a) und die Prozessparameter (b) ändern sich während der Lebensdauer der Zelle. Deswegen wird in einem zweiten Schritt ein **Alterungsmodell** erarbeitet, das die Entwicklung der vom elektrischen Modell benötigten Parameter bei verschiedenen Degradationsbedingungen vorhersagt. Jeder einzelne dieser Parameter sagt etwas über den physikalischen SoH der Zelle aus. Die Degradation wird in Abhängigkeit von der Lagerdauer, der Betriebsdauer, der Temperatur und der Entladestromrate implementiert. Das Alterungsmodell liefert die Parameter über eine Schnittstelle an das elektrische Modell.

Für die Änderung der Gleichgewichtsspannung (a) im Laufe der Alterung ist der Kapazitätsverlust der Zelle verantwortlich. Zum Kapazitätsverlust tragen unterschiedliche Anteile bei,

deren Zusammenspiel die Form der Gleichgewichtsspannung definiert. Die einzelnen Anteile werden darum mit einem Gleichgewichtsspannungsmodell aufgelöst und ihre Entwicklung während der Degradation wird jeweils separat beschrieben. Würde dagegen nur der Kapazitätsverlust als globaler SoH Parameter untersucht und nicht in die individuellen Anteile aufgetrennt werden, könnte die Veränderung der Gleichgewichtsspannung nicht beschrieben werden und die Ursachen für die Abnahme der Zellkapazität wären unklar.

Die Modelle beruhen außerdem auf der impedanzbasierten Trennung der elektrochemischen Prozesse (b). Um die hochfrequenten Verlustprozesse aufzulösen, wird auf das bewährte Verfahren der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und die Quantifizierung durch ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbildmodell zurückgegriffen. Für die Untersuchung niederfrequenter Prozesse gibt es bisher keine Methodik, die sich für die Parametrierung des Modells eignet. Darum wird ein Mess- und Quantifizierungsverfahren entwickelt, das den Anforderungen an die Modellkomplexität gerecht wird. Würden die elektrischen Verlustanteile nicht getrennt betrachtet, sondern als globaler SoH Parameter in Form des Zellinnenwiderstands zusammengefasst werden, könnte dem dynamischen Verhalten der Zelle nicht korrekt nachgekommen und keine Informationen über die Ursache von Leistungseinbußen im Betrieb oder im Zuge der Degradation abgeleitet werden.

Die gesonderte Betrachtung aller Kapazitätsverlustanteile und elektrochemischen Verlustanteile in einem holistischen Modell stellt den fundamentalen Beitrag der vorliegenden Arbeit dar und grenzt die Ziele vom Forschungsstand ab.

Die Herausforderung bei der Umsetzung der Simulation ist, jeden einzelnen Parameter entsprechend zu verarbeiten, um das Zellverhalten korrekt wiederzugeben. Dabei muss durchgängig darauf geachtet werden, dass ein Mittelweg zwischen den beiden Modellformen (i) und (ii) gefunden wird und die Komplexitätsanforderungen eingehalten werden.

Gliederung

Die Inhalte dieser Arbeit gliedern sich wie folgt: In Kapitel 2 werden die für das weitere Verständnis benötigten Grundlagen vermittelt. Neben dem Aufbau und der Funktionsweise einer Lithium-Ionen Zelle wird insbesondere auf die Zelleigenschaften eingegangen, die das elektrische Verhalten beeinflussen und auf denen das elektrische Modell basiert. Darüber hinaus werden die Mechanismen, die zur Degradation der Zelle führen und somit die Entwicklung der Zelleigenschaften während der Lebensdauer beeinflussen, dargelegt. Anschließend werden Verfahren zur Charakterisierung vorgestellt, mit denen die Zelleigenschaften bestimmt werden können. Kapitel 3 grenzt den Stand der Technik der elektrischen Modellierung und der Alterungsmodellierung zu den Vorhaben dieser Arbeit ab. Daraus wird die Aufgabenstellung und die Zielsetzung für die vorliegende Arbeit ausführlich abgeleitet. Darauf folgt in Kapitel 4 der theoretische Modellaufbau, um dem Leser schon an früher Stelle einen vollständigen Überblick über die Zusammenhänge zwischen der messtechnischen Charakterisierung, den analytischen Methoden, der Modellparametrierung und dem

Modellaufbau zu geben. In Kapitel 5 werden die untersuchten Zellen, die verwendeten Messressourcen, die durchgeführten Messungen mit Angabe aller Messparameter und die angewendeten Methoden zur Quantifizierung vorgestellt. Kapitel 6 bildet den größten Teil dieser Arbeit und stellt die Ergebnisse in drei Teilen vor. Die Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens und des Degradationsverhaltens beinhaltet die Quantifizierung der Zelleigenschaften in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und deren quantitative Entwicklung während der Lebensdauer. Auf Basis dieser Charakterisierung erfolgt im zweiten Teil die Bildung des elektrischen Modells, des Alterungsmodells und schließlich der Schnittstelle zwischen beiden Modellen. Sowohl die Parametrierung als auch die Umsetzung der Simulation und die Validierung der Simulationsergebnisse werden vorgestellt und die Möglichkeiten und Grenzen der Modelle werden aufgezeigt. Im letzten Teil des Kapitels werden Anwendungsfälle beschrieben, die den Nutzen der Modelle deutlich machen. In Kapitel 7 werden die Ergebnisse zusammengefasst und die Bedeutung der Modelle für zukünftige Entwicklungs- und Betriebsstrategien herausgearbeitet.

Die Arbeit ist entstanden aus den von der deutschen Forschungsgesellschaft geförderten Projekten *Identifikation von Lithium Zellen mit physikalisch interpretierbaren Modellen im Fahrzeugbetrieb* und *SiMET – Simulation mechanisch-elektrisch-thermischer Vorgänge in Lithium-Ionen-Batterien*.

2. Grundlagen

Der Fokus dieses Kapitels liegt auf der Darstellung jener Grundlagen der Lithium-Ionen Zelle, die für das Verständnis der späteren Modellierung nötig sind: Sowohl das elektrische Verhalten als auch die Degradationsmechanismen bilden die Basis, auf der die weiteren Inhalte aufbauen. Im Anschluss wird ein Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten zur Charakterisierung einer Zelle und deren Eigenschaften gegeben.

2.1. Die Lithium-Ionen Zelle

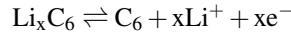
2.1.1. Funktionsweise

In einer Lithium-Ionen Zelle wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt und umgekehrt. Das Funktionsprinzip der Lithium-Ionen Zelle beruht auf dem Transport von Lithium Ionen zwischen negativer Elektrode (Anode) und positiver Elektrode (Kathode). Im geladenen Zellzustand sind die Lithium Atome in der Anode eingelagert. Im Folgenden wird der Entladevorgang schrittweise erklärt, der Ladevorgang läuft umgekehrt ab.

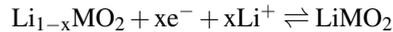
1. Das Lithium Atom (Li^0) diffundiert, wie in Abb. 2.1 schematisch dargestellt, vom Inneren des Anodenmaterials zur Elektrolytgrenzfläche.
2. An der Grenzfläche gibt das Atom ein Elektron (e^-) ab, welches durch das Anodenmaterial zum Stromableiter wandert. Das Lithium Ion (Li^+) wird aus der Anodenstruktur ausgelagert (Deinterkalation) und tritt in den Elektrolyt über. Dieser Vorgang wird als Ladungstransfer bezeichnet.
3. Das Elektron fließt durch den Ableiter und anschließend über einen externen Verbraucher zum kathodenseitigen Ableiter, bevor es dort ins Kathodenmaterial übergeht und zur Elektrolytgrenzfläche wandert.
4. Zeitgleich bewegt sich das Ion in solvatisierter Form im Elektrolyt durch die Poren des Separators zur Kathode.
5. An der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Kathode wird das Ion unter Aufnahme eines Elektrons in das Kathodenmaterial eingelagert (Interkalation). Dabei findet wieder ein Ladungstransfer statt.
6. Das Lithium Atom diffundiert ins Innere des Kathodenmaterials.

Im Fall einer aus Graphit C_6 bestehenden Anode und einer aus Metalloxid MO_2 bestehenden Kathode ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen [1]:

Anode:



Kathode:



Zellreaktion:

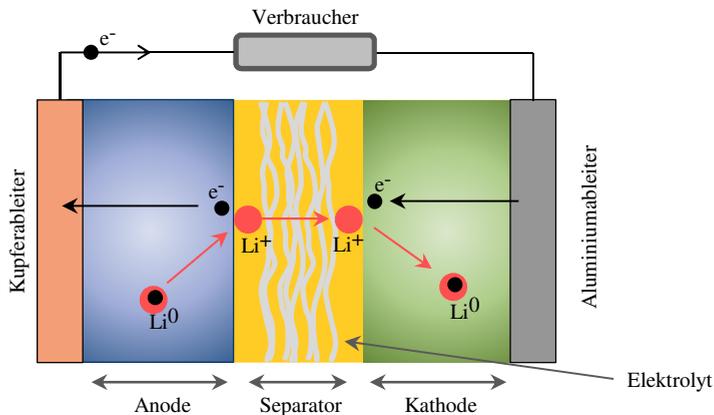


Abbildung 2.1: Vereinfachter schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen Zelle und Darstellung der Funktionsweise.

2.1.2. Aufbau

Eine Lithium-Ionen Zelle besteht aus festem, porösem Anoden- und Kathodenaktivmaterial in dem Lithium gespeichert werden kann. Das partikelförmige Aktivmaterial wird mithilfe eines Binders zusammengehalten und auf metallische, elektrisch leitfähige Ableiter aufgebracht, die als Anschluss für einen externen Stromkreis dienen. Um einen zellinternen Kurzschluss zu verhindern, muss ein Separator eingebracht werden, der den elektrischen Kontakt zwischen den Elektroden verhindert. Gleichzeitig muss dieser für die Lithium Ionen durchlässig sein, was durch den Einsatz eines porösen Materials ermöglicht wird. Als Transportmedium für die Ionen dient ein in der Regel flüssiger Elektrolyt, mit dem die Poren der Elektroden und des Separators gefüllt sind. Zelltypen können sich dabei in ihrer Bauform, den verwendeten Materialien, sowie der Mikrostruktur dieser Materialien

und ihren internen Größenverhältnissen unterscheiden. Auf diese Eigenschaften wird im Folgenden eingegangen.

Bauform

Eine mögliche Bauform ist die Rundzelle. Sie besteht aus einem Zellwickel, in dem die Anode, die Kathode und der Separator aufgewickelt sind. Die Ableiter werden mit dem metallischen Gehäusedeckel oder -boden verschweißt. Das mechanisch stabile Gehäuse verfügt über ein Sicherheitsüberdruckventil, das sich bei ausreichend hohem Innendruck öffnet und die elektrischen Kontakte voneinander trennt. Die aktuell noch am weitesten verbreitetste Form der Rundzelle trägt die Bezeichnung 18650, die für die Maße Durchmesser 18 mm und Länge 65 mm steht [2]. Aktuellere Zelltypen haben einen Durchmesser von 21 mm und eine Länge von 70 mm. Durch das größere Volumen kann mehr Aktivmaterial in der Zelle untergebracht und die Kapazität erhöht werden.

Pouchzellen bestehen meist aus einem Stapel von Anoden, Kathoden und Separatoren. Dieser Stapel ist in eine flexible, mit Kunststoff beschichtete Aluminiumfolie eingeschweißt, durch welche die Ableitertabs nach außen geführt werden.

Prismatische Zellen bestehen entweder wie Rundzellen aus einem Zellwickel, der jedoch flach gewickelt ist, oder wie Pouchzellen aus einem Zellstapel. Der Zellwickel bzw. -stapel wird in ein mechanisch stabiles, quaderförmiges Gehäuse eingelegt. [1]

Materialien

In der Mehrzahl aller kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen Zellen wird Graphit C_6 als Anodenmaterial gewählt. Je C_6 kann ein Lithium Atom eingelagert werden, was zu einer theoretischen Kapazität von 372 mAh/g führt [1]. Das vollständige Befüllen von Graphit mit Lithium (Lithieren) geht mit einer Volumenänderung von bis zu 10 % einher [6, 7].

Graphit ist in Lagen aufgebaut, in die Lithium eingelagert wird [8, 9]. Die Interkalation erfolgt dabei nicht zufällig, sondern phasenweise nach einem Stufenmechanismus, der thermodynamisch günstige Zustände ermöglicht (siehe Abb. 2.2). Bei einem Ladezustand (State of Charge, SoC) von 0 % ist das Graphit delithiiert. Ausgehend von diesem Zustand interkaliert Lithium zunächst in jede vierte Lage (Stufe IV). Ist jede vierte Lage vollständig gefüllt, beginnt der Übergang zu Stufe III, d. h. jede dritte Lage wird mit Lithium besetzt. Während des Übergangs zu Stufe II wird jede zweite und abschließend (Stufe I) jede verbleibende Lage befüllt. Während eine Lage befüllt wird ist das Graphitpotential gegen Lithium φ_A konstant. Ist eine Lage vollständig befüllt und beginnt die Befüllung der nächsten Lage kommt es zu einer Potentialänderung.

Da der Elektrolyt gegenüber Graphit bei niedrigen Potentialen chemisch nicht stabil ist, bildet sich beim Kontakt eine Deckschicht auf der Graphitoberfläche, die sogenannte Solid Electrolyte Interface (SEI). Diese Deckschicht ist das Produkt der Reaktion von Lithium mit organischen Bestandteilen des Elektrolyten sowie der Graphitoberfläche. Die SEI wirkt passivierend und schützt vor einer weiteren Zersetzung. Sie ist durchlässig für Lithium

Ionen, was für einen weiteren Betrieb unabdingbar ist, und dient gleichzeitig als Filter für die Solvathülle, so dass es zu keiner Ko-Interkalation von Lösungsmittel ins Graphit kommt. Jedoch führt ihre Bildung zu irreversiblen Verlust von aktivem Lithium, da es in den Reaktionsprodukten gebunden wird. Außerdem stellt sie ein zusätzliches Hindernis dar, das von den Lithium Ionen überwunden werden muss. [1]

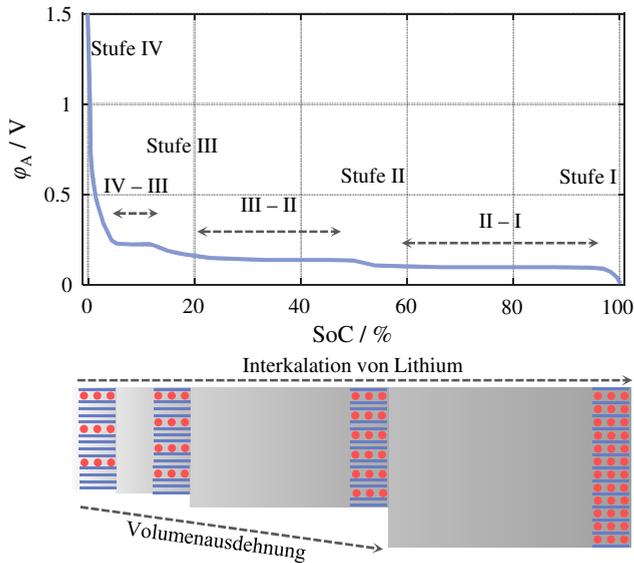


Abbildung 2.2: Graphitpotential gegen Lithium ϕ_A und schematische Interkalation von Lithium ins Graphit. Während der Interkalation dehnt sich das Material um bis zu 10 % aus.

Verglichen mit den Aktivmaterialien der Anode ist die Bandbreite sowohl verfügbarer als auch eingesetzter Kathodenmaterialien ungleich größer. Grundsätzlich lassen sich Kathodenaktivmaterialien in drei Gruppen einteilen: Metalloxide mit schichtartigem Aufbau, Spinelle und Phosphate. Die Gemeinsamkeit aller drei Gruppen ist eine sehr niedrige elektronische Leitfähigkeit, zu deren Behebung den Kathodenmaterialien Leitruß beigemischt wird. Dieser sorgt für die elektronische Anbindung der Aktivmaterialpartikel untereinander und an die Stromableiter. Der Leitrußanteil wird möglichst gering gehalten, um die Energiedichte der Elektrode so hoch wie möglich zu halten und beträgt je nach Anwendungsbereich 1-10 %. Die Leitrußpartikel sind um Größenordnungen kleiner als die Aktivmaterialpartikel, im Nanometerbereich. Die verschiedenen Aktivmaterialien unterscheiden sich nicht nur in ihren elektrochemischen Kennzahlen, wie spezifischer Kapazität und Potentiallage, sondern auch in den Kosten, der Lebensdauer und der Sicherheit. Lithiumcobaltoxid LiCoO_2 (LCO) als Vertreter der Gruppe der Metalloxide wurde schon in frühen Phasen der Zellentwicklung verwendet. Durch die Beimischung von Nickel (Ni), Mangan (Mn) oder Aluminium (Al) entstehen $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) oder $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCA). Diese Materialien

weisen im Vergleich zu LCO verbesserte Eigenschaften auf. Auch die Kombination verschiedener Aktivmaterialien in einer Elektrode ist üblich und wird als Blend bezeichnet. [1, 10, 11] Andere Kathodenmaterialien als die oben genannten finden in den in dieser Arbeit untersuchten Zellen keine Anwendung.

Der Separator zur Trennung der Elektroden besteht in kommerziell erhältlichen Zellen meist aus dünnen, porösen Polymer-Membranen (Polyethylen, Polypropylen) [1].

Die Poren der Elektroden- sowie Separatorstrukturen sind mit flüssigem Elektrolyt gefüllt, der als Leitmedium für die Ionen dient. Elektrolyte bestehen zumeist aus Leitsalzen, organischen Lösungsmitteln sowie Additiven. Leitsalze ermöglichen den Transport der Lithium Ionen zwischen den Elektroden. In heutigen Lithium-Ionen Zellen kommt hierfür fast ausschließlich Lithium-Hexafluorophosphat LiPF_6 zum Einsatz. Lösungsmittel müssen die Leitsalze in ausreichender Konzentration aufnehmen können und bestehen üblicherweise aus Mischungen von Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und Ethylmethylcarbonat. Um neben der Grundfunktion des Ionentransports zusätzliche Eigenschaften des Elektrolyten gezielt zu verändern, werden Additive beigemischt. [1]

Die Kontaktierung der Zelle nach außen erfolgt über metallische Ableiter in Form dünner Folien. Der kathodenseitige Stromableiter besteht aus Aluminium. Dieses ist preiswert, gut leitfähig und im Potentialbereich der Kathode stabil. Für den Stromableiter der Anode wird dagegen Kupfer verwendet, da Lithium bei niedrigen Potentialen in das Aluminium interkalieren würde. [1]

Größenverhältnisse und Mikrostrukturparameter

Das Zusammenspiel aller aktiven (Elektrodenaktivmaterial, aktives Lithium) und inaktiven (Ableiter, Elektrolyt, Separator) Komponenten einer Zelle ist entscheidend für deren Eigenschaften. Bspw. können dicke, aktivmaterialreiche Elektroden viel Lithium aufnehmen und ermöglichen eine hohe Zellkapazität, verlängern jedoch die zurückzulegenden Wege und erhöhen den Innenwiderstand der Zelle. Dünne, poröse Elektroden mit kurzen Transportwegen und einem höheren Leitrußanteil können dagegen die Leistung der Zelle steigern, verfügen aber über eine geringere Kapazität. Auch die Auslegung der Stromableiter wirkt sich auf die Stromtragfähigkeit und damit auf die Leistungsfähigkeit aus. Durch die passende Wahl von Mikrostrukturparametern, wie Partikelgröße und Porosität, oder die optimale Auslegung interner Größenverhältnisse, wie Schichtdicken, können die Zelleigenschaften gezielt beeinflusst und hinsichtlich der geplanten Anwendung optimiert werden.

2.1.3. Elektrisches Verhalten

Für die Anwendung von Lithium-Ionen Zellen in der Praxis gibt es zwei wichtige Zellparameter: Die Energie E und die Leistung P .

Die Energie, die während der Entladung einer Zelle genutzt werden kann, ergibt sich aus dem Integral des Produktes von Arbeitsspannung U_{op} und Strom I über der Zeit t :

$$E = \int U_{\text{op}} \cdot I dt \quad (2.1)$$

Das Integral des Stroms I über der Zeit t ergibt die während der Entladung entnommene Ladungsmenge Q :

$$Q = \int I dt \quad (2.2)$$

Daraus folgt, dass die Energie dem Integral der Arbeitsspannung U_{op} über der entnommenen Ladungsmenge Q entspricht:

$$E = \int U_{\text{op}} dQ \quad (2.3)$$

Für die Berechnung der Leistung, die eine Zelle zur Verfügung stellt, gibt es folgende Möglichkeiten: Die durchschnittliche Leistung während einer Entladung ergibt sich gemäß:

$$P = \frac{1}{t_{\text{end}}} \int_0^{t_{\text{end}}} U_{\text{op}} \cdot I dt \quad (2.4)$$

Der Momentanwert der Leistung in einem bestimmten Arbeitspunkt ergibt sich nach:

$$P = U_{\text{op}} \cdot I \quad (2.5)$$

In realen Anwendungen sind die Energie bzw. die Leistung bezogen auf das Volumen (Energiedichte bzw. Leistungsdichte) oder das Gewicht (spezifische Energie bzw. spezifische Leistung) der Batterie oder der Zelle relevant [2].

Die Größen Energie und Leistung sind in Abb. 2.3 auf oberster Ebene angesetzt und die dargestellten Zusammenhänge bilden die Grundlage für das Vorgehen in dieser Arbeit. Mit dem Strom I als zellexterne Größe sind die Leistung und die Energie abhängig von der Zellarbeitsspannung U_{op} , die sich aus der Gleichgewichtsspannung U_{OCV} und den Innenwiderstandsanteilen R_i ergibt. Die Energie ist zusätzlich abhängig von der in der Zelle gespeicherten Ladungsmenge, die hier als Kapazität Q_{zelle} bezeichnet wird. Diese tatsächliche Kapazität kann von der Nennkapazität C_N (siehe Kapitel 2.2) abweichen, abhängig von der Temperatur, der Stromrate mit der die Zelle entladen wird und dem Alterungszustand der Zelle. Die Zelleigenschaften Kapazität, Gleichgewichtsspannung und Innenwiderstandsanteile werden im Folgenden erläutert. Auf die Auswirkung der Zelldegradation auf die Eigenschaften (Abb. 2.3 unten) wird in Kapitel 2.1.4 eingegangen.

Zellkapazität

Die Zellkapazität Q_{zelle} hängt von der Speichergröße und dem Speicherinhalt ab. Die Speichergröße ergibt sich aus der Menge an Aktivmaterial von Kathode und Anode $AM_{\text{A/K}}$, in das Lithium eingelagert werden kann. Der Speicherinhalt ist das aktive Lithium AL , das

zwischen den Elektroden hin und her zyklert werden kann und als Energieträger dient. Je größer der Speicher ist, d. h. je mehr Aktivmaterial die Zelle hat und je mehr Lithium als Energieträger zur Verfügung steht, desto größer ist die Kapazität der Zelle. Eine Zelle mit größerer Kapazität kann länger mit einem definierten Strom belastet werden als eine Zelle mit geringerer Kapazität und kann somit gemäß Gleichung 2.1 bei gleicher Arbeitsspannung mehr Energie bereitstellen. Meist wird die Graphitanode im Vergleich zur Kathode überdimensioniert, d. h. sie hat eine größere Aufnahmekapazität. Ziel dabei ist, diese Aufnahmekapazität nie vollständig ausnutzen zu müssen, da andernfalls Degradationsmechanismen getriggert werden, die unter Anderem ein Sicherheitsrisiko darstellen können.

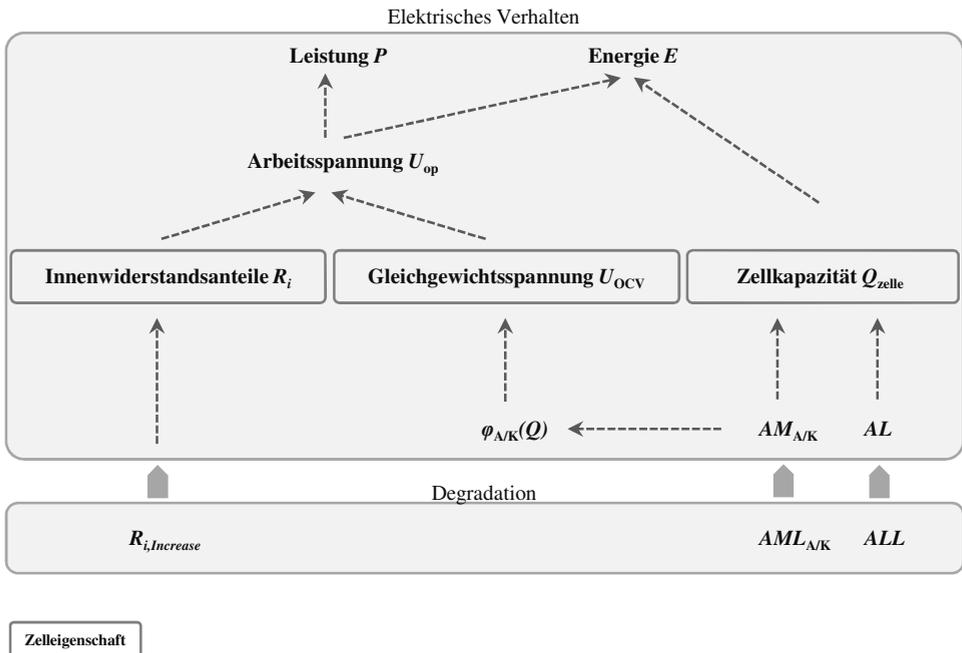


Abbildung 2.3: Abhängigkeit der Leistung P und der Energie E einer Lithium-Ionen Zelle von den Zelleigenschaften. Durch die Degradation der Zelle verändern sich deren Eigenschaften und somit das elektrische Verhalten. R_i steht für die Innenwiderstandsanteile, $AML_{A/K}$ für den Aktivmaterialverlust von Anode und Kathode, ALL für den Verlust von aktivem Lithium, $AM_{A/K}$ für die Menge an aktivem Elektrodenmaterial von Anode und Kathode, AL für die Menge von aktivem Lithium und $\varphi_{A/K}$ für die elektrochemischen Potentiale von Anode und Kathode (siehe auch Symbolverzeichnis und Abkürzungsverzeichnis in Appendix A.6 und A.7).

Gleichgewichtsspannung

Im unbelasteten Fall entspricht die Zellspannung der Gleichgewichtsspannung U_{OCV} (siehe Abb. 2.4a). Diese ergibt sich aus der Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode [12]:

$$U_{OCV} = \varphi_K - \varphi_A \quad (2.6)$$

Die elektrochemischen Potentiale der Elektroden gegen Lithium $\varphi_{A/K}$ hängen jeweils vom verwendeten Material und vom Lithiierungsgrad der Elektrode ab. Der Lithiierungsgrad gibt die in der Zelle gespeicherte Ladungsmenge Q und damit den Ladezustand an.

Die Lage der beiden Potentialverläufe φ_A und φ_K zueinander in der Zelle hängt von dem Verhältnis der Mengen an Aktivmaterial AM_A und AM_K sowie von der Menge an aktivem Lithium AL ab.

Da eine hohe Zellspannung gemäß Gleichung 2.1 eine hohe Energie ermöglicht, werden bevorzugt Materialkombinationen mit einer großen Potentialdifferenz gewählt [2].

Innenwiderstandsanteile

Bei einem Stromfluss durch die Zelle verändern sich nicht nur die Lithiierungsgrade der Elektroden und damit die momentane Gleichgewichtsspannung der Zelle, sondern es laufen auch Verlustprozesse ab, die sich in Form von Überpotentialen η_i äußern. Diese Überpotentiale verringern bzw. erhöhen die Gleichgewichtsspannung beim Entladen bzw. Laden wie in Abb. 2.4b dargestellt, so dass sich die Arbeitsspannung U_{op} gemäß folgender Gleichung ergibt [2]:

$$U_{op} = U_{OCV} \pm \sum \eta_i \quad (2.7)$$

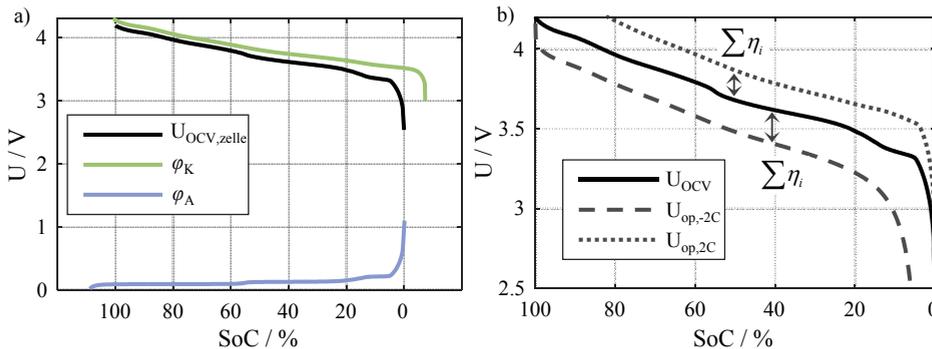


Abbildung 2.4: a) Gleichgewichtsspannung U_{OCV} einer Lithium-Ionen Zelle als Differenz zwischen den elektrochemischen Potentialen von Anode φ_A und Kathode φ_K gegen Lithium. b) Gleichgewichtsspannung U_{OCV} und Arbeitsspannung U_{op} einer Zelle beim Entladen bzw. Laden mit einer C-Rate von 2C. Die Differenz zwischen Gleichgewichts- und Arbeitsspannung ergibt sich aus den Verlusten $\sum \eta_i$, die in einer nichtidealen Zelle anfallen.

Gleichung 2.7 bildet den Fall der nichtidealen, realen Batteriezelle ab. Ein Teil der elektrischen Energie wird gemäß Gleichung 2.8, abhängig von den Innenwiderstandsanteilen R_i und dem Strom I , der durch die Zelle fließt, in Wärme umgesetzt.

$$\sum \eta_i = \sum R_i \cdot I \quad (2.8)$$

Die Summe der Innenwiderstandsanteile ergibt den Innenwiderstand R_I der Zelle:

$$R_I = \sum R_i \quad (2.9)$$

Abb. 2.5 zeigt den schematischen Aufbau einer Lithium-Ionen Zelle und gibt einen Überblick über die folgenden Verlustmechanismen [13, 14]:

- Ohmsche Verluste η_0 werden durch die begrenzte ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten und die begrenzte elektronische Leitfähigkeit des Aktivmaterials der Elektroden, des Leitrußes und der metallischen Ableiter hervorgerufen. Der Widerstand des Elektrolyten ist nicht nur abhängig von dessen ionischer Leitfähigkeit σ_{ion} , sondern auch von der Länge L_{el} und Fläche A_{el} sowie den Mikrostrukturparametern Tortuosität τ_{el} und Porosität ϵ_{el} des mit Elektrolyt durchsetzten Mediums. Das durchsetzte Medium ist dabei entweder eine Elektrode oder der Separator:

$$R_{\text{ion}} = \frac{1}{\sigma_{\text{ion}}} \cdot \frac{L_{\text{el}}}{A_{\text{el}}} \cdot \frac{\tau_{\text{el}}}{\epsilon_{\text{el}}} \quad (2.10)$$

- Kontaktverluste $\eta_{\text{Co,A/K}}$ werden durch den Widerstand verursacht, den Elektronen beim Übergang zwischen zwei Aktivmaterialpartikeln oder zwischen Aktivmaterial und Ableiter überwinden müssen.
- Grenzflächenverluste $\eta_{\text{CT,A/K}}$ treten beim Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt auf, wenn Lithium Ionen in das Aktivmaterial eingebaut oder aus dem Aktivmaterial ausgebaut werden. Dazu gehören auch die Verluste $\eta_{\text{SEI,A}}$ durch den Widerstand, den die Lithium Ionen beim Durchtritt durch die SEI erfahren.
- Diffusionsverluste $\eta_{\text{Diff,A/K/E}}$ entstehen, wenn Lithium im Elektrolyt oder im Festkörper der Elektroden an die Reaktionsgrenzfläche Elektrode/Elektrolyt transportiert werden.

Die Verlustprozesse laufen unterschiedlich schnell ab. Abb. 2.6 zeigt den Verlauf der Arbeitsspannung U_{op} einer Zelle bei Belastung mit einem Strom während der Betriebszeit t_B . Während der Strombelastung ändert sich der Ladezustand der Zelle und damit auch die Gleichgewichtsspannung U_{OCV} . Außerdem bauen sich die einzelnen Überpotentiale entsprechend ihrer jeweiligen Zeitkonstante auf und die Zellspannung wird verringert. Zum Zeitpunkt $t < t_0$ befindet sich die Zellspannung im Gleichgewicht (U_{OCV}). Zum Zeitpunkt t_0 sinkt die Zellspannung aufgrund des ohmschen Überpotentials η_0 instantan ab. Zwischen t_1 und t_2 sinkt die Zellspannung durch Überpotentiale, die von Prozessen mit kleinen Zeitkonstanten verursacht werden ($\eta_{\text{Co,A/K}}$, $\eta_{\text{CT,A/K}}$, $\eta_{\text{SEI,A}}$). Bei größeren Zeitkonstanten, zwischen t_2 und t_3 , sorgt das Diffusionsüberpotential $\eta_{\text{Diff,A/K/E}}$ für einen weiteren Spannungsabfall. Wenn die Strombelastung beendet wird, bauen sich die Überpotentiale in der Relaxationsphase entsprechend ihrer jeweiligen Zeitkonstante wieder ab, bis die Zellspannung Gleichgewichtsniveau erreicht. Da sich ohne Strombelastung der Ladezustand der Zelle nicht ändert, ist die Gleichgewichtsspannung in dieser Phase konstant.

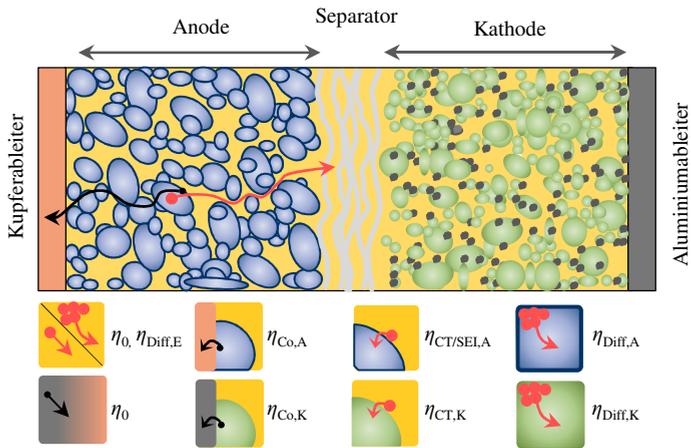


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen Zelle und Darstellung der individuellen Verlustprozesse.

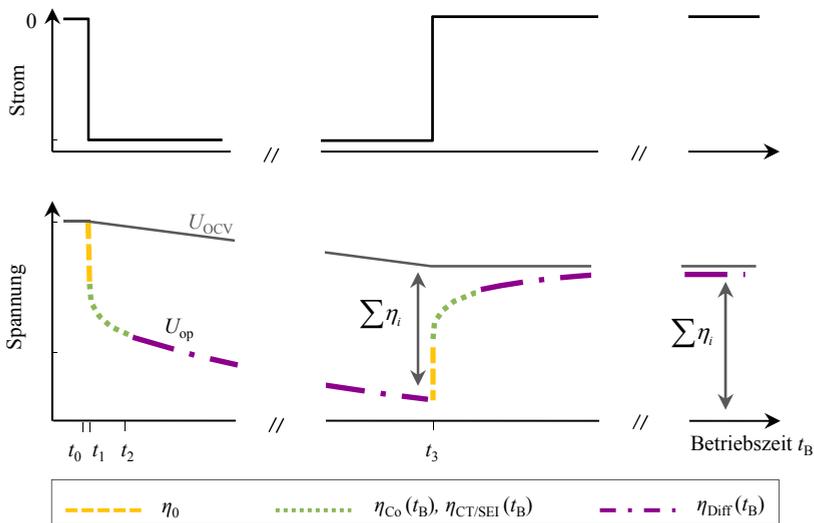


Abbildung 2.6: Verlauf der Arbeitsspannung U_{op} einer Lithium-Ionen Zelle bei Belastung mit einem Strom und anschließender Relaxationsphase. Alle Überpotentialien bauen sich während der Strombelastung entsprechend ihrer Zeitkonstante auf und nach Ende der Strombelastung wieder ab.

Die Verlustüberpotentialien η_i hängen gemäß Gleichung 2.8 vom Strom ab, d. h. mit steigendem Strom I steigen die Verluste und damit sinkt die Arbeitsspannung U_{op} der Zelle (siehe Abb. 2.7a). Dadurch wird die untere Spannungsgrenze früher erreicht. Das Überpotential jedes Verlustprozesses i wird außerdem über seinen Widerstand R_i definiert. Die Verlustwiderstände sind stark temperaturabhängig [2] und steigen mit sinkender Temperatur T . Damit steigt auch die Überspannung und die Arbeitsspannung sinkt entsprechend ab (siehe

Abb. 2.7b). Mit diesem Wissen kann auf das späte Erreichen der unteren Abbruchspannung bei hohen Strömen in Abb. 2.7a eingegangen werden. Da die Verluste und damit der Teil der elektrischen Energie, der in Wärme umgesetzt wird, mit steigender Stromstärke steigen, erhöht sich die Zelltemperatur. Aufgrund dieser Eigenerwärmung der Zelle sinken die internen Widerstände und damit auch die Überspannung, die untere Abbruchspannung wird folglich später erreicht. Hier wirken zwei gegenläufige Effekte: (i) ein Ansteigen der Überspannung mit dem Strom gemäß Gleichung 2.8 sowie (ii) ein Absinken der Widerstände durch die höhere Zelltemperatur. Bei Stromraten $\leq 4C$ überwiegt Effekt (i), bei höheren Stromraten erwärmt sich die Zelle deutlich und es überwiegt Effekt (ii).

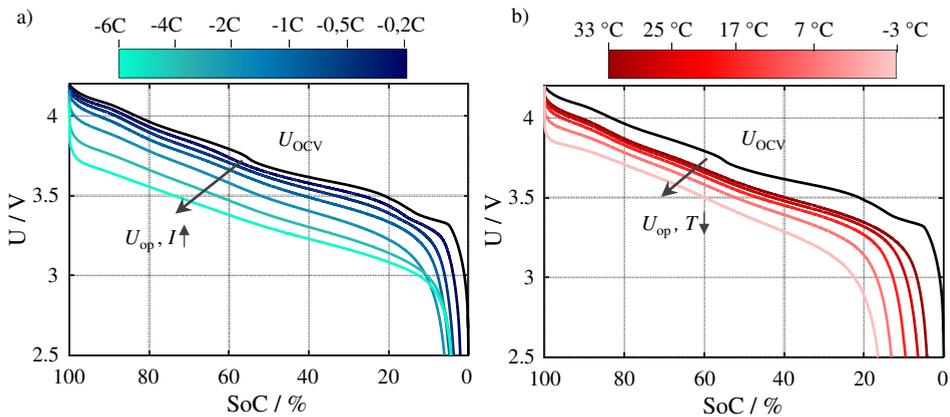


Abbildung 2.7: a) Gleichgewichtsspannung U_{OCV} und Arbeitsspannung U_{op} bei variierendem Strom I und $25^\circ C$. Mit steigendem Strom sinkt die Arbeitsspannung aufgrund steigender Verluste. b) Gleichgewichtsspannung U_{OCV} und Arbeitsspannung U_{op} bei variierender Temperatur T und einer C-Rate von $1C$. Mit sinkender Temperatur sinkt die Arbeitsspannung aufgrund steigender Verluste.

2.1.4. Degradationsmechanismen

Die Eigenschaften einer Lithium-Ionen Zelle, und damit deren Energie und Leistungsfähigkeit, ändern sich während ihrer Lebensdauer im Vergleich zum BoL-Zustand (Begin of Life). Da sich die Eigenschaften in der Regel verschlechtern, bezeichnet man diesen Effekt als Degradation (siehe Abb. 2.3 unten). Die Degradation schließt sich in einer Zeitskala an die Verlustprozesse, die das elektrische Verhalten beeinflussen, an (siehe Abb. 2.8). Während diese Verlustprozesse im Zeitrahmen von Sekunden oder Minuten ablaufen, läuft die Degradation im Zeitrahmen von Wochen, Monaten oder Jahren ab. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit ist zwischen der Betriebszeit t_B und der Degradationszeit t_D zu unterscheiden (siehe Kapitel 2.2).

In Abb. 2.9 ist eine Übersicht aller Degradationsmechanismen in einer Lithium-Ionen Zelle gegeben, aufgeteilt nach betrieblicher und kalendarischer Alterung. Grundsätzlich führt schon eine reine Lagerung der Zelle zu (kalendarischer) Degradation der Zelleigenschaften,

der Betrieb verursacht eine zusätzliche Belastung und führt zu gesteigerter Degradation. Es wird abgeleitet, welche Mechanismen aus welcher Form der Alterung folgen, unter welchen Bedingungen diese verstärkt ablaufen und auf welche Zelleigenschaften sich die Mechanismen jeweils auswirken.

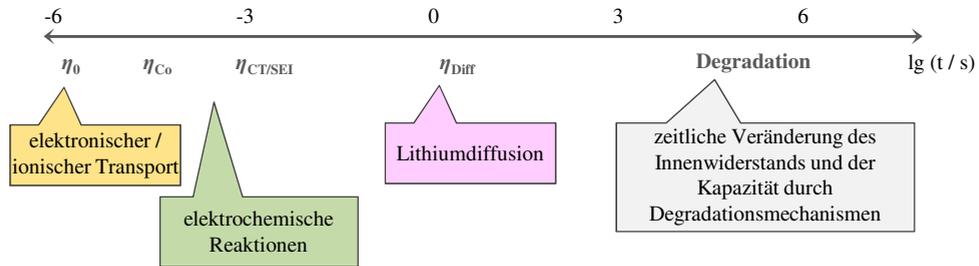


Abbildung 2.8: Zeitskala mit Angabe des Zeitbereichs für die verschiedenen in einer Zelle ablaufenden Prozesse.

Aktives Lithium geht hauptsächlich durch die Bindung desselben in der SEI, bzw. in anderen Deckschichten, oder durch die metallische Abscheidung auf der Graphitoberfläche (Plating) verloren. Aktives Elektrodenmaterial kann inaktiv werden, wenn es durch Gitterverzerrungen, Sekundärphasen o. Ä. geschädigt wird oder wenn Partikel den elektrischen Kontakt verlieren und im isolierten Zustand nicht mehr an der Zellreaktion teilnehmen können. Ladungstransferwiderstände steigen an, wenn sich Deckschichten an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt bilden oder das Aktivmaterial geschädigt wird. Jeglicher Degradationsmechanismus, der eine Verringerung der aktiven Oberfläche A_{Akt} zur Folge hat, führt aufgrund der invers proportionalen Abhängigkeit zu einem Widerstandsanstieg. Umgekehrt bewirkt eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche ein Absinken des Widerstands. Diffusionswiderstände können aufgrund von Materialschädigungen, wie Defekten oder Gitterverzerrungen, ansteigen. Der Anstieg von Kontaktwiderständen oder dem ohmschen Widerstand wird durch die Degradation inaktiver Komponenten, wie der Korrosion der Ableiter, der Oxidation des Leiterfußes oder der Zersetzung des Elektrolyten, verursacht.

Zusätzlich zu den in Abb. 2.9 gezeigten Folgen von Degradationsmechanismen führen einzelne Mechanismen unter verschärften Bedingungen zu Gasbildung (z. B. durch Elektrolytoxidation), Kurzschluss (z. B. durch Plating in Form von Dendriten) oder mechanischer Instabilität (z. B. durch Kontaktverluste). Diese Folgen können Sicherheitsrisiken darstellen. Detailliertere Informationen zu einzelnen Alterungsmechanismen können in [1, 2, 6, 15–22] nachgelesen werden, sind jedoch für das Verständnis dieser Arbeit nicht notwendig.

Abb. 2.9 zeigt, dass in einer Zelle zahlreiche komplexe, sich gegenseitig beeinflussende Alterungsmechanismen ablaufen. Wichtig ist, zu verstehen, dass sich alle Degradationsmechanismen auf die Zelleigenschaften und damit auf das elektrische Verhalten auswirken:

- Der Anstieg einzelner **Innenwiderstandsanteile** R_i erhöht den Innenwiderstand R_I der Zelle und die elektrischen Verluste.

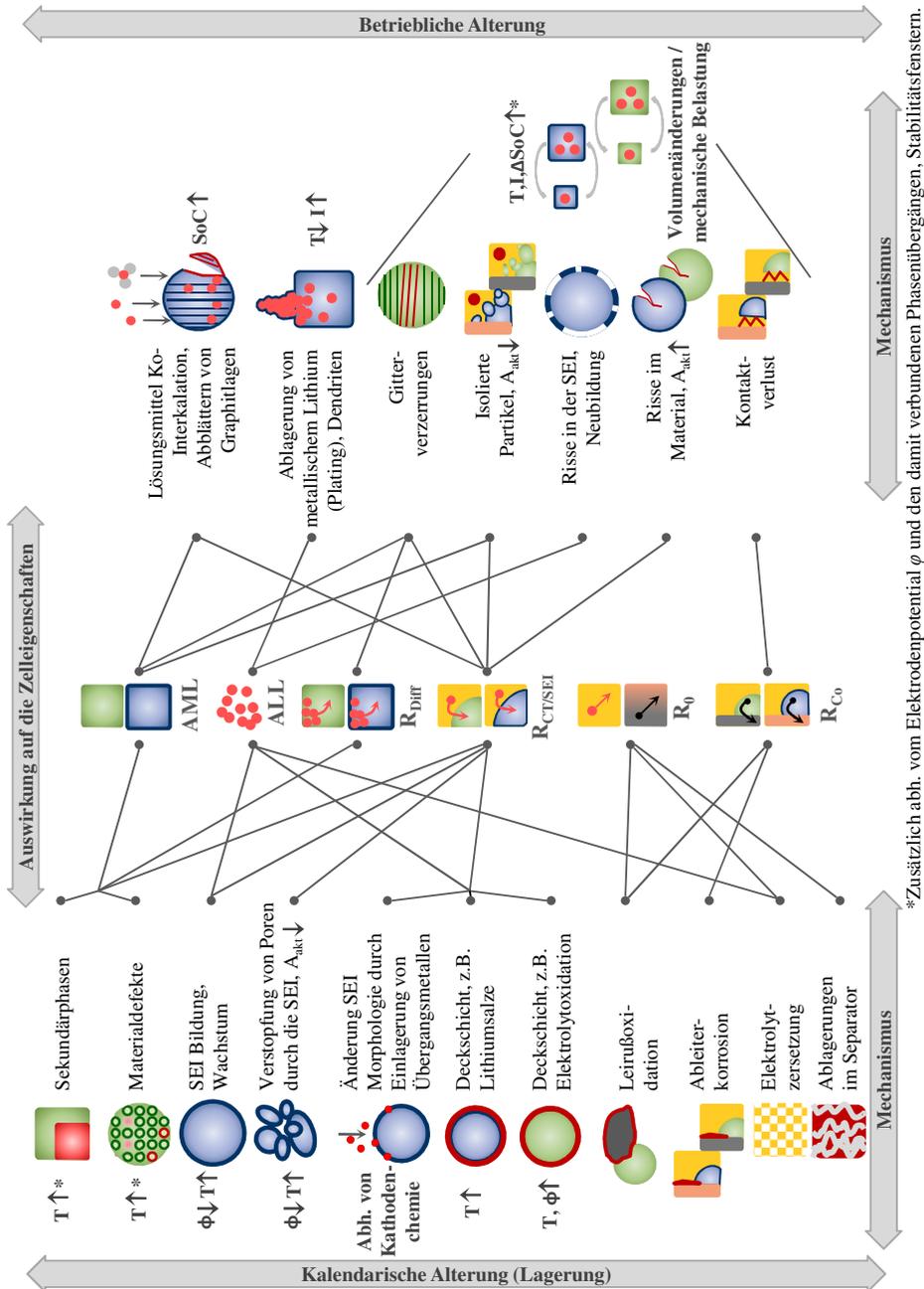


Abbildung 2.9: Übersicht aller wichtigen Degradationsmechanismen in einer Lithium-Ionen Zelle und ihrer Auswirkungen auf die Zelleigenschaften (siehe auch Symbolverzeichnis und Abkürzungsverzeichnis in Appendix A.6 und A.7).

- Der Verlust von Elektrodenaktivmaterial (Active Material Loss) $AML_{A/K}$ oder aktivem Lithium (Active Lithium Loss) ALL reduziert die **Zellkapazität** Q_{zelle} .
- Die elektrochemischen Potentiale der Elektroden gegen Lithium $\varphi_{A/K}$ ändern sich zwar im Allgemeinen nicht, deren Differenz und damit die **Gleichgewichtsspannung der Zelle** U_{OCV} kann sich jedoch ändern. In Abb. 2.4a ist zu erkennen, dass die Elektrodenpotentiale leicht gegeneinander verschoben sind. Der Grund dafür ist der initiale Verlust von aktivem Lithium ALL . Bei gleicher Dimensionierung, d. h. gleicher Aufnahmekapazität der Elektroden, liegen die Potentialverläufe zu Beginn übereinander (Abb. 2.10 links). Ist die Kathode delithiiert, ist gleichzeitig die Anode lithiiert und umgekehrt. Wie bei der Erläuterung des Zellaufbaus in Kapitel 2.1.2 beschrieben, bildet sich beim ersten Kontakt von Graphit mit Elektrolyt die SEI, in der aktives Lithium gebunden wird. Durch den Lithiumverlust ist die Anode nun nicht mehr lithiiert, wenn die Kathode delithiiert ist. Die Potentialkennlinien verschieben sich in diesem Fall gegeneinander (Abb. 2.10 Mitte). Wenn im Laufe der Alterung weiteres aktives Lithium verloren geht, verschieben sich die Kennlinien weiter. Bei Verlust von aktivem Elektrodenmaterial $AML_{A/K}$ sinkt die Aufnahmekapazität der Elektrode, was sich in einem Stauchen der Potentialkennlinie auf einen kleineren Kapazitätsbereich auswirkt (Abb. 2.10 rechts). Der Verlust von aktivem Lithium und Elektrodenaktivmaterial hat also nicht nur einen direkten Effekt auf die Zellkapazität, sondern auch auf die Gleichgewichtsspannung der Zelle, da sich die Elektrodenpotentiale im Verlauf der Alterung relativ zueinander verändern.

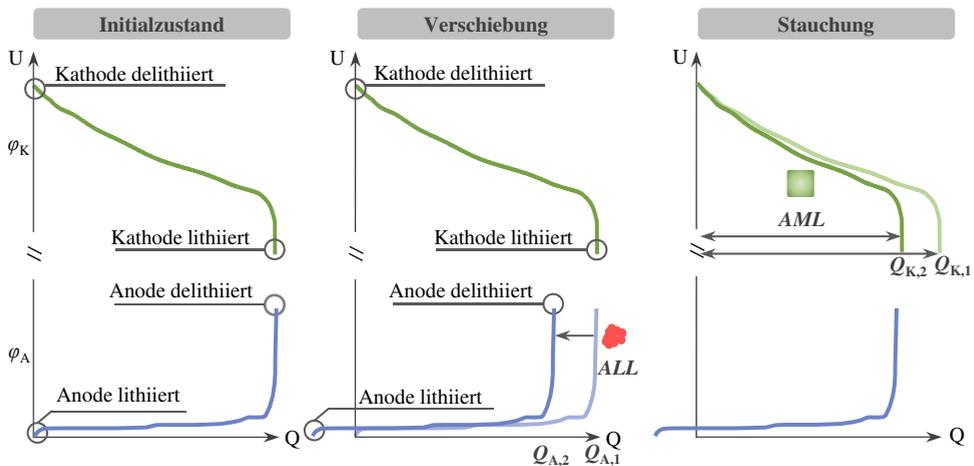


Abbildung 2.10: Lage der Elektrodenpotentiale $\varphi_{A/K}$ zueinander im Initialzustand (links), bei Verlust von aktivem Lithium ALL (Mitte) und bei Verlust von Elektrodenaktivmaterial AML_K (rechts). Bei Verlust von aktivem Lithium werden die Potentialkennlinien gegeneinander verschoben, bei Verlust von Elektrodenaktivmaterial wird die Potentialkennlinie auf einen kleineren Kapazitätsbereich gestaucht.

2.2. Begriffsklärung

Betriebszeit und Degradationszeit

In dieser Arbeit ist zu unterscheiden zwischen

- der Betriebszeit t_B , womit die Zeit bzw. Dauer gemeint ist, mit der eine Zelle kurzfristig betrieben wird und von der die Arbeitsspannung bzw. die Überspannung direkt abhängt ($\eta(R, t_B, I)$)
- und der Degradationszeit t_D , womit die Zeit bzw. Dauer gemeint ist, mit der eine Zelle langfristig betrieben wird und von der die Zelleigenschaften im Zuge der Degradation direkt (z. B. $R(t_D)$) und die Arbeitsspannung bzw. die Überspannung indirekt abhängen ($\eta(R(t_D), t_B, I)$)

C-Rate

Die C-Rate definiert den Zusammenhang zwischen dem Strom und der Zellkapazität. Eine Stromrate von 1C entspricht dem Strom I (in A), mit dem die Nennkapazität C_N (in Ah) einer Zelle innerhalb einer Stunde entladen werden kann. Die C-Rate ermöglicht die Vergleichbarkeit von Strömen bei Zellen mit unterschiedlicher Kapazität [2].

$$C - \text{Rate} = \frac{I \cdot 1 \text{ h}}{C_N} \quad (2.11)$$

Gesundheitszustand (State of Health, SoH)

Für den SoH einer Zelle gibt es keine einheitliche Definition. Meist ist der SoH ein Parameter, der den aktuellen Zustand der Zelle widerspiegelt. Er wird in Prozent im Vergleich zum BoL-Zustand angegeben.

Am Beispiel des Kapazitätsverlusts zum Zeitpunkt t_1 :

$$Q_{\text{loss}} = 100\% - \frac{Q_{\text{zelle}, t_1}}{Q_{\text{zelle}, \text{BoL}}} \cdot 100\% \quad (2.12)$$

Am Beispiel des Innenwiderstandsanstieg zum Zeitpunkt t_1 :

$$R_I = \frac{R_{I, t_1}}{R_{I, \text{BoL}}} \cdot 100\% \quad (2.13)$$

Lade- und Entladeverfahren

Das folgende Standardladeverfahren wird angewendet, sofern nicht anders beschrieben. Der Ladevorgang einer Zelle beginnt mit einer Konstantstromphase (CC, Constant Current) bis zur oberen Spannungsgrenze U_{max} . Die Spannungsgrenze U_{max} wird bei kommerziell

erhältlichen Zellen vom Hersteller angegeben und sollte nicht überschritten werden, um die Zelle nicht zu schädigen. Während dieser Phase wird die Zelle in der Regel zu 80-90 % geladen. Die restlichen 10-20 % werden in der darauf folgenden Konstantspannungsphase (CV, Constant Voltage) in die Zelle eingebracht. Während dieser Phase sinkt der Strom ab, bis ein festgesetzter Grenzwert oder ein festgesetztes Zeitlimit erreicht wird, bei dem die Zelle als vollständig geladen gilt. Abb. 2.11 zeigt beispielhaft einen solchen Vorgang. Der Entladevorgang ist in der Regel eine reine Konstantstromphase bis zum Erreichen der unteren Spannungsgrenze U_{\min} , die wiederum vom Hersteller angegeben ist.

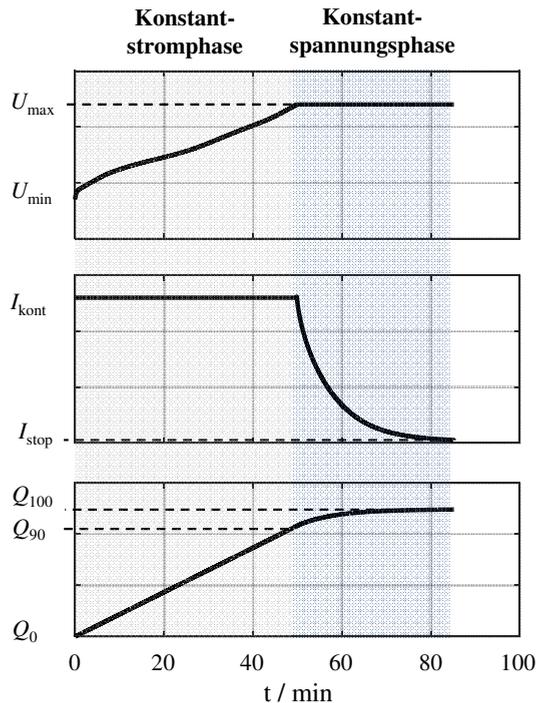


Abbildung 2.11: Standardladeverfahren mit Konstantstrom- und Konstantspannungsphase.

Ladezustand (State of Charge, SoC)

Der SoC ist definiert als die Ladungsmenge Q_{DCh} , die einer Zelle unter Nennbedingungen noch entnommen werden kann, bis sie leer ist, bezogen auf ihre Nennkapazität C_N [2]. Er wird in dieser Arbeit in Prozent angegeben:

$$\text{SoC} = \frac{Q_{\text{DCh}}}{C_N} \cdot 100\% \quad (2.14)$$

Nennkapazität

Unter der Nennkapazität C_N versteht man die, bei definierten Nennbedingungen, aus der Zelle entnehmbare Ladungsmenge. Als Nennbedingungen müssen dabei die Umgebungstemperatur, die Stromrate mit der die Zelle entladen wird und der Prozess mit dem die Zelle vor der Entladung geladen wird definiert werden [2]. Die Nennkapazität wird vom Zellhersteller im Datenblatt der Zelle angegeben.

Zyklische und kalendarische Alterung

Unter kalendarischer Alterung wird die Lagerung der Zelle bei einer definierten Temperatur und einem definierten Ladezustand verstanden. Unter zyklischer Alterung wird ein Betrieb unter Laborbedingungen verstanden, bei dem die Zelle kontinuierlich mit definierter Lade- und Entladestromrate bei definierter Temperatur in einem definierten SoC- bzw. Spannungsbereich betrieben wird. Ein Zyklus besteht aus einer Zellladung und -entladung.

2.3. Verfahren zur elektrochemischen Charakterisierung

Um die in Kapitel 2.1 erwähnten Zelleigenschaften, d. h. den Innenwiderstand R_I bzw. die Innenwiderstandsanteile R_i , die Kapazität Q_{zelle} und die Gleichgewichtsspannung U_{OCV} charakterisieren zu können, gibt es verschiedene Verfahren, die in diesem Kapitel vorgestellt werden.

2.3.1. Gleichgewichtsspannung

Zur Messung des Potentialverlaufs einer Zelle oder auch einzelner Elektroden in Abhängigkeit vom Ladezustand können stationäre und quasistationäre Verfahren zum Einsatz kommen [23].

Beim stationären Verfahren wird die Zelle in Pulsen entladen. Nach jeder Strombelastungsphase wird so lange gewartet, bis alle Überpotentiale abgeklungen sind und die Zellspannung Gleichgewichtsniveau erreicht hat (Relaxationsphase). Der Potentialverlauf ergibt sich dann aus den gemessenen Zellspannungswerten am Ende der Relaxationsphasen. Stromstärke und Pulsdauer definieren wie fein der SoC-Bereich abgetastet wird. Die Dauer der Relaxationsphase legt fest mit welcher Genauigkeit der Gleichgewichtswert bestimmt wird. In Abb. 2.12a wird bspw. in 5% Schritten mit einer Relaxationsdauer von jeweils zehn Stunden abgetastet. Bei einer fein abgetasteten und genauen Messung kann das Verfahren sehr lange dauern. Mit zunehmender Messdauer wird es schwierig alle Umgebungsbedingungen konstant zu halten und die Stabilität der Zelle sicherzustellen. Durch Effekte wie Alterung und Selbstentladung kann sich der Zustand der Zelle über die Dauer der Messung ändern.

Beim quasistationären Verfahren (Abb. 2.12b) wird die Zelle mit einer ausreichend kleinen

Stromstärke kontinuierlich entladen und der Potentialverlauf aufgezeichnet. Der Strom muss so klein sein, dass Verluste vernachlässigt werden können und annähernd Gleichgewichtsbedingungen herrschen. In der Praxis sind Stromraten $\leq 0,05C$ üblich.

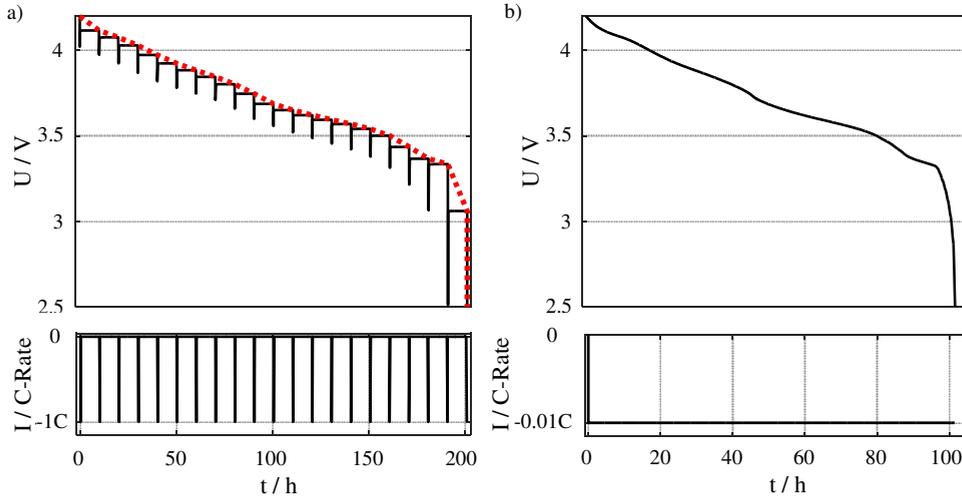


Abbildung 2.12: a) Stationäres Verfahren zur Bestimmung der Gleichgewichtsspannung. Der Potentialverlauf (rot gestrichelt) ergibt sich aus den gemessenen Zellspannungswerten am Ende jeder Relaxationsphase. b) Quasistationäres Verfahren zur Bestimmung der Gleichgewichtsspannung.

Sind die Gleichgewichtspotentiale der Zelle und der Elektroden über eines der beiden Verfahren bestimmt, kann mithilfe eines Modells herausgefunden werden, wie die Elektrodenpotentiale zueinander liegen müssen, damit ihre Differenz das Zellpotential ergibt [12,24]. Solche Gleichgewichtsspannungsmodelle basieren meist auf Verschiebungs- und Stauchungsfaktoren, mit deren Hilfe die Elektrodenpotentiale gegeneinander ausgerichtet werden. Selbst im BoL-Zustand muss eine Ausrichtung erfolgen, um die Gleichgewichtsspannung der Zelle korrekt zu modellieren, da initial aktives Lithium in der SEI verloren geht (siehe Kapitel 2.1). In Kapitel 5.6.1 wird das in dieser Arbeit verwendete Modell zur Ausrichtung der Elektrodenpotentiale vorgestellt.

2.3.2. Kapazitätsbestimmung

Die Bestimmung der tatsächlichen Zellkapazität Q_{zelle} kann bspw. bei Alterungsexperimenten nötig sein, um festzustellen wann das EoL (End of Life) Kriterium erreicht ist. Die Kapazität wird in der Regel über Coulomb Counting bestimmt. Dabei wird die Zelle mit einem definierten Strom I entladen und durch Integration über der Entladezeit t die Kapazität gemäß Gleichung 2.2 bestimmt. Je kleiner dabei die Stromstärke, desto genauer ist die Kapazitätsbestimmung. Wie in Abb. 2.13 gezeigt, bewirkt eine größere Stromstärke höhere

Verluste und damit einen früheren Abbruch der Entladung, da die untere Abbruchspannung früher erreicht wird. Somit wird nicht die volle entnehmbare Kapazität gemessen. Dieser Effekt kann bei der Verfolgung des Kapazitätsverlusts während der Alterung einer Zelle problematisch sein. Ein Ansteigen des Widerstands hat bei einer höheren Stromstärke einen größeren Einfluss auf die Verluste (siehe Gleichung 2.8) und bewirkt ein noch früheres Erreichen der unteren Abbruchspannung. So kann ein Widerstandsanstieg fälschlicherweise als Kapazitätsverlust interpretiert werden.

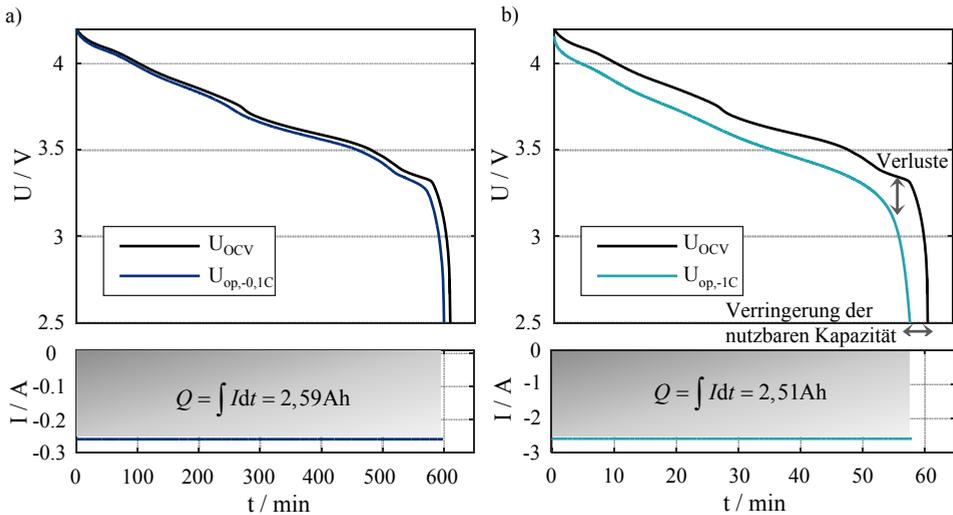


Abbildung 2.13: a) Kapazitätsbestimmung bei einer Entladung mit $I = 0,1C$. b) Kapazitätsbestimmung bei einer Entladung mit $I = 1C$. Die größeren Verluste durch den größeren Strom verursachen ein früheres Erreichen der unteren Abbruchspannung und damit eine geringere entnommene Kapazität im Vergleich zu a)

2.3.3. Innenwiderstand

Der Innenwiderstand einer Zelle kann mit einem Strompulsverfahren, z. B. nach ISO Norm 12405-1 [25], bestimmt werden. In dem in Abb. 2.14 gezeigten Beispiel wird eine Zelle mit einem 18 sekundigen Entladepuls belastet, gefolgt von einer 40 sekundigen Relaxationsphase und einem anschließenden 10 sekundigen Ladeimpuls. Für die Stromstärke schreibt die Norm keine feste Regel vor. Da der so ermittelte Innenwiderstand jedoch einen Leistungsindex der Zelle darstellt, werden meist die vom Zellhersteller angegebenen Maximalwerte gewählt. Der Pulswiderstand berechnet sich dann wie folgt:

$$R_{DCh} = \frac{U_{0s,DCh} - U_{18s,DCh}}{I_{DCh}} \quad (2.15)$$

bzw.

$$R_{\text{Ch}} = \frac{U_{10\text{s,Ch}} - U_{0\text{s,Ch}}}{I_{\text{Ch}}} \quad (2.16)$$

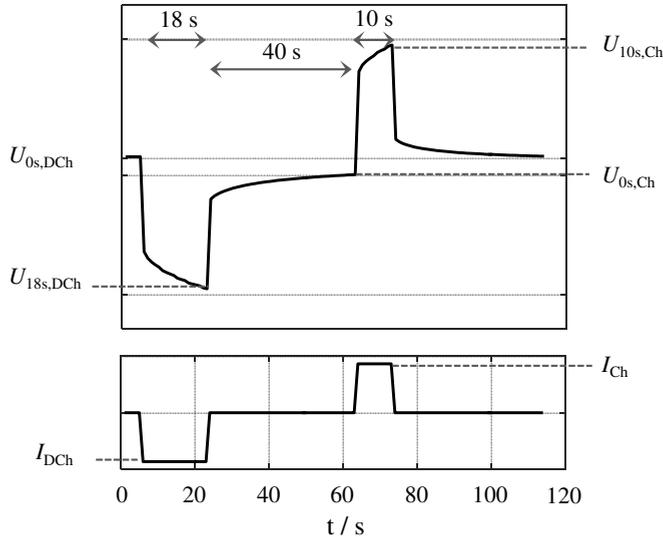


Abbildung 2.14: Strompulsverfahren zur Bestimmung des Zellinnenwiderstands.

Dabei ist zu beachten, dass sich, abhängig von der Stromstärke und der Pulsdauer, der Ladezustand der Zelle während eines Pulses ändert. Da sich aufgrund dessen auch die Gleichgewichtsspannung ändert, beinhaltet die Differenz der Zellspannungen am Ende und am Anfang eines Pulses nicht nur die Verluste bzw. den Zellinnenwiderstand. Bei ausreichend kurzen Pulsen bzw. kleinen Stromstärken und je nach Steigung der Gleichgewichtsspannung beim betrachteten Ladezustand, kann deren Änderung vernachlässigt werden. Ist die Änderung zu groß, lässt sich der Problematik entgegenwirken, indem der Innenwiderstand aus der Relaxationsphase berechnet wird, während derer keine Änderung des Ladezustands stattfindet und die Zelle sich in dieser Hinsicht in einem stationären Zustand befindet:

$$R_{\text{DCh}} = \frac{U_{0\text{s,Ch}} - U_{18\text{s,DCh}}}{I_{\text{DCh}}} \quad (2.17)$$

2.3.4. Hochfrequente Verlustanteile

In diesem Kapitel werden Mess-, Analyse- und Quantifizierungsverfahren für die hochfrequenten Verlustanteile η_0 , η_{Co} und $\eta_{\text{CT/SEI}}$ vorgestellt.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) stellt ein weit verbreitetes Verfahren dar, mit dem die Analyse des Kleinsignalverhaltens von Lithium-Ionen Zellen möglich ist und Informationen über zellinterne Prozesse gewonnen werden können. Grundlegende Voraussetzungen für die Anwendung ist ein lineares, zeitinvariantes und kausales System [26, 27]. Das Messprinzip beruht auf der Anregung eines Systems mit einem sinusförmigen Eingangssignal. Die Anregung kann, wie in Abb. 2.15 dargestellt, galvanostatisch mit der Amplitude \hat{I} und einer definierten Frequenz $\omega = 2\pi f$ erfolgen:

$$i(t) = \hat{I} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.18)$$

Sind die Systemvoraussetzungen erfüllt, ist das Antwortsignal ein sinusförmiges Spannungssignal derselben Frequenz mit der Amplitude \hat{U} , verschoben um den Phasenwinkel φ_P :

$$u(t) = \hat{U} \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi_P) \quad (2.19)$$

Ein System kann ebenso potentiostatisch angeregt werden, wobei sich ein Stromsignal als Antwortsignal ergibt. Aus Anregung und gemessener Antwort kann dann die komplexe, frequenzabhängige Impedanz des Systems berechnet werden:

$$Z(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{\hat{U}(\omega)}{\hat{I}(\omega)} \cdot e^{j \cdot \varphi_P} = \operatorname{Re}(Z(\omega)) + j \cdot \operatorname{Im}(Z(\omega)) \quad (2.20)$$

Um ein Impedanzspektrum über den gesamten relevanten Frequenzbereich zu erhalten, wird die Anregung bei verschiedenen, zu definierenden Frequenzen durchgeführt.

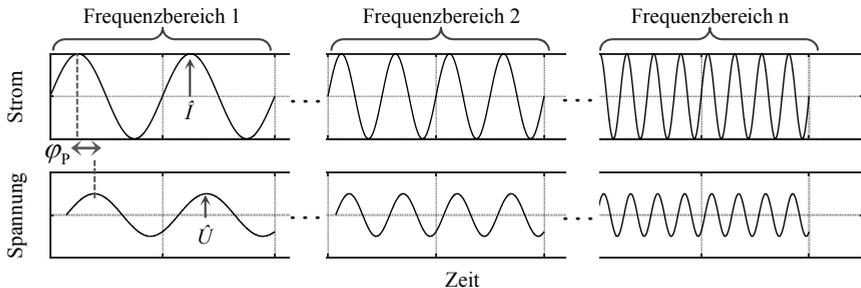


Abbildung 2.15: Galvanostatische Anregung mit der Amplitude \hat{I} (oben) und Spannungsantwort des Systems mit der Amplitude \hat{U} (unten) bei verschiedenen Frequenzen.

Trägt man den Realteil der Impedanz auf der x-Achse und den Imaginärteil auf der y-Achse auf, ergibt sich die Darstellung als Ortskurve im Nyquist Diagramm. In Abb. 2.16a ist eine typische Impedanz einer Lithium-Ionen Zelle dargestellt. Im negativen Imaginärteil ist das kapazitive Verhalten der Zelle zu sehen. Theoretisch stellt der Schnittpunkt der

Impedanz mit der x -Achse bei hohen Frequenzen den ohmschen Widerstandsanteil R_0 dar. Im mittleren Frequenzbereich des dargestellten Spektrums sind mehrere sich überlappende Halbkreise zu sehen, die vergleichsweise schnell ablaufende Polarisationsprozesse, wie Kontaktprozesse und Ladungstransferprozesse, darstellen. Der niederfrequente Bereich zeigt den Beginn der Diffusionsprozesse, die jedoch bis zu Frequenzen von wenigen μHz ablaufen und mit der EIS nicht vollständig aufgezeichnet werden können. Darum finden zusätzlich die in Kapitel 2.3.5 vorgestellten Verfahren Anwendung. Der positive Imaginärteil enthält Informationen über die Induktivität der Zelle und des Messaufbaus. Bei einem großen Verhältnis von induktivem Einfluss zu Zellinnenwiderstand überwiegt bei hohen Frequenzen der induktive Anteil den kapazitiven. Dann werden hochfrequente Prozesse (z. B. Kontaktprozesse) durch die Induktivität überlagert, können nicht mehr separat bestimmt werden und sind im Schnittpunkt mit der x -Achse, also im gemessenen ohmschen Widerstand enthalten. Ist eine separate Bestimmung der Kontaktprozesse nötig, müssen Messungen in Laborzellgehäusen durchgeführt werden, die einen geringen induktiven Anteil verglichen mit dem Zellinnenwiderstand aufweisen.

Kramers-Kronig Validitätstest

Mit dem Kramers-Kronig Validitätstest kann die Messdatenqualität aufgenommener Impedanzspektren überprüft werden. Bei der Kramers-Kronig Beziehung handelt es sich um eine Integralgleichung, die den Realteil einer Messung aus dessen Imaginärteil berechnet und umgekehrt [28]. Durch die Abweichung zwischen den so berechneten und den gemessenen Real- bzw. Imaginärteilen kann die Messdatenqualität bestimmt werden. Die Kramers-Kronig Beziehung gilt nur für kausale, lineare und zeitinvariante Systeme. Ist eine der Systemvoraussetzungen nicht erfüllt, ist das anhand der Kramers-Kronig Residuen erkenntlich.¹

Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten

Die unterschiedlichen Verlustprozesse, die in einer Zelle ablaufen, können im Nyquist Diagramm nicht eindeutig voneinander getrennt werden. Je ähnlicher die Frequenz der einzelnen Prozesse, desto mehr überlappen deren charakteristische Halbkreise. Die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (Distribution of Relaxation Times, DRT) ist eine Methodik, mit der die Prozesse dennoch getrennt voneinander betrachtet werden können und welche die Impedanz in einer verständlicheren Weise darstellt. Die Berechnung der DRT beruht auf der Annahme, dass jedes Kramers-Kronig konforme Impedanzspektrum durch eine unendliche Anzahl von RC Elementen dargestellt werden kann. Ein idealer Polarisationsprozess besitzt eine diskrete Zeitkonstante τ und sein frequenzabhängiges Verhalten kann mit einem einzigen RC Element mit dem Widerstand R , der Kapazität C und der Zeitkonstante $\tau = R \cdot C$ dargestellt werden:

¹Mithilfe des am IAM-WET entwickelten Lin-KK Tools können Impedanzspektren schnell und unkompliziert überprüft werden. Download: <http://www.iam.kit.edu/wet/4740.php>

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad (2.21)$$

Reale Prozesse bestehen aus einer Verteilung von Zeitkonstanten und können durch die Summe von RC Elementen beschrieben werden. Aus dieser Theorie ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Impedanz $Z(\omega)$ und der Verteilungsfunktion $\gamma(\tau)$ wie folgt [29,30]:

$$Z(\omega) = R_0 + R_{\text{pol}} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (2.22)$$

R_0 ist der ohmsche, frequenzunabhängige Teil der Impedanz und R_{pol} der frequenzabhängige Polarisationswiderstand. Der Ausdruck $\frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau$ definiert den Anteil des Polarisationswiderstands bei jeder Zeitkonstante τ . Für die praktische Berechnung wird eine endliche, zu definierende Anzahl von RC Elementen verwendet. Die DRT wird üblicherweise logarithmisch über den Zeitkonstanten τ oder der Frequenz f aufgetragen. Jeder Peak stellt theoretisch einen Prozess dar: die Hauptfrequenz bzw. -zeitkonstante des Prozesses entspricht der Peakfrequenz bzw. -zeitkonstante und der Widerstand des Prozesses entspricht der Fläche unter dem Peak. Abb. 2.16b zeigt die Impedanz einer Lithium-Ionen Zelle in Form der DRT.

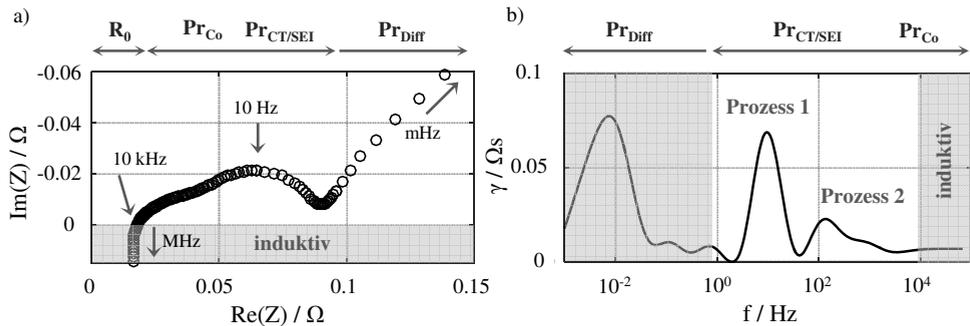


Abbildung 2.16: Impedanz einer Lithium-Ionen Zelle als a) Ortskurve im Nyquist Diagramm und b) DRT.

Im auswertbaren, mittleren Frequenzbereich sind zwei Prozesse deutlich getrennt voneinander zu erkennen. Dem Hauptpeak des zweiten Prozesses folgen, weniger scharf getrennt, sogenannte Nebenpeaks bei höheren Frequenzen. Dieser Effekt entspricht dem Kettenleiterverhalten von Grenzflächenprozessen in realen, porösen Elektroden, das in [31] detailliert beschrieben wird. Real entspricht somit nicht jeder Peak der DRT einem Prozess. Die genaue Zuordnung kann nur durch detaillierte Untersuchungen erfolgen. Aufgrund der schon erwähnten unvollständigen Abdeckung des niederfrequenten Bereichs der Zellimpedanz, ist eine Interpretation dieses Bereichs nicht sinnvoll. Induktive Anteile, die aus dem Messsetup resultieren, können mit der DRT nicht ausgewertet werden.

Mit der DRT können Prozesse besser voneinander getrennt werden, allerdings gerät auch diese Methode an ihre Grenzen. Bei Prozessen mit nahe beieinander liegenden Zeitkonstanten überlappen auch in der DRT die Peaks, eine Prozesstrennung ist dann nicht mehr möglich.

Quantifizierung durch Ersatzschaltbildmodellierung

Um die mittels EIS gemessenen Prozesse zu quantifizieren sowie Widerstände und Zeitkonstanten zu bestimmen, kann die Impedanz mit einem physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodell (ESB Modell) beschrieben werden. Abb. 2.17 zeigt die für die Erstellung eines ESB Modells benötigten Elemente.

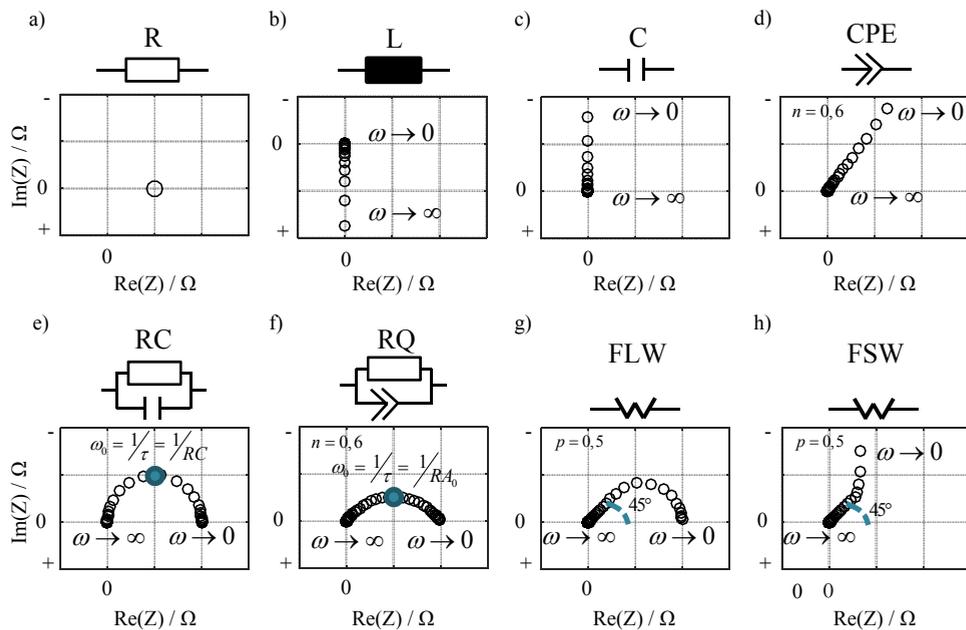


Abbildung 2.17: Ersatzschaltbildelement und Impedanz a) eines Widerstands, b) einer Induktivität c) einer Kapazität, d) eines Konstantphasenelements, e) eines RC Elements, f) eines RQ Elements, g) eines FLW Elements und h) eines FSW Elements.

Ein Widerstand (Abb. 2.17a) eignet sich zur Beschreibung von elektronischen und ionischen Leitungsmechanismen. Er ist frequenzunabhängig und rein reell:

$$Z(\omega) = R \tag{2.23}$$

Bei der Impedanzmessung von Batteriezellen können parasitäre Einflüsse durch das Messgerät oder die Verkabelung zu Induktivitäten führen. Auch die Geometrie einer Zelle kann induktives Verhalten verursachen. Die Induktivitäten sind meist nichtideal und können

mit dem Impedanzverhalten einer idealen Induktivität nur annähernd beschrieben werden (Abb. 2.17b):

$$Z(\omega) = j\omega L \quad (2.24)$$

Mithilfe einer Kapazität (Abb. 2.17c) können bspw. Doppelschichtkapazitäten an Grenzflächen dargestellt werden (siehe RC Element). Im Fall von Batteriezellen kann dieses Element verwendet werden, um die differentielle Kapazität, d. h. die Änderung der Gleichgewichtsspannung bei einer Änderung des Ladezustands, abzubilden. Das Impedanzverhalten einer Kapazität wird wie folgt beschrieben:

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.25)$$

Durch die Parallelschaltung eines Widerstands und einer Kapazität ergibt sich ein RC Element (Abb. 2.17e), das zur Beschreibung von idealen Grenzflächenprozessen verwendet wird. Der Widerstand beschreibt die begrenzte Austauschrate von Ladungsträgern, die Kapazität beschreibt die elektrische Doppelschicht, die durch das Aufstauen von Ladungsträgern an der Grenzfläche entsteht. Die durch Gleichung 2.21 beschriebene Impedanz des RC Elements ergibt in der Nyquist Darstellung einen idealen Halbkreis mit der Zeitkonstante $\tau = R \cdot C$. In der Realität findet sich ein ideales RC Verhalten jedoch nur selten. Aufgrund von Mikrostruktureffekten, wie variierender Partikelgröße oder heterogen verteilter Stoffkonzentrationen, ergibt sich eine Verteilung der Zeitkonstanten bei realen Prozessen [13]. Die Impedanz eines solchen Prozesses wird durch einen abgeflachten Halbkreis im Nyquist Diagramm dargestellt. Um dieses Verhalten modellieren zu können, wird die Kapazität des RC Elements durch ein Konstantphasenelement (CPE Element) ersetzt (Abb. 2.17d):

$$Z(\omega) = \frac{1}{A_0 \cdot (j\omega)^n} \quad (2.26)$$

Dabei gilt: $0 \leq n \leq 1$. Für $n = 1$ entspricht das Konstantphasenelement einer Kapazität, für $n = 0$ einem Widerstand. Die Parallelschaltung des Konstantphasenelements mit einem Widerstand ergibt das RQ Element (Abb. 2.17f):

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega)^n R A_0} = \frac{R}{1 + (j\omega \tau)^n} \quad (2.27)$$

Für $n = 1$ entspricht die Impedanz einem idealen Halbkreis in der Nyquist Darstellung und damit einem RC Element. Je kleiner n , desto abgeflachter ist der Halbkreis.

Diffusionsprozesse können mit Warburg Elementen modelliert werden, die aus den Fickschen Diffusionsgesetzen abgeleitet werden [13]. Grundsätzlich wird zwischen dem Finite-Length Warburg (FLW) Element und dem Finite-Space Warburg (FSW) Element unterschieden. Mit dem FLW Element werden Diffusionsprozesse modelliert, bei denen unbegrenzte Diffusion der diffundierenden Spezies in der Diffusionszone möglich ist (Abb. 2.17g):

$$Z(\omega) = \frac{R \cdot \tanh((j\omega\tau)^p)}{(j\omega\tau)^p} \quad (2.28)$$

Das FSW Element modelliert Diffusionsprozesse, bei denen die Aufnahmekapazität der diffundierenden Spezies begrenzt ist (Abb. 2.17h):

$$Z(\omega) = \frac{R \cdot \coth((j\omega\tau)^p)}{(j\omega\tau)^p} \quad (2.29)$$

Bei beiden Elementen gilt: $0 \leq p \leq 0,5$. Wie bei der Impedanz des RQ Elements auch, bewirkt eine Verringerung von p ein Abflachen der Ortskurve.

Für eine physikalisch exakte Beschreibung der Prozesse in realen, porösen Elektrodenstrukturen müssen Mikrostrukturparameter wie Schichtdicke, Porosität, Tortuosität und individuelle Leitfähigkeiten in einem Kettenleitermodell berücksichtigt werden [13]. Diese Form der Modellierung erfordert detaillierte Voruntersuchungen der Zelle, um die genannten Parameter zu quantifizieren. Aufgrund der hohen Komplexität ist sie nicht geeignet für das in dieser Arbeit angestrebte Modell, das einen Kompromiss zwischen einem physikalischen Zellmodell und einem Verhaltensmodell darstellen und einfach zu parametrieren sein soll.

2.3.5. Niederfrequente Verlustanteile

Für die Messung niederfrequenter Diffusionsprozesse η_{Diff} ist die Methode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie nicht geeignet. Durch die lange Anregungsdauer bei niedrigen Frequenzen wird die Zelle während der Messung entladen bzw. geladen. Der Ladezustand ändert sich kontinuierlich und die Stationarität des Systems ist nicht gegeben. In Abb. 2.18 ist ein Anregungs- und Antwortsignal bei einer Frequenz von 100 μHz mit einer Anregungsstromstärke von 0,1C gezeigt. Die Ladungsmenge, die während einer Sinushalbwelle in der Zelle fließt, entspricht einer Änderung des Ladezustands von ca. 9%. Darüber hinaus nimmt die Messung viel Zeit in Anspruch. Die Abtastung der Frequenzen 100 mHz, 10 mHz, 1 mHz, 100 μH , 10 μHz und 1 μHz mit einer Integrationszeit von jeweils zwei Zyklen entspricht einer grob abgetasteten Messung mit wenig auszuwertenden Daten. Dennoch dauert eine solche Messung 25 Tage.

Zeitbereichsmessverfahren

Aus den genannten Gründen wurden für die Messung langsamer Diffusionsprozesse verschiedene Formen von Zeitbereichsmessverfahren (Time Domain Measurement, TDM) entwickelt und diskutiert, mit denen die Impedanz aus der Systemantwort auf eine Gleichstrom- oder Gleichspannungsanregung berechnet werden kann [32–35]. Dabei können die Fouriertransformation [34, 35] oder Modellfitverfahren [33, 35] zum Einsatz kommen.

Im Hinblick auf die Anforderungen an das in dieser Arbeit zu entwickelnde Modell, wird

ein Verfahren in Anlehnung an [36] entwickelt und angewendet, das auf folgenden Überlegungen basiert: Während der Belastung mit einem Strom werden alle Verlustbeiträge angeregt, die Überpotentiale η_i bauen sich auf und die Zellspannung sinkt (siehe Abb. 2.19). Nach Abschalten des Stroms bauen sich alle Überpotentiale wieder ab und die Zellspannung relaxiert bis sie den neuen Gleichgewichtswert erreicht. Der Gleichgewichtswert am Ende der Relaxationsphase $U_{OCV,ende}$ entspricht nicht dem Gleichgewichtswert vor Beginn der Strombelastung $U_{OCV,start}$, weil sich der Ladezustand durch den Stromfluss ändert. Nach dem Ende der Strombelastung baut sich unverzüglich das ohmsche Überpotential η_0 ab, gefolgt von den Überpotentialen der Polarisationsprozesse mit kleiner Zeitkonstante η_{Co} und $\eta_{CT/SEI}$. Diese schnell ablaufenden Verlustprozesse können mittels den in Kapitel 2.3.4 vorgestellten Methoden gemessen und quantifiziert werden. Wie in Abb. 2.19 gezeigt, können die Verlustüberpotentiale η_0 , η_{Co} und $\eta_{CT/SEI}$ von der gesamten Überspannung abgezogen werden, so dass der Teil der relaxierenden Überspannung, der den Diffusionsprozessen zuzuordnen ist, isoliert betrachtet werden kann.

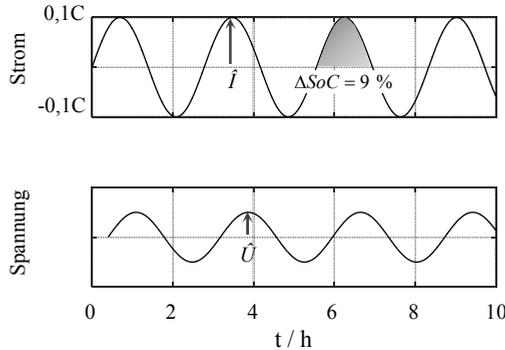


Abbildung 2.18: Galvanostatische Anregung mit der Amplitude $\hat{I} = 0,1C$ (oben) und Spannungsantwort des Systems mit der Amplitude \hat{U} (unten) bei der Frequenz $f = 100\mu\text{Hz}$. Die Ladungsmenge, die während der markierten Sinushalbwelle in der Zelle fließt, entspricht einer Ladezustandsänderung von ca. 9%.

Quantifizierung durch e-Funktionen Fit

Während die Quantifizierung der Verlustprozesse in Kapitel 2.3.4 durch Ersatzschaltbildmodellierung im Frequenzbereich stattfindet, muss hier eine mathematische Beschreibung des Diffusionsüberpotentials im Zeitbereich erfolgen. In [36, 37] wird der Verlauf des Überpotentials basierend auf folgender Gleichung beschrieben, die eine Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit t annimmt:

$$\eta_{\text{Diff}} = R_{\text{Diff}} \cdot I \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-c \cdot \sqrt{t}}{\tau_{\text{Diff}}}\right) \right] \quad (2.30)$$

Das Überpotential baut sich zeitlich auf und nähert sich dem Endwert $R_{\text{Diff}} \cdot I$, der vom Diffusionswiderstand R_{Diff} und dem Strom I bestimmt wird. Der zeitliche Aufbau wird als

Aufklängen bezeichnet und ist abhängig von der Zeitkonstante τ_{Diff} . Es gilt $c = 1 \text{ s}^{0,5}$. In einer Batteriezelle laufen Diffusionsprozesse in der Anode, der Kathode und im Elektrolyt ab. Wird jeder dieser Prozesse in Form von Gleichung 2.30 beschrieben, muss der Verlauf des Diffusionsüberpotentials theoretisch mit drei dieser Funktionen beschrieben werden. Jedoch besteht auch hier die Problematik, dass Prozesse, die sich aufgrund ihrer ähnlichen Zeitkonstante überlagern, nicht voneinander getrennt werden können. Es ist anzumerken, dass die Beschreibung der Diffusionsprozesse mit Gleichung 2.30 eine vereinfachte Lösung ist. Für die physikalisch korrekte Beschreibung der Prozesse ist ein Kettenleitermodell nötig, das alle relevanten Mikrostrukturparameter enthält. Ein solches Modell für den niederfrequenten Bereich wurde in [35] hergeleitet, ist jedoch aufgrund seiner physikalischen Komplexität für die Modellierungsziele dieser Arbeit nicht geeignet.

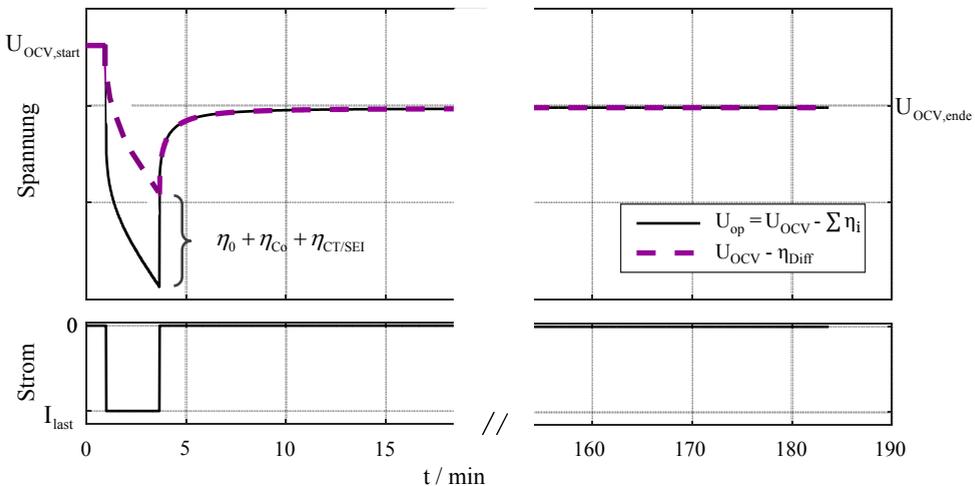


Abbildung 2.19: Zeitbereichsmessung mit dreiminütiger Strombelastung mit I_{last} und 180 minütiger Relaxationsphase. Nach Abschalten des Stroms bauen sich alle Überpotentiale der Polarisationsprozesse mit kleiner Zeitkonstante schnell ab und es bleibt der Verlauf des langsam abklingenden Diffusionsüberpotentials η_{Diff} .

Die Kombination des vorgestellten TDM Verfahrens mit EIS und ESB Modellierung erlaubt eine Separierung und Quantifizierung der einzelnen, in einer Zelle ablaufenden Verlustmechanismen, welche die Basis für das zu entwickelnde Modell darstellen. Der Nachteil liegt dabei jedoch in der Folgebeziehung beider Verfahren. Die Quantifizierung der Diffusionsparameter ist abhängig vom ersten Schritt, der Quantifizierung der schnell ablaufenden Verlustprozesse mithilfe von EIS und ESB Modellierung. Ein Fehler im ersten Schritt verursacht zwangsläufig einen Fehler im zweiten Schritt. Da jedoch die EIS und die ESB Modellierung ausgiebig erforschte und etablierte Verfahren sind und ausreichend Wissen über deren Anwendung bei kommerziellen Zellen vorhanden ist, wird diese Abhängigkeit in Kauf genommen.

2.4. Verfahren zur Charakterisierung des Degradationsverhaltens

Um die Degradation der Zelleigenschaften während der Lebensdauer in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen (Temperatur, Ladezustand, Stromrate) empirisch zu ermitteln, werden in der Regel Alterungsstudien durchgeführt. In diesen Studien werden die Zellen entweder kalendarisch gealtert, d. h. bei verschiedenen Temperaturen und Ladezuständen gelagert, oder betrieblich gealtert, d. h. bei verschiedenen Temperaturen, mit verschiedenen Strömen, innerhalb verschiedener SoC-Bereiche betrieben. In der Fachliteratur hat sich für die gezielte betriebliche Alterung unter Laborbedingungen, bei der die Zellen durchgängig kontinuierlich ge- und entladen werden, der Begriff zyklische Alterung etabliert. Die Zelleigenschaften werden dabei mindestens am Anfang (Anfangs- bzw. BoL Charakterisierung) und am Ende (End- bzw. EoL Charakterisierung) der Alterung mit einer Auswahl der in Kapitel 2.3 beschriebenen Verfahren charakterisiert. Für eine feinere Auflösung der Veränderung der Zelleigenschaften können während der Alterung in definierten Abständen Zwischencharakterisierungen durchgeführt werden.

3. Stand der Technik

In diesem Kapitel wird der Stand der Forschung zum Vorhaben der vorliegenden Arbeit abgegrenzt. Es wird sowohl auf die Modellierung des elektrischen Verhaltens als auch auf die Alterungsmodellierung eingegangen.

Elektrische Modellierung

Das Stromspannungsverhalten eines elektrochemischen Systems wird durch die Impedanz bestimmt, deren Form sich aus den physikalisch-chemischen Abläufen ergibt. Es existieren verschiedene Modellansätze, um die Impedanz einer Lithium-Ionen Zelle zu beschreiben und zu quantifizieren. Die Ansätze sind für verschiedene Einsatzzwecke geeignet und unterscheiden sich in ihrer Komplexität, physikalischen Interpretierbarkeit, Berechnungszeit und Genauigkeit [38].

Elektrische Verhaltensmodelle ermöglichen eine präzise Simulation des Zusammenhangs zwischen Strom und Zellarbeitsspannung bei verschiedenen Betriebsbedingungen [4, 39–44]. Aufgrund ihrer Einfachheit, Robustheit und kurzen Berechnungszeit beruhen aktuell eingesetzte Batteriemanagementsysteme (BMS) fast ausschließlich auf dieser Modellform. Das Prinzip basiert darauf, die Impedanz mit einem einfachen Ersatzschaltbildmodell aus einer beliebigen Anzahl von seriellen RC Gliedern zu beschreiben. Die Modellparameter können bestimmt werden, indem Strom- und Spannungssignale im Zeitbereich aufgezeichnet und nachgebildet werden [4, 39, 44]. Der Fokus der Forschung liegt dabei auf der Optimierung des Algorithmus, mit dem die Parameter gewonnen werden, um die Zellspannung möglichst genau und schnell zu schätzen. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit der Online Parametrierung. So können die Parameter während des Betriebs der Anwendung neu bestimmt und an den Zellzustand angepasst werden. Gegenstand aktueller Forschung ist die Schätzung der Parameter fraktionaler Ersatzschaltbildelemente im Zeitbereich [45]. So können bspw. RQ Elemente eingesetzt werden, die das Verhalten der Zelle besser beschreiben als RC Elemente und eine Reduktion der Anzahl der Elemente ermöglichen. Andere Ansätze parametrieren das Ersatzschaltbildmodell, indem die komplexe Impedanz im Frequenzbereich beschrieben wird [41–43]. Die so gewonnenen Parameter werden dann in das Modell eingesetzt, das die Arbeitsspannung der Zelle im Zeitbereich beschreibt.

Keines dieser Verhaltensmodelle identifiziert und quantifiziert die individuellen physikalischen Verlustprozesse einer Lithium-Ionen Zelle, die das Spannungsverhalten beeinflussen. Darum ist es nicht möglich die Modellparameter physikalisch zu interpretieren und ein

tieferes Verständnis für die Ursachen von Leistungsverlusten zu gewinnen oder Handlungsempfehlungen für das BMS zu geben. Auch die Extrapolation über gemessene Bedingungen hinaus ist nicht möglich, solange keine systematischen physikalischen Abhängigkeiten hinterlegt sind. Außerdem wird die Impedanz der Batteriezelle in den oben aufgeführten wissenschaftlichen Arbeiten nur bis in den mHz Bereich beschrieben. So werden Diffusionsprozesse, die z. T. im μHz Bereich ablaufen, vernachlässigt und die Simulation auf kurze Belastungsphasen beschränkt. Ein ganzheitliches Zellmodell muss den gesamten Frequenzbereich, in dem interne Prozesse ablaufen, berücksichtigen.

Im Gegensatz zu reinen Verhaltensmodellen steht die Gruppe der analytischen elektrochemischen Modelle, die ihren Ursprung in dem von Doyle, Fuller und Newman entwickelten Zellmodell haben [46, 47]. Diese Modelle beschreiben Diffusionsprozesse sowie kinetische Prozesse detailliert auf Mikrostrukturebene [48]. Sie können nicht nur das externe Stromspannungsverhalten beschreiben, sondern geben den internen elektrochemischen Zellzustand exakt und orts aufgelöst wieder [11]. Dieses Verständnis hilft bspw. dabei den Zellentwicklungsprozess zu unterstützen, um leistungsfähigere, anwendungsspezifische Zellen zu entwickeln oder die Ladestrategie zu optimieren. Allerdings basieren diese Modelle auf komplexen Zusammenhängen, die durch Differentialgleichungen beschrieben werden. Die Komplexität erhöht die Berechnungszeit drastisch und stellt eine Herausforderung für die Anwendung auf einem Mikrocontroller dar. Aktuell werden Bemühungen unternommen, um effizientere Algorithmen basierend auf Reduced-Order Modellen zu entwickeln und die Modellintegration im BMS zu ermöglichen [49]. Ein weiterer Nachteil dieser Modelle ist die große Zahl an benötigten, zellspezifischen Parametern, die z. T. schwer zu bestimmen sind [50].

Ein Kompromiss zwischen einfachen Verhaltensmodellen und physikalisch exakten analytischen Modellen sind Impedanzmodelle mit Ersatzschaltbildelementen, die einen Bezug zu physikalischen Prozessen in der Zelle haben. Solche Modelle können die Zellspannung in kurzer Zeit präzise simulieren und erlauben es gleichzeitig Rückschlüsse auf die Ursache von Leistungsverlusten zu ziehen und die leistungslimitierenden Faktoren zu identifizieren [51]. In diesem Bereich ist die Modellierung in der vorliegenden Arbeit angesiedelt. Der Fokus liegt auf der Simulation des Stromspannungsverhaltens einer Lithium-Ionen Zelle mit einem physikalischen Modell, das alle individuellen Verlustbeiträge separat beschreibt, den Frequenzbereich von MHz bis μHz abdeckt, die Interpretation aller Modellparameter erlaubt und eine schnelle Berechnung ermöglicht.

Die Vereinigung dieser Merkmale in einem Modell stellt den Neuheitswert der vorliegenden Arbeit dar. Das elektrische Modell basiert auf den in Kapitel 2.1 definierten Zelleigenschaften. Diese Eigenschaften werden nicht orts aufgelöst, sondern homogen betrachtet und die physikalischen Abhängigkeiten werden über einen weiten Betriebsbereich ermittelt. Das Ziel ist die Entwicklung eines Modells, das nicht nur die Zellspannung im Betrieb schnell vorhersagen, sondern auch Einblicke in den elektrochemischen Zustand des Systems geben kann und dadurch Optimierungsmöglichkeiten bei Entwicklung und Betrieb eröffnet.

Parallel zu der vorliegenden Dissertation sind weitere wissenschaftliche Arbeiten entstanden, die sich mit der Problematik befassen, physikalisch interpretierbare und dennoch schnell berechenbare Modelle zu entwerfen. In [52] wird bspw. ein elektrisch-thermisches Modell entwickelt, das gleichzeitig physikalisch-chemisch motiviert und echtzeitfähig ist.

Alterungsmodellierung

Die Degradation der Zellkomponenten im Laufe der Zeit und während des Betriebs führt zu einer Veränderung des Innenwiderstands und der Kapazität der Zelle. Das Ziel der Alterungsmodellierung ist, diese beiden State of Health Parameter für verschiedene Betriebsbedingungen korrekt vorherzusagen. Wie bei der elektrischen Modellierung auch, gibt es verschiedene Ansätze, die sich in Komplexität und physikalischer Genauigkeit unterscheiden.

Die Modellbildung kann auf empirischen Studien basieren, bei denen Zellen unter verschiedenen Bedingungen kalendarisch und zyklisch altern und die Kapazitäts- bzw. Innenwiderstandsentwicklung im Verlauf der Alterung messtechnisch bestimmt wird [53–63]. Das Verhalten und die Abhängigkeiten von den Degradationsbedingungen wird mit mathematischen Funktionen beschrieben. Dabei kann der Fokus auf einer breiten Abdeckung unterschiedlichster Degradationsbedingungen liegen, d. h. es wird eine umfangreiche mehrdimensionale Matrix an Temperatur-, Strom-, Ladezustands- oder Entladetiefenvariationen aufgestellt [61, 62]. Auch die möglichst feine Auflösung bei Variation einer einzelnen Degradationsbedingung ist ein Thema, das in Forschungsstudien behandelt wird. In [55] wird bspw. eine Zelle bei zwölf verschiedenen Ladezuständen kalendarisch gealtert, um die SoC-Abhängigkeit der Degradation von Innenwiderstand und Kapazität genau zu untersuchen. Für die ausführliche Analyse der temperaturabhängigen Kapazitätsentwicklung werden in [63] Zellen bei sieben Temperaturen kalendarisch und zyklisch gealtert.

Die Kapazität bzw. der Innenwiderstand werden in den oben genannten Studien über Entladekennlinien in Verbindung mit Coulomb Counting bzw. über Pulswiderstandsmessungen bestimmt und es erfolgt keine Trennung in individuelle Anteile. In Abb. 2.9 ist zu sehen, dass die Zelldegradation ein Zusammenspiel verschiedenster physikalischer und chemischer Mechanismen ist und dass sich verschiedene Betriebsbedingungen unterschiedlich auf die einzelnen Mechanismen und damit auf die Kapazitätsverlust- bzw. Innenwiderstandsanteile auswirken. Werden die individuellen Anteile in einem Parameter zusammengefasst, sind systematische Abhängigkeiten von den Degradationsbedingungen nicht unbedingt gegeben. Der dominierende Alterungsmechanismus kann abhängig von den Betriebsbedingungen wechseln, vom Modell wird dieser Wechsel aber nicht erkannt. In [60] wird bspw. festgestellt, dass der zeitliche Verlauf des Kapazitätsverlusts bei kalendarischer Degradation im Temperaturbereich $\leq 50\text{ °C}$ ein anderer ist als bei Temperaturen $> 50\text{ °C}$. Die Autoren vermuten darum einen Wechsel des dominierenden Mechanismus. Basiert ein Modell nicht auf systematischen Abhängigkeiten, sind keine Vorhersagen für Bedingungen möglich, die nicht innerhalb des untersuchten Bereichs liegen, da jederzeit ein Wechsel des Verhaltens der Parameter auftreten kann.

Bei der Bestimmung der Kapazität durch Coulomb Counting können die Kapazitätsverlustanteile, d. h. der Verlust von aktivem Lithium und von aktivem Elektrodenmaterial, nicht getrennt werden. In vielen Alterungsstudien wird die Zellkapazität außerdem durch Entladung mit einer vergleichsweise hohen Stromrate wie 1C bestimmt [53–59]. In Abb. 2.13 ist zu erkennen, dass ein höherer Strom ein Ansteigen der Überspannung verursacht, so dass die untere Abbruchspannung beim Entladen früher erreicht wird. Die entnommene Kapazität entspricht also nicht der tatsächlichen Zellkapazität. Wächst im Laufe der Alterung der Innenwiderstand, ändert sich dieser Effekt quantitativ, da die Überspannung gemäß Gleichung 2.8 ansteigt. Der Kapazitätsverlust beinhaltet somit nicht nur den Verlust von aktivem Lithium und aktivem Elektrodenmaterial, sondern zusätzlich noch den Anstieg des Innenwiderstands. Eine Möglichkeit um die Kapazitätsverlustanteile getrennt zu untersuchen ist die Analyse der differentiellen Spannung [55, 57, 58, 64]. Die Veränderung von charakteristischen Merkmalen der Elektrodenpotentiale kann Hinweise auf Lithiumverlust und Aktivmaterialverlust geben. In [65–68] wird dieser Ansatz weiter entwickelt, um Lithiumverlust und Aktivmaterialverlust im Zuge der Alterung zu quantifizieren, allerdings wird kein Prädiktionsmodell für die Degradation abgeleitet.

Auch die Bestimmung des Innenwiderstands durch Pulsmessungen lässt keine Untersuchung der individuellen Widerstandsanteile zu. In [53] wird ansatzweise versucht die Innenwiderstandsanteile aufzutrennen, indem im Zuge der Degradation nicht nur Pulswiderstandsmessungen, sondern auch Impedanzmessungen durchgeführt werden. Der Innenwiderstand wird aufgetrennt in den ohmschen Widerstand und die Summe der Polarisationswiderstände bis zu einer Frequenz von 10 mHz. Die Studie stellt fest, dass beide Anteile ein unterschiedliches Alterungsverhalten aufweisen, das in einem Prädiktionsmodell berücksichtigt werden muss. Auch in [64] werden im Zuge einer Alterungsstudie Impedanzmessungen durchgeführt, jedoch wird daraus weder die Entwicklung individueller physikalischer Anteile abgeleitet noch werden deren Ergebnisse modelliert. Die Analyse der Degradation individueller Widerstandsanteile mithilfe von elektrochemischer Impedanzspektroskopie ist zwar Gegenstand aktueller wissenschaftlicher Arbeiten [17, 20, 69, 70], die darauf basierende Entwicklung eines Prädiktionsmodells steht jedoch aus. Darüber hinaus liegt der Fokus nur auf dem hochfrequenten Impedanzbereich, in dem ionische und elektronische Leitungsmechanismen sowie elektrochemische Reaktionen zum Tragen kommen. Die Entwicklung von niederfrequenten Diffusionsprozessen während der Alterung wird nicht ausreichend behandelt.

Den empirischen Verhaltensmodellen stehen die analytischen Modelle gegenüber, welche die Entwicklung einzelner Alterungseffekte physikalisch korrekt herleiten. Die meisten wissenschaftlichen Arbeiten beschränken sich dabei auf die physikalisch-chemische Beschreibung des SEI Wachstums und des daraus resultierenden Kapazitätsverlusts und Widerstandsanstiegs [16, 71–73]. Weitere modellierte Alterungsmechanismen sind bspw. die Rissbildung in der SEI [74] oder Lithium Plating [75]. In [76] wird die Entwicklung der Zellimpedanz mit einem physikalisch-chemischen Modell vorhergesagt, das verschiedene Alterungsmechanismen, wie die Veränderung der SEI oder Aktivmaterialverlust, beschreibt. Der Vorteil des physikalischen Verständnisses steht hier, wie bei der elektrischen Modellierung auch, dem

Nachteil der hohen Komplexität und der damit einhergehenden Problematik hinsichtlich Berechnungszeit und Modellparametrierung gegenüber. Auch die Validierung der Modellierungsergebnisse stellt eine Herausforderung dar, da der modellierte Alterungsmechanismus isoliert von allen anderen Mechanismen gemessen und quantifiziert werden muss.

Auch bei der Alterungsmodellierung wird als Ansatz für die vorliegende Arbeit ein Mittelweg zwischen einem reinen Verhaltensmodell und einem physikalisch korrekten Modell gewählt. Der Zellinnenwiderstand wird, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, aufgetrennt in die individuellen Widerstandsanteile, die jeweils einem physikalischen Verlustbeitrag zuzuordnen sind. Dabei finden alle Beiträge Beachtung, die auch im elektrischen Modell berücksichtigt werden. Die Beiträge von Elektrodenaktivmaterialien und aktivem Lithium zur Zellkapazität werden ebenso aufgelöst.

Die Modellierung der Entwicklung aller einzelnen Widerstands- und Kapazitätsverlustanteile in einem umfassenden Alterungsmodell findet in dieser Arbeit zum ersten Mal statt. Auf diese Weise heben sich die Inhalte vom Forschungsstand ab. Die Entwicklung der einzelnen Innenwiderstandsanteile und Kapazitätsbeiträge hängt wiederum von zahlreichen komplexen, sich gegenseitig beeinflussenden physikalisch-chemischen Mechanismen ab (siehe Abb. 2.9). Für die Untersuchung dieser Mechanismen sind intensive Materialforschung und post-mortem Analysen notwendig, die nicht im Umfang und in der Zielsetzung dieser Arbeit enthalten sind (siehe Abb. 3.1) und somit auch nicht in die Modellierung einfließen.

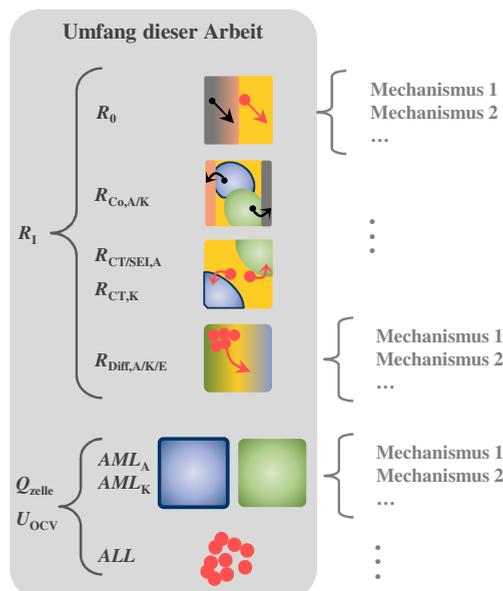


Abbildung 3.1: Modellierungsumfang: Der Zellinnenwiderstand und die Zellkapazität werden in ihre individuellen Anteile aufgetrennt und diese Anteile werden modelliert (siehe auch Symbolverzeichnis und Abkürzungsverzeichnis in Appendix A.6 und A.7). Die Untersuchung der physikalisch-chemischen Mechanismen, von denen die Anteile abhängen, ist nicht im Umfang der Arbeit enthalten.

So ergibt sich ein Kompromiss zwischen einem Verhaltensmodell und einem physikalischen Modell, das keinen Anspruch auf eine korrekte physikalisch-chemische Beschreibung aller ablaufenden Mechanismen erhebt. Der Vorteil liegt darin, dass die globalen Zellparameter Innenwiderstand und Kapazität in individuelle Prozessparameter getrennt werden, die sich systematischer entwickeln als ein globaler SoH Parameter und deswegen besser zu präzisieren sind. Darüber hinaus können die Vorteile des elektrischen Modells nur vollumfänglich genutzt werden, wenn dessen Parameter für beliebige Alterungszustände bekannt sind. Dieser Anforderung wird durch das Alterungsmodell nachgekommen. Ein weiterer Vorteil des zu entwickelnden Modells ist die Kenntnis über die limitierenden Faktoren für die Lebensdauer der Zelle. Auf diese Weise werden die Ableitung vorteilhafter, anwendungsspezifischer Betriebsbedingungen ermöglicht und Erkenntnisse für die nächste Zellgeneration geliefert.

4. Modellaufbau

Basierend auf den Informationen aus den vorangehenden Kapiteln kann ein Modell aufgestellt werden, das

- die Arbeitsspannung einer Zelle in Abhängigkeit von den Zelleigenschaften – also der Gleichgewichtsspannung, der Kapazität und den physikalischen Verlustprozessen – und dem Belastungsprofil simulieren kann. Die Berechnungen basieren dabei auf mathematischen Operationen, die eine schnelle Simulation erlauben und theoretisch für den Einsatz in einem Batteriemanagementsystem geeignet sind.
- die Veränderung der Zelleigenschaften aufgrund der Degradation der Zelle in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen präzisieren kann. Die Berechnungen erlauben auch hier eine schnelle Simulation. Die Ergebnisse dieses Modellteils liefern Informationen über den SoH der Zelle.
- die Arbeitsspannung einer Zelle in Abhängigkeit von den Zelleigenschaften und dem SoH vorhersagen kann. Die Kombination des elektrischen Modells (a) und des Alterungsmodells (b) ergibt das Gesamtmodell (c). Das Alterungsmodell sagt die Degradation der Zelleigenschaften vorher und liefert die entsprechenden Werte an das elektrische Modell. Dieses berechnet die Gleichgewichtsspannung und die Überspannungen in Abhängigkeit vom Betriebsprofil und simuliert so die Arbeitsspannung (siehe Abb. 4.1).

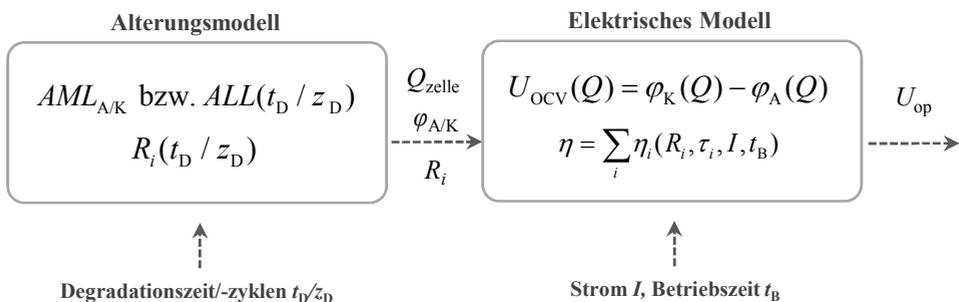


Abbildung 4.1: Aufbau des Gesamtmodells.

Um das elektrische Verhalten der Zelle simulieren zu können (a), müssen die Zelleigenschaften parametrisiert werden. Die Innenwiderstandsanteile R_i werden mit EIS und TDM Verfahren

gemessen und mithilfe von ESB Modellierung und e-Funktionen Fit quantifiziert (siehe Abb. 4.2). Durch Kennlinienmessung und Coulomb Counting wird die Zellkapazität Q_{zelle} bestimmt. Für die Nachbildung der Gleichgewichtsspannung U_{OCV} aus den Elektrodenpotentialen $\varphi_{A/K}$ wird ein Gleichgewichtsspannungsmodell verwendet. Mit der Kenntnis über die Zelleigenschaften kann die Arbeitsspannung für ein beliebiges Belastungsprofil (im einfachsten Fall bestehend aus dem Strom I und der Betriebszeit t_B) gemäß der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$U_{op} = U_{OCV} \pm \eta_0(R_0, I) \pm \eta_{Co}(R_{Co}, I, t_B) \pm \eta_{CT/SEI}(R_{CT/SEI}, I, t_B) \pm \eta_{Diff}(R_{Diff}, I, t_B) \quad (4.1)$$

Die ohmschen Verluste η_0 , die Kontaktverluste η_{Co} , die SEI- und Ladungstransferverluste $\eta_{CT/SEI}$ und die Diffusionsverluste η_{Diff} werden von der Gleichgewichtsspannung U_{OCV} abgezogen, wenn die Zelle entladen wird und addiert, wenn die Zelle geladen wird.

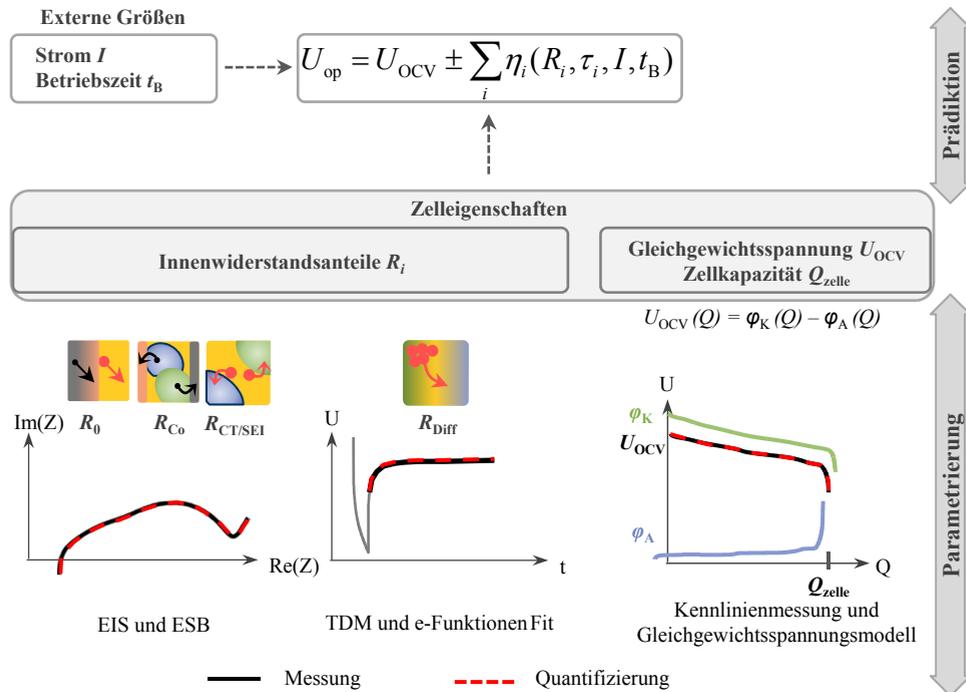


Abbildung 4.2: Aufbau des elektrischen Modells.

Das Alterungsmodell (b) erfordert eine Quantifizierung der Zelleigenschaften im Laufe der Lebensdauer der Zelle. Hierfür werden zunächst die im Zusammenhang mit dem elektrischen Modell beschriebenen Methoden bei Anfangs-, End- und Zwischencharakterisierungen

angewendet (siehe Abb. 4.3 unten). Der Verlauf der so bestimmten Werte für R_i , $AML_{A/K}$ oder ALL über der Zeit bzw. den Betriebszyklen muss dann parametrisiert werden, um jede Zelleigenschaft für jede beliebige Betriebsbedingung (im einfachsten Fall bestehend aus Degradationszeit/-zyklen t_D/z_D) präzisieren zu können.

Beide Modelle werden in MATLAB umgesetzt und sollen auf einfachen mathematischen Operationen basieren, um eine schnelle Berechnung zu ermöglichen.

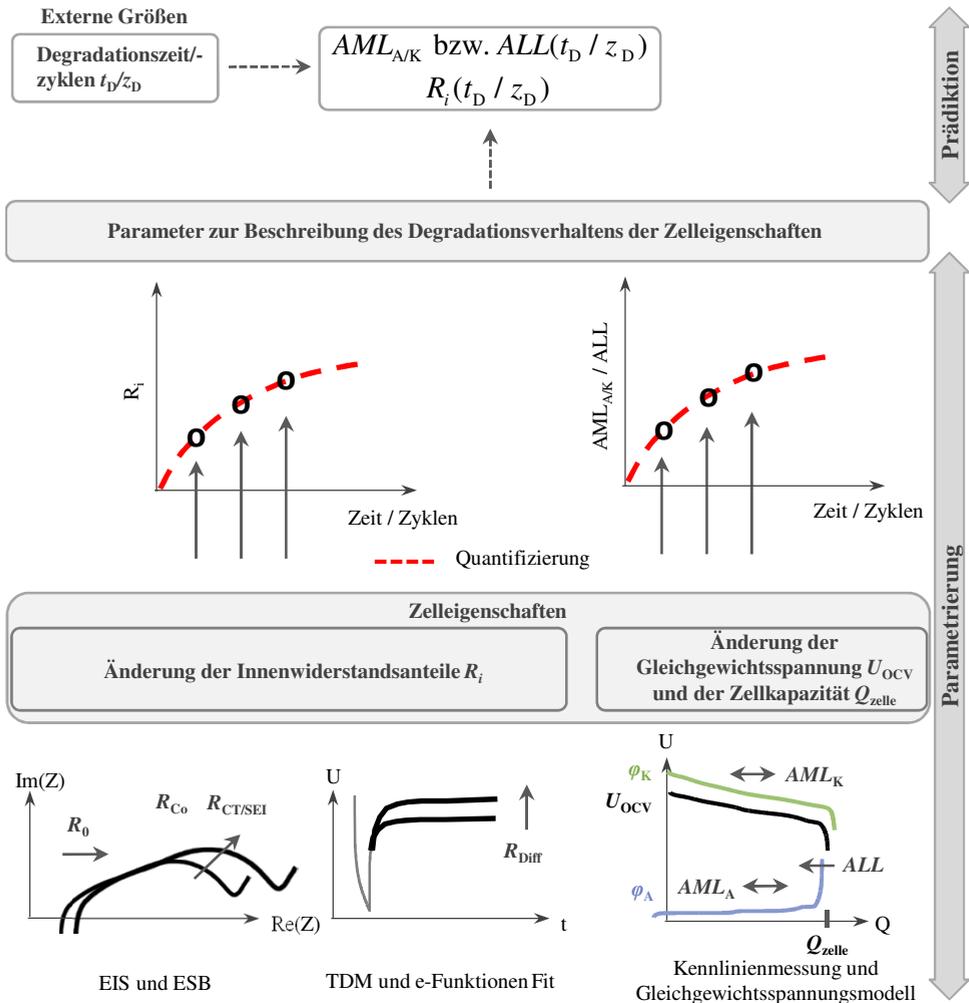


Abbildung 4.3: Aufbau des Alterungsmodells.

5. Experimentelles

5.1. Untersuchte kommerzielle Zellen

Die Eigenschaften der untersuchten, kommerziell erhältlichen Zellen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Alle Zellen wurden im BoL-Zustand einer ausführlichen elektrochemischen Grundcharakterisierung unterzogen, zusätzlich wurde eine Alterungsstudie mit den Sony Zellen durchgeführt.

Die Pouchzellen des Herstellers Kokam unterscheiden sich bei den angegebenen Parametern lediglich in den Schichtdicken der Elektroden: Die Hochenergiezelle (HE) hat wesentlich dickere Aktivmaterialschichten als die Hochleistungszelle (HL) und dadurch ein größeres Volumen und mehr Kapazität.

Die Sony Rundzellen liegen im auf dem Markt etablierten Format 18650 vor, das bspw. in Power-Tools, E-Zigaretten oder auch Elektroautos eingesetzt wird. Die beiden Zellen unterscheiden sich wesentlich im Aktivmaterial: Die Kathode der VTC5 Zelle besteht aus NCA, während die Kathode der VTC4 Zelle aus NMC besteht. Die unterschiedliche spezifische Kapazität dieser Materialien [10] sowie leicht abweichende Schichtdicken führen zum Kapazitätsunterschied der beiden Zellen. Auch die Mikrostruktur der Aktivmaterialien kann einen Einfluss auf die Kapazität haben. Informationen über die Mikrostruktur liegen jedoch nicht für alle Zellen vor und es wird in der vorliegenden Arbeit generell von unbekanntem Mikrostrukturparametern ausgegangen.

5.2. Experimentalzellen

Um die Elektroden einer Zelle getrennt voneinander zu untersuchen, müssen die Zellen geöffnet, die Elektroden präpariert und anschließend in einem Experimentalzellgehäuse aufgebaut werden.

Aufgrund der hohen Reaktionsfreudigkeit von Lithium mit Sauerstoff sowie Wasserbestandteilen der Luft, erfolgte die Öffnung der Zellen unter Argon-Schutzatmosphäre in einer Glovebox. Das Vorgehen unterscheidet sich bei Rund- und Pouchzellen und kann in [77, 78] nachgelesen werden.

Nachdem die Elektroden der Zelle entnommen wurden, erfolgte die Reinigung mit Dimethylcarbonat, um Elektrolytrückstände zu entfernen. Damit die Elektroden in Experimentalzellen

kontaktiert werden können, muss das Aktivmaterial bei beidseitig beschichteten Ableitern von einer Seite entfernt werden. Dazu wurden die Elektroden in eigens angefertigte Rahmen eingespannt und das Aktivmaterial mithilfe des Lösungsmittels N-Methyl-2-pyrrolidone auf einer Seite entfernt. Abschließend wurden kreisförmige Elektroden mit einem Durchmesser von 18 mm ausgestanzt, die dann für den Aufbau von Experimentalzellen genutzt wurden.

Abkürzung	Kokam HL	Kokam HE	Sony VTC5	Sony VTC4
Hersteller	Kokam	Kokam	Sony	Sony
Zelltyp	SLPB283452H	SLPB353452	US18650VTC5	US18650VTC4
Bauform	Pouchzelle 52/33,5/2,7 mm (l/b/h)	Pouchzelle 52/33,5/3,5 mm (l/b/h)	Rundzelle 18650	Rundzelle 18650
C_N / mAh	350	560	2600	2100
U_N / V	3,7	3,7	3,6	3,6
$U_{\min}-U_{\max}$ / V	2,7 - 4,2	2,7 - 4,2	2,5 - 4,2	2,5 - 4,2
$I_{DCh, \text{kont, max}}$ / C-Rate	20C	2C	8C	14C
$I_{Ch, \text{max}}$ / C-Rate	2C	1C	1,5C	2C
T_{DCh} / °C	-20 - 60	-20 - 60	-20 - 60	-20 - 60
T_{Ch} / °C	0 - 40	0 - 40	n/a	n/a
Aktivmaterial Anode/Ka- thode	Graphit/NCA- LCO	Graphit/NCA- LCO	Graphit/NCA	Graphit/NMC
Elektroden- flä- che / cm ²	290	210	912	923
Schichtdicke Anode/Ka- thode / µm	55/30	90/75	65/45	66/45

Tabelle 5.1: Untersuchte kommerzielle Zellen.

Der Aufbau der Experimentalzellen erfolgte als Halbzell Setup mit der zu untersuchenden Arbeitselektrode, einer Lithium Gegenelektrode und einer Referenzelektrode [13].

Um die Potentialkennlinien der Elektroden aufzunehmen, wurden ECC-PAT-Core Gehäuse der Firma EL-CELL[®] genutzt. Das Potential der zu untersuchenden Arbeitselektrode wird hier gegen eine im PAT-Core integrierte, unbelastete Lithium Ringreferenz gemessen. Die Ringreferenz ermöglicht die Messung der Arbeitselektrode gegen ein konstantes Potential und eliminiert die Einflüsse der Überspannung der belasteten Lithium Gegenelektrode. Ein weiterer Vorteil der PAT-Core Zelle ist die geringe Schichtdicke der Separatoren und der damit einhergehende geringe ohmsche Widerstand. Die PAT-Core Zelle ist somit gut für die Aufnahme von Potentialkennlinien geeignet, da die Verluste, die aufgrund interner Widerstände auftreten, geringer sind.

Um die Impedanzen der Elektroden zu messen, wurden die Inhouse entwickelten IAM-WET Zellgehäuse verwendet, in denen ein mit Lithium-Titanat beschichtetes Aluminiumnetz als Referenzelektrode dient. Wie im ECC-PAT-Core Gehäuse auch, ermöglicht die unbelastete Referenzelektrode die Messung der Spannung bzw. der Impedanz der Arbeitselektrode getrennt von der Lithium Gegenelektrode. Die netzförmige Referenz liefert dabei geometriebedingt bessere Messergebnisse als die ringförmige Referenz [79, 80]. Der Aufbau beider Zellgehäuse kann im Detail in [77] nachgelesen werden.

5.3. Messressourcen

Die elektrochemische Grundcharakterisierung fand je nach Anforderung an die jeweiligen Tests an zwei verschiedenen Messständen statt.

Der erste Messstand verfügt über ein Solartron 1470E Cell Test System in Kombination mit einem Solartron 1455 Frequency Response Analyzer zur Messung von Stromspannungskennlinien und Impedanzen. Die verwendeten Klimakammern sind vom Typ Vötsch VT4200. Für die Messung der Zelloberflächentemperatur wurden Typ-K Temperatursensoren und der Datenlogger 34970A des Herstellers Agilent verwendet. An diesem Messstand wurden sämtliche Impedanzen aufgenommen. Aufgrund der automatischen Ansteuerungsfunktion der Klimakammer wurde außerdem auch die Messung von Stromspannungskennlinien bei variierender Temperatur hier durchgeführt.

Ein weiterer Messstand verfügt über ein CTS Lab und ein XCTS der Firma Basytec, die Klimakammern sind vom Typ MMM Friocell. Für Temperaturmessungen wurden NTC (Negative Temperature Coefficient) Temperatursensoren an das jeweilige Basytec Gerät angeschlossen. Hier wurden Stromspannungskennlinien bei 25 °C aufgenommen. Das CTS Lab wurde, wegen seiner hohen Messgenauigkeit im Bereich kleiner Ströme, für alle Messungen mit Stromstärken ≤ 3 A (Maximalstrom des Geräts) verwendet, wohingegen das XCTS mit einem Maximalstrom von 25 A für Messungen mit hohen Strömen geeignet ist.

Die zyklische Alterung bei 25 °C und 45 °C wurde mit einem Basytec XCTS in zwei Klimakammern vom Typ MMM Friocell durchgeführt. Die Zelloberflächentemperaturen während des Betriebs wurden mit NTC Temperatursensoren über das XCTS mitgeloggt.

Die kalendarische Alterung fand in zwei Klimakammern vom Typ Memmert IP55 (25 °C und 35 °C), in einem Wärmeschrank vom Typ Memmert UN55 (60 °C) und einem Inkubator vom Typ VWR INCU-Line (45 °C) statt. Die Zellspannung und die Temperatur in der Klimakammer während der Alterung wurde mit einem Agilent 34970A Datenlogger und Typ-K Temperatursensoren erfasst.

Die Charakterisierung der Zellen der erwähnten zyklischen und kalendarischen Alterungsstudie wurde am Inhouse entwickelten BaZa16 Messstand durchgeführt [81]. Diese Messeinheit ermöglicht es, über die Kombination einer eigenentwickelten Schalteinheit mit einem Basytec CTS Lab und einem Zahner IM6, bis zu 16 Zellen gleichzeitig zu zyklisieren und die Impedanz jeweils einer Zelle aufzunehmen. Die Schalteinheit schaltet jede Zelle entweder

dem CTS (Zyklisierung) oder dem IM6 (Impedanzmessung) zu. Die Messeinheit verfügt über ein Warteschlangensystem, das die Impedanzmessungen mehrerer Zellen nacheinander abarbeitet. Die Charakterisierung fand in einer Klimakammer vom Typ Memmert IP110 bei 25 °C statt, die Zelltemperaturen wurden mit NTC Sensoren über das CTS Lab aufgezeichnet. Die zyklische Alterung bei 35 °C wurde aufgrund begrenzter Kapazität an einem zweiten Messstand durchgeführt, der mit einem Zahner IM6 und einem Zahner Zennium jeweils in Kombination mit einem Zahner Power Potentiostaten PP201 und einer Klimakammer vom Typ Vötsch VT4200 ausgestattet ist. Dieser Aufbau erlaubt sowohl die Zyklisierung der Zellen als auch deren Charakterisierung. Für die Erfassung der Zelltemperaturen wurden Typ-K Temperatursensoren mit einem Agilent 34970A Datenlogger verwendet.

Um reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse sicherzustellen und Abweichungen bei Impedanzmessungen im hochfrequenten Bereich durch unterschiedliche Systeme zur Zellkontaktierung zu vermeiden, wurden die Messungen mit einem Inhouse entwickelten Schlittensystem durchgeführt. Die Schlitten ermöglichen eine standardisierte 4-Punkt Messung mit vergoldeten Kontaktstiften, um die Zelle mit konstantem Druck zu kontaktieren. Bei allen Messungen wurde außerdem darauf geachtet, dass jede Zelle immer mit demselben Schlitten und am selben Messkanal charakterisiert wird, um eventuelle induktive Einflüsse durch unterschiedliche Verkabelung zu eliminieren.

5.4. Alterungsstudie

Die kalendarische und zyklische Alterungsstudie zur Parametrierung des Alterungsmodells wurde mit der Sony VTC5 Zelle durchgeführt. Für jedes Alterungsexperiment wurden zwei Zellen identisch gelagert bzw. zyklisiert, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen. Es wurden keine nennenswerten Abweichungen zwischen zwei identisch gealterten Zellen festgestellt. Würden die Alterungsbedingungen zu inhomogenem Alterungsverhalten führen oder die einzelnen Zellen sich aufgrund produktionsbedingter Streuung unterschiedlich verhalten, dann können sich die Ergebnisse bei zwei identisch gealterten Zellen unterscheiden. In diesem Fall kann ein Modell nur den statistisch zu erwartenden Wert vorhersagen.

Für die zyklische Alterungsstudie wurden die Zellen mit einer Entladestromrate von 4C bei variierender Temperatur sowie bei 25 °C mit variierender Entladestromrate betrieben. Eine Übersicht der zyklischen Alterungsprofile ist in Tabelle 5.2 gegeben. Die Zellen wurden stets mit einer Stromrate von 1C geladen. Die Optimierung von Ladeverfahren ist ein aktuelles Forschungsthema, von dem diese Arbeit klar abgegrenzt werden soll, indem immer derselbe Ladevorgang durchgeführt wird. Außerdem werden nur Umgebungstemperaturen ≥ 25 °C betrachtet, um den Themenbereich Plating, der eng mit dem Thema optimierte Ladeverfahren verknüpft ist, nicht zu berühren. Die Sony VTC5 Zelle kann laut Datenblatt bei Umgebungstemperaturen bis zu 60 °C und mit Entladeströmen bis zu 8C betrieben

werden. Bei der Parametrierung wurde bewusst nicht das gesamte Betriebsparameterfeld abgedeckt, um die Extrapolation über die parametrisierten Bedingungen hinaus testen zu können. Die angegebenen Bezeichnungen (z. B. B254C für einen Betrieb bei 25 °C mit der Stromrate 4C) werden im Folgenden für die Benennung der Profile verwendet.

	25 °C	35 °C	45 °C
2C	B252C		
4C	B254C	B354C	B454C
6C	B256C		

Tabelle 5.2: Benennung der zyklischen Alterungsexperimente bei verschiedenen Umgebungstemperaturen (Spalten) und verschiedenen Entladestromraten (Zeilen). Die Ladestromrate ist stets 1C.

Die Zellen wurden bis zur oberen Spannungsgrenze von 4,2 V geladen und bis zur unteren Spannungsgrenze von 2,5 V entladen. Zwischen dem Lade- und dem Entladevorgang wurde jeweils eine Pause von fünf Minuten eingehalten. Die Zyklisierung erfolgte ohne Unterlass, was zwar nicht unbedingt der Praxis in der Batterieanwendung entspricht, die Dauer der Studie jedoch reduziert. Dieses Vorgehen wird auch als Rafftest bezeichnet. Sowohl der Lade- als auch der Entladevorgang wurde als reine Konstantstromphase ohne Konstantspannungsphase ausgeführt (siehe Kapitel 2.2). Das Vorgehen führt dazu, dass beim Laden mit einer Stromrate von 1C kein Ladezustand von 100 % erreicht wird, sondern ein Ladezustand von 90-95 %. Bei Durchführung einer Konstantspannungsphase beim Laden würden sich die Zellen vergleichsweise lange im Bereich hoher Ladezustände befinden. Beide Vorgehensweisen (mit oder ohne Konstantspannungsphase beim Laden) verfälschen das Vorhaben, die Zellen gleichmäßig in einem SoC-Bereich von 0-100 % zu zyklisieren. Die exakten SoC-Bereiche während der zyklischen Alterung der Zellen sind in Anhang A.1 zu finden.

Während der Alterung wurde die C-Rate nicht an die Zellkapazität angepasst, die während der Degradation abnimmt, sondern es wurde die absolute Stromstärke konstant gehalten. Eine Reduktion der Zellkapazität bspw. von 2,6 Ah auf 2 Ah würde bei einer Stromrate von 4C eine Anpassung der Stromstärke von 10,4 A auf 8 A ergeben. Bei abnehmender aktiver Oberfläche durch den Verlust von Aktivmaterial und gleichbleibender Stromstärke wird die Zelle also im Verlauf der Alterung stärker belastet. Der Kapazitätsverlust wird jedoch nicht nur durch den Verlust von Aktivmaterial bestimmt, sondern auch durch den Verlust von aktivem Lithium. Eine korrekte Anpassung der Stromstärke würde eine manuelle Charakterisierung mit einem Gleichgewichtsspannungsmodell nach jeder Zwischencharakterisierung erfordern, um den Aktivmaterialverlust zu bestimmen.

In den ersten 200 Zyklen fand in Intervallen von 50 Zyklen eine Zwischencharakterisierung statt, danach bis zum 800sten Zyklus in Intervallen von 100 Zyklen, die Endcharakterisierung fand nach 1000 Zyklen statt. Die Ergebnisse der zyklischen Alterungsstudie werden in Kapitel 6 zum Großteil in Abhängigkeit vom Ladungsdurchsatz und nicht in Abhängigkeit von den durchlaufenen Zyklen dargestellt. Nur so können Ergebnisse von Alterungsexperimenten verglichen werden, die pro Zyklus einen unterschiedlich großen Ladungsdurchsatz

haben. Zellen, die bei höherer Temperatur betrieben werden, haben bspw. einen höheren Ladungsdurchsatz pro Zyklus als Zellen, die bei niedriger Temperatur betrieben werden, weil die untere bzw. obere Abbruchspannung später erreicht wird (siehe Abb. 2.7).

Während der Zyklierung der Zellen wurden die Oberflächentemperaturen aufgezeichnet. Da die Zellen nicht individuell auf eine definierte Temperatur gekühlt wurden, unterscheidet sich die Zelltemperatur aufgrund der Eigenerwärmung der Zelle bei Strombelastung von der Umgebungstemperatur. Die Kenntnis über die tatsächliche Zelltemperatur ist für die Modellierung nötig. In Kapitel 6 wird auf die Problematik der gleichzeitigen Änderung von zwei Betriebsparametern, nämlich Strom und Temperatur, genauer eingegangen.

Für die kalendarische Alterungsstudie wurden die Zellen bei den Temperaturen 25, 35, 45 und 60 °C bei einem Ladezustand von 50 % gelagert. Diese Bedingungen befinden sich innerhalb der im Datenblatt angegebenen Grenzen und wurden entsprechend der Temperaturen bei der zyklischen Alterung gewählt. Eine Übersicht der kalendarischen Alterungsprofile ist in Tabelle 5.3 gegeben. Die angegebenen Bezeichnungen (z. B. K25 für eine Lagerung bei 25 °C) werden im Folgenden für die Benennung der Profile verwendet.

25 °C	35 °C	45 °C	60 °C
K25	K35	K45	K60

Tabelle 5.3: Benennung der kalendarischen Alterungsexperimente bei verschiedenen Umgebungstemperaturen.

In den ersten 12 Wochen fand in Intervallen von 3 Wochen eine Zwischencharakterisierung statt, danach in Intervallen von 6 Wochen bis zur Endcharakterisierung nach 24 Wochen. Sowohl die Temperatur der Klimakammer als auch die Zellspannung während der Lagerung wurden aufgezeichnet, um konstante Alterungsbedingungen sicherzustellen. Die Selbstentladung der Zellen während der Lagerphase hat eine maximale Änderung des Ladezustands von 0,4 % verursacht.

Die Abhängigkeit der Degradation vom Ladezustand bei dem die Zellen gelagert bzw. vom SoC-Bereich in dem die Zellen zyklisiert werden wird in dieser Arbeit nicht behandelt.

Um das Modell zu validieren, wurden Zellen unter weiteren Bedingungen gealtert und die Ergebnisse mit der Prädiktion verglichen. Die Validierung findet in vier Stufen statt:

1. Extrapolation: Die Ergebnisse der Zwischencharakterisierungen der kalendarischen und zyklischen Alterungsprofile fließen nur bis zu einem bestimmten Punkt (Zeit bzw. Zyklen) in die Parametrierung des Modells mit ein. Bei der Extrapolation wird ein späterer Punkt des Alterungsprofils simuliert und mit dem tatsächlich gemessenen Wert verglichen.
2. Normalbedingungen und Kommutation: Für die Validierung wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Zellen innerhalb der für die kalendarische und zyklische Modellparametrierung verwendeten Betriebsgrenzen betrieben wurden. Außerdem wurden aufeinanderfolgende Alterungsphasen mit unterschiedlichen Betriebsbedingungen für die Degradation einer Zelle definiert. Die Phasen wurden dann bei einer zweiten Zelle

vertauscht, um die Wegabhängigkeit der Degradation zu prüfen. Im Profil B40304C wurde eine Zelle mit einer Entladestromrate von 4C zunächst 100 Zyklen bei 40 °C zyklisiert und danach 100 Zyklen bei 30 °C. Für das Profil B30404C wurden die beiden Alterungsphasen vertauscht. Das Profil B404CK40 umfasst eine zyklische Phase, in der die Zelle bei 40 °C mit einer Entladestromrate von 4C 200 Zyklen zyklisiert wird und eine kalendarische Phase, in der die Zelle 2 Wochen bei 40 °C gelagert wird. Im Profil K40B404C wurden die Alterungsphasen vertauscht.

3. Extrembedingungen: In dieser Stufe wurden Validierungsexperimente durchgeführt, bei denen die Zellen unter Bedingungen gealtert wurden, die sich außerhalb der für die Parametrierung verwendeten Grenzen befinden. Im Profil B504C wurde eine Zelle mit einer Entladestromrate von 4C 200 Zyklen bei 50 °C zyklisiert, im Profil B604C bei 60 °C.
4. Langzeitexperimente: Durch die vierte Validierungsstufe soll herausgefunden werden, ob ein auf zyklischen Rafftests basierendes Alterungsmodell die Alterung unter realitätsnahen Bedingungen vorhersagen kann. Im ersten Langzeitprofil LKONT wurde eine Zelle über einen Zeitraum von 27 Wochen fünf Tage die Woche einmal am Tag geladung und entladen. Die Entladephase wurde kontinuierlich mit einer Stromrate von 4C ausgeführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Zelle sich in den belastungsfreien Pausen bei einem Ladezustand von 50 % befindet, um den mittleren Ladezustand im Vergleich zu den kontinuierlich zyklisierten Zellen nicht zu verändern. Während der ersten neun Wochen war die Umgebungstemperatur 25 °C, dann wurde die Temperatur bis zur 18. Woche auf 35 °C gestellt und anschließend auf 40 °C. Beim zweiten Langzeitprofil LPULS wurde zusätzlich die Entladephase an das Stromprofil der Schraubanwendung eines Akkuschraubers angepasst, das von einem Hersteller von Power-Tools zur Verfügung gestellt wurde. Die Zelle wurde dafür entladen, indem einer Schraubphase von vier Sekunden Dauer eine Pause von ca. vier Minuten bis zur nächsten Schraubphase folgte. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis die Zelle leer war. Der exakte Verlauf des angewendeten Stromprofils ist in Abb. 5.1 zu sehen. Die Werte des ursprünglich bereitgestellten Profils wurden an die Stromfähigkeit des Messgeräts (Basytec XCTS) angepasst. Im Intervall von neun Wochen wurde eine Zwischencharakterisierung durchgeführt.

Für die Analyse der Übertragungsmöglichkeiten der entwickelten Modellansätze auf einen anderen Zelltyp wurde eine reduzierte Alterungsstudie mit den Experimenten K25, K45, B254C und B454C mit der Sony VTC4 Zelle durchgeführt.

5.5. Messtechnische Charakterisierung

Die in Kapitel 5.1 vorgestellten Zelltypen wurden einmalig einer elektrochemischen Charakterisierung im BoL-Zustand unterzogen, um das elektrische Verhalten zu analysieren und das elektrische Modell zu parametrieren. Dazu gehören auch ausgewählte Messungen an den Elektroden in Experimentalzellgehäusen, um das Zellverhalten besser zu verstehen.

Mit jeder einzelnen gealterten Zelle wurde eine Anfangscharakterisierung, eine Endcharakterisierung und mehrere Zwischencharakterisierungen durchgeführt, um das Degradationsverhalten zu untersuchen und das Alterungsmodell zu parametrieren. Alle Charakterisierungen bedienen sich der in diesem Kapitel definierten Messverfahren und der jeweilige genaue Ablauf wird am Ende des Kapitels zusammengefasst. Alle Messungen fanden, sofern nicht anders angegeben, bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C statt.

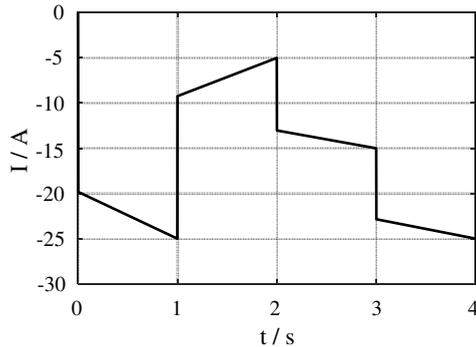


Abbildung 5.1: Angepasstes Stromprofil der Schraubanwendung eines Akkuschraubers.

5.5.1. Formierung und Nachformierung

Kommerzielle Zellen werden nach der Produktion beim Hersteller unter definierten Bedingungen formiert, um eine möglichst stabile SEI auszubilden. Da zu beobachten ist, dass sich die Impedanz und insbesondere der SEI Prozess während der ersten Zyklen trotzdem noch ändert, sollen alle Zellen vor Beginn der Charakterisierung in einen annähernd gleichen Startzustand gebracht werden. Zu diesem Zweck werden sie unter definierten Bedingungen nachformiert, wobei die Anzahl der Formierungszyklen für jeden Zelltyp bestimmt wird, indem alle fünf Zyklen die Impedanz der Zelle gemessen wird. Wenn sich die Impedanz zwischen fünf Zyklen nicht mehr ändert, wird davon ausgegangen, dass alle Formierprozesse abgeschlossen sind und die Zelle während der Charakterisierung stabil ist. Würde auf die Nachformierung verzichtet werden, könnte es beispielsweise sein, dass der Unterschied der Zellimpedanz, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wird, als Temperaturabhängigkeit interpretiert wird, dabei ist die Ursache ein nicht abgeschlossener Formierprozess. Abb. 5.2 zeigt die Impedanz einer Lithium-Ionen Zelle während der Formierung. Sie sinkt zu Beginn ab und ändert sich nach 15 Zyklen nur noch um weniger als 1 %, womit der Prozess als abgeschlossen gilt. In Tabelle 5.4 sind die Nachformierbedingungen angegeben, die für die vier untersuchten kommerziellen Zellen angewendet wurden.

Auch die Experimentalzellen, in denen die Zellelektroden untersucht werden, müssen formiert werden. So kann sich vor Beginn der eigentlichen Messung der Elektrolyt gleichmäßig in den Poren verteilen und sich eine stabile SEI auf der Graphit Arbeitselektrode und der Lithium Gegenelektrode bilden. In Tabelle 5.5 und 5.6 sind die verwendeten Formierbedingungen für Experimentalzellmessungen gegeben. Der Formierprozess unterscheidet sich je nachdem ob die Anode oder die Kathode der kommerziellen Zelle untersucht werden soll. Um die Ausbildung der SEI bei niedrigen Potentialen zu unterstützen, wurde bei der Anode eine CV Phase ausgeführt. Die höhere Zyklenzahl bei der Stromrate 0,5C soll das Aufrauen der Lithiumoberfläche der Gegenelektrode fördern. Durch die so entstehende größere aktive Oberfläche wird die Impedanz der Lithium Gegenelektrode verkleinert und elektrochemische Asymmetrien vermieden, die Ergebnisse von Impedanzmessungen verfälschen können [79, 80].

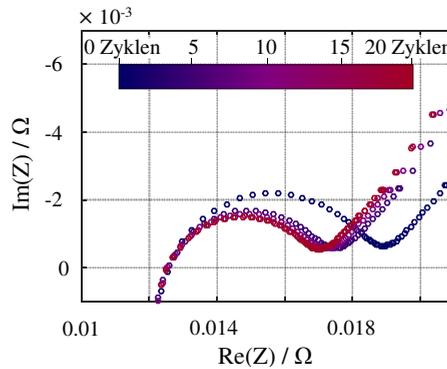


Abbildung 5.2: Entwicklung der Impedanz einer Lithium-Ionen Zelle während der Nachformierung.

Zelltyp	Anzahl Zyklen	Laden	Entladen
Kokam HL	25	CC: $I = 0,5C, U \geq U_{\max}$ CV: $U = U_{\max}, I \leq 0, 1C$ Pause: $t \geq 5 \text{ min}$	CC: $I = -1C, U \leq U_{\min}$ Pause: $t \geq 1 \text{ min}$
Kokam HE	50	CC: $I = 0,5C, U \geq U_{\max}$ CV: $U = U_{\max}, I \leq 0, 1C$ Pause: $t \geq 5 \text{ min}$	CC: $I = -1C, U \leq U_{\min}$ Pause: $t \geq 1 \text{ min}$
Sony VTC5	15	CC: $I = 1C, U \geq U_{\max}$ CV: $U = U_{\max}, I \leq 0, 1C$ Pause: $t \geq 5 \text{ min}$	CC: $I = -1C, U \leq U_{\min}$ Pause: $t \geq 1 \text{ min}$
Sony VTC4	15	CC: $I = 1C, U \geq U_{\max}$ CV: $U = U_{\max}, I \leq 0, 1C$ Pause: $t \geq 5 \text{ min}$	CC: $I = -1C, U \leq U_{\min}$ Pause: $t \geq 1 \text{ min}$

Tabelle 5.4: Nachformierbedingungen der vier untersuchten kommerziellen Zellen. U_{\min} und U_{\max} sind die in Tabelle 5.1 angegebenen Spannungsgrenzen.

Anzahl Zyklen	Laden	Entladen
1	CC: $I = 0,1C, U \geq 0,8 \text{ V}$ Pause: $t \geq 1 \text{ min}$	CC: $I = -0,1C, U \leq 0,05 \text{ V}$ Pause: $t \geq 5 \text{ min}$
2	CC: $I = 0,2C, U \geq 0,8 \text{ V}$ Pause: $t \geq 1 \text{ min}$	CC: $I = -0,2C, U \leq 0,05 \text{ V}$ CV: $U = 0,05 \text{ V}, I \leq 0,1C$ Pause: $t \geq 1 \text{ min}$
4	CC: $I = 0,5C, U \geq 0,8 \text{ V}$ Pause: $t \geq 1 \text{ min}$	CC: $I = -0,5C, U \leq 0,05 \text{ V}$ CV: $U = 0,05 \text{ V}, I \leq 0,1C$ Pause: $t \geq 5 \text{ min}$

Tabelle 5.5: Formierbedingungen für die Untersuchung der Graphitanode im Experimentalzellgehäuse.

Anzahl Zyklen	Laden	Entladen
1	CC: $I = 0,1C, U \geq 4,4 \text{ V}$ Pause: $t \geq 5 \text{ min}$	CC: $I = -0,1C, U \leq 3,0 \text{ V}$ Pause: $t \geq 1 \text{ min}$
2	CC: $I = 0,2C, U \geq 4,4 \text{ V}$ Pause: $t \geq 5 \text{ min}$	CC: $I = -0,2C, U \leq 3,0 \text{ V}$ Pause: $t \geq 1 \text{ min}$
4	CC: $I = 0,5C, U \geq 4,4 \text{ V}$ Pause: $t \geq 5 \text{ min}$	CC: $I = -0,5C, U \leq 3,0 \text{ V}$ Pause: $t \geq 1 \text{ min}$

Tabelle 5.6: Formierbedingungen für die Untersuchung der Kathode im Experimentalzellgehäuse.

5.5.2. Gleichgewichtsspannung

Für die Ermittlung der Gleichgewichtsspannung wurden ausschließlich quasistationäre Methoden verwendet.

Während der elektrochemischen Charakterisierung im BoL-Zustand wurde die Zelle ausgehend von einem Ladezustand von 100 % mit der Stromstärke 0,025C vollständig entladen und im Anschluss vollständig geladen. Bei jedem Ladezustand wurde der Mittelwert der aufgezeichneten Spannung beim Entladen und Laden gebildet. So wird nicht nur die Verfälschung durch die Überspannung klein gehalten (siehe Kapitel 2.3.1), sondern es werden auch Hystereseeffekte (Asymmetrien beim Laden und Entladen, [37]) ausgeglichen. Der genaue Messablauf inkl. vorbereitender Ladephase ist in Tabelle 5.7 beschrieben. Wurde die Gleichgewichtsspannung bei einer anderen Temperatur als 25 °C aufgenommen, folgte vor der Entladephase die Einstellung mit einer Temperatureinschwingzeit von 2,5 Stunden pro fünf Kelvin aber maximal fünf Stunden.

Laden	Entladen	Laden
CC: $I = 1C, U \geq U_{\max}$ CV: $U = U_{\max}, I \leq 0,025C$	CC: $I = -0,025C,$ $U \leq U_{\min}$	CC: $I = 0,025C,$ $U \geq U_{\max}$

Tabelle 5.7: Messablauf zur Bestimmung der Gleichgewichtsspannung bei der elektrochemischen Charakterisierung im BoL-Zustand. U_{\min} und U_{\max} sind die in Tabelle 5.1 angegebenen Spannungsgrenzen.

Für die Analyse der Veränderung der Form der Gleichgewichtsspannung während der Alterung wurden bei allen Charakterisierungen 0,1C Entladekennlinien aufgenommen. Durch den Verzicht auf eine 0,025C Entladekennlinie, die aufgrund der geringeren Stromrate zwar genauere Messergebnisse liefert, aber vier mal so viel Zeit in Anspruch nimmt, konnte die Dauer einer Charakterisierung auf 1,5 Tage reduziert werden. So wurde vermieden, dass die Charakterisierungsphase mehr Zeit in Anspruch nimmt als die zyklische Alterungsphase und ihr Beitrag zur Degradation gering gehalten. Der genaue Ablauf ist in Tabelle 5.8 gegeben.

Laden	Entladen
CC: $I = 1C, U \geq U_{\max}$	CC: $I = -0,1C, U \leq U_{\min}$
CV: $U = U_{\max}, I \leq 0,025C$	

Tabelle 5.8: Messablauf zur Bestimmung der Gleichgewichtsspannung im Verlauf der Alterung. U_{\min} und U_{\max} sind die in Tabelle 5.1 angegebenen Spannungsgrenzen.

Um das Gleichgewichtspotential der Elektroden in ECC-PAT-Core Gehäusen zu bestimmen, wurden jeweils zwei Entlade- und Ladekennlinien mit der Stromstärke 0,025C aufgenommen. Da Laborzellen eine geringere Stabilität aufweisen als kommerzielle Zellen (z. B. aufgrund von Verunreinigungen, die beim individuellen Aufbau in der Glovebox auftreten können), wird auf diese Weise geprüft, ob die Kennlinien reproduzierbar gemessen werden können oder ob die Elektrode innerhalb kurzer Zeit stark an Kapazität verliert, bzw. Änderungen im charakteristischen Potential aufweist. Nur bei reproduzierbarer Messung wurden die Ergebnisse weiter verwendet. In diesem Fall wurden, wie bei der kommerziellen Zelle auch, die Werte der Entlade- und Ladekennlinie bei jedem Ladezustand gemittelt. Der Ablauf ist in Tabelle 5.9 beschrieben.

Anzahl Zyklen	Laden	Entladen
2	CC: $I = 0,025C, U \geq U_{\max}$	CC: $I = -0,025C, U \leq U_{\min}$

Tabelle 5.9: Messablauf zur Bestimmung der Gleichgewichtspotentiale der Elektroden. $U_{\max} = 4,4\text{ V}$ und $U_{\min} = 3,0\text{ V}$ bei der Messung des Gleichgewichtspotentials der Kathode, $U_{\max} = 0,8\text{ V}$ und $U_{\min} = 0,05\text{ V}$ bei der Messung des Gleichgewichtspotentials der Graphitanode.

5.5.3. Kapazitätsbestimmung

Die Quantifizierung der Zellkapazität ist nötig, um den Kapazitätsverlust der Zellen während der zyklischen und kalendarischen Alterung verfolgen zu können. Die Kapazität wurde per Coulomb Counting mit der Stromrate 0,1C bestimmt. Durch den kleinen Strom wird eine Verfälschung des tatsächlichen Kapazitätsverlusts durch einen Innenwiderstandsanstieg und ein damit einhergehendes früheres Erreichen der unteren Abbruchspannung vermieden (siehe Kapitel 2.3.2). Der Messablauf entspricht der Bestimmung der Gleichgewichtsspannung und kann Tabelle 5.8 entnommen werden.

5.5.4. Stromspannungsverhalten

Für die Validierung des elektrischen Modells müssen Stromspannungskennlinien aufgenommen werden, um die simulierte mit der gemessenen Arbeitsspannung vergleichen zu können. Hierfür wurden kontinuierliche Entladekennlinien mit Stromraten von 0,1C bis 8C und kontinuierliche Ladekennlinien mit Stromraten von 0,1C bis 1,5C gemessen. Eine Ausnahme ist die Kokam Hochenergiezelle, die laut Hersteller nur mit maximal 2C entladen und mit maximal 1C geladen werden darf. Die Kennlinien wurden außerdem bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, um auch die korrekte Implementierung der Temperaturabhängigkeit im Modell zu validieren. Der genaue Ablauf solcher Kennlinienmessungen, inkl. vorbereitender Lade- bzw. Entladephase, ist in Tabelle 5.10 und 5.11 dargestellt. Wurde die Kennlinie bei einer anderen Temperatur als 25 °C aufgenommen, folgte vor der Entlade- bzw. Ladephase die Einstellung mit einer Temperatureinschwingzeit von 2,5 Stunden pro fünf Kelvin aber maximal fünf Stunden.

Laden	Entladen
CC: $I = 1C, U \geq U_{\max}$	CC: $I = -[0, 1 \text{ bis } 8]C, U \leq U_{\min}$
CV: $U = U_{\max}, I \leq 0,025C$	

Tabelle 5.10: Messablauf zur Bestimmung von Entladekennlinien. U_{\min} und U_{\max} sind die in Tabelle 5.1 angegebenen Spannungsgrenzen.

Laden	Entladen
CC: $I = -1C, U \leq U_{\min}$	CC: $I = [0, 1 \text{ bis } 1,5]C, U \geq U_{\max}$
Pause: $t \geq 15 \text{ min}$	
CC: $I = -0,025C, U \leq U_{\min}$	

Tabelle 5.11: Messablauf zur Bestimmung von Ladekennlinien. U_{\min} und U_{\max} sind die in Tabelle 5.1 angegebenen Spannungsgrenzen.

Zusätzlich zu kontinuierlichen Kennlinien wurden komplexere Stromprofile gemessen, um auch das dynamische Stromspannungsverhalten simulieren und validieren zu können. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Profile aufgenommen, bei denen sich Belastungs- und Pausephasen, Lade- und Entladephasen sowie Phasen mit unterschiedlichen Stromstärken abwechseln.

5.5.5. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Für die Messung einer Zellimpedanz sind folgende Messparameter festzulegen:

- Die Anregungsart kann potentiostatisch oder galvanostatisch gewählt werden.

- Die Anregungsamplitude muss groß genug sein, um ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erreichen und klein genug, um die Linearität und Stationarität des Systems zu gewährleisten.
- Der Frequenzbereich sollte alle relevanten Prozesse abdecken, aber nicht mehr, da sonst die Messdauer unnötig verlängert wird.
- Die Anzahl an Messpunkten pro Dekade gibt an, wie fein die Impedanz in einem bestimmten Frequenzbereich abgetastet wird.
- Die Anzahl an Integrationszyklen pro Frequenz bestimmt die Messdatenqualität.
- Wartezyklen vor den eigentlichen Integrationszyklen sind nötig, damit sich das System in einem eingeschwungenen Zustand befindet.

Die Messung der Impedanzen für die ausführliche elektrochemische Charakterisierung im BoL-Zustand wurde mit den Solartron Geräten 1470E/1455 durchgeführt. In Tabelle 5.12 sind die Parameter für die Impedanzmessungen der kommerziellen Zellen angegeben.

Anregungsart	Frequenzbereich	Anregungsamplitude	Messpunkte pro Dekade	Integrationszyklen	Wartezyklen
Galvanostatisch	10 kHz - 10 Hz	0,1C	24	100	15
Galvanostatisch	10 Hz - 100 mHz	0,1C	12	15	4
Galvanostatisch	100 mHz - 5 mHz	0,05C	6	4	1

Tabelle 5.12: Parameter für die Impedanzmessung kommerzieller Zellen mit dem Solartron 1470E/1455.

Die Messung der Impedanzen während der Alterung fand zum Großteil an der BaZa16 Einheit statt. Die Ansteuerung des Zahner IM6 für die Impedanzmessung erfolgt über ein Remotescript, das nicht die Einstellung aller oben aufgeführten Parameter erlaubt. Die Anregungsamplitude kann nicht frei ausgewählt werden, es sind nur bestimmte Werte zur Auswahl verfügbar. Der Frequenzbereich ist fest aufgeteilt in zwei Bereiche, die bei 66 Hz getrennt werden, und durch den Nutzer ist lediglich die maximale und minimale Frequenz einstellbar. Wartezyklen können nicht festgelegt werden, denn die Zahner Software ermittelt intern die optimale Wartezeit für ein eingeschwungenes System vor den Integrationszyklen. Die Parameter für Impedanzmessungen an der BaZa16 Einheit sind in Tabelle 5.13 aufgeführt. Aus Zeitgründen wurde die Minimalfrequenz auf 100 mHz festgelegt. Niedrigere Frequenzen enthalten nur noch Informationen über diffusive Prozesse, die in dieser Arbeit mit einem anderen Messverfahren analysiert werden.

Aus Gründen der Messkapazität wurden zwei Zellen an einem weiteren Messstand gealtert, an dem Impedanzen mithilfe von Zahnergeräten und einer direkten Ansteuerung dieser Geräte durchgeführt werden. Hier sind im Vergleich zur BaZa16 Einheit die Anregungsamplitude

und die Frequenzbereiche frei wählbar. Die genauen Messparameter sind in Tabelle 5.14 zu finden.

Anregungsart	Frequenzbereich	Anregungsamplitude	Messpunkte pro Dekade	Integrationszyklen
Galvanostatisch	10 kHz - 66 Hz	200 mA	24	100
Galvanostatisch	66 Hz - 100 mHz	200 mA	12	15

Tabelle 5.13: Parameter für die Impedanzmessung kommerzieller Zellen mit der BaZa16 Einheit. Die Anregungsamplitude kann nur auf vorgegebene Werte festgelegt werden. 200 mA entspricht ca. 0,1C der Sony VTC4 Zelle und ca. 0,08C der Sony VTC5 Zelle.

Anregungsart	Frequenzbereich	Anregungsamplitude	Messpunkte pro Dekade	Integrationszyklen
Galvanostatisch	10 kHz - 10 Hz	0,1C	24	100
Galvanostatisch	10 Hz - 100 mHz	0,1C	12	15

Tabelle 5.14: Parameter für die Impedanzmessung kommerzieller Zellen mit Zahner Zennium/IM6.

Um die Impedanzen der Elektroden in den IAM-WET Zellgehäusen zu messen, wurde eine potentiostatische Anregungsart gewählt. So kann das Potential der Elektrode während der Messung konstant gehalten und eine Selbstentladung der Zelle verhindert werden. Die geringe Stabilität von Experimentalzellen kann zu einer nicht zu vernachlässigenden Selbstentladerate führen, durch die sich der Ladezustand während der Messung ändert. Dadurch wäre die Stationarität des Systems verletzt. Impedanzmessungen der Elektroden wurden immer mit den Solartron Geräten 1470E/1455 durchgeführt, die genauen Messparameter sind in Tabelle 5.15 zu finden. Bei Experimentalzellen ist das Verhältnis von Innenwiderstand zu Induktivität aufgrund ihrer kleinen Elektrodenfläche vergleichsweise groß. Der hochfrequente Bereich, in dem die Kontaktprozesse angesiedelt sind, wird deswegen nicht von der Induktivität überlagert und liefert relevante Informationen zu kapazitiven Prozessen. Um diese Informationen nicht zu verlieren, wurde die Maximalfrequenz auf 1 MHz gesetzt.

Bei allen Impedanzmessungen stellt sich die Frage, wie der gewünschte Ladezustand eingestellt werden soll. Die Einstellung kann entweder über die Entnahme einer bestimmten Ladungsmenge ausgehend von einem Ladezustand von 100 % erfolgen oder über die Gleichgewichtsspannung U_{SoC} , die dem gewünschten Ladezustand zuzuordnen ist. Theoretisch sollten beide Vorgehensweisen zum selben Ergebnis führen. Allerdings entsteht bei der Alterung der Zellen die Problematik, dass sich die Lage der Elektrodenpotentiale zueinander verändert (siehe Kapitel 2.1.4) und so zwar der Zellladezustand identisch ist, die Elektrodenpotentiale aber nicht mehr vergleichbar sind. Dieses Problem besteht bei beiden Methoden

zur Einstellung des Ladezustands. Eine modellbasierte Analyse hat ergeben, dass die Fehler bei der Einstellung des Ladezustands über die Gleichgewichtsspannung U_{SoC} geringer sind. Hierfür wurden mit dem in Kapitel 5.6.1 vorgestellten Gleichgewichtsspannungsmodell verschiedene Alterungsszenarien simuliert. Anschließend wurden die Elektrodenpotentiale im BoL- und im gealterten Zustand bei einem definierten Ladezustand verglichen, wobei der Ladezustand einmal basierend auf der entnommenen Ladungsmenge und einmal basierend auf der Gleichgewichtsspannung U_{SoC} gewählt wurde.

Der genaue Messablauf zur Einstellung des Ladezustands inkl. vorbereitender Ladephase wird in Tabelle 5.16 gezeigt. Das Abklingenlassen des Stroms auf den Wert 0,001C in der CV Phase stellt sicher, dass alle Prozesse, die während der vorherigen Strombelastung aufgeklungen sind, zu Beginn der Messung wieder abgeklungen sind und die Zelle sich in einem stationären Zustand befindet. Wurde die Impedanz bei einer anderen Temperatur als 25 °C aufgenommen, folgte vor der Messung die Einstellung mit einer Temperatureinschwingzeit von 2,5 Stunden pro fünf Kelvin aber maximal fünf Stunden.

Anregungsart	Frequenzbereich	Anregungsamplitude	Messpunkte pro Dekade	Integrationszyklen	Wartezyklen
Potentiostatisch	1 MHz - 10 Hz	10 mV	24	600	200
Potentiostatisch	10 Hz - 100 mHz	10 mV	12	50	20
Potentiostatisch	100 mHz - 5 mHz	10 mV	6	5	2

Tabelle 5.15: Parameter für die Impedanzmessung in Experimentalzellgehäusen mit dem Solartron 1470E/1455.

Laden	SoC einstellen
CC: $I = 1C, U \geq U_{\text{max}}$	CC: $I = -1C, U \leq U_{\text{SoC}}$
CV: $U = U_{\text{max}}, I \leq 0, 1C$	CV: $U = U_{\text{SoC}}, I \geq -0,001C$ oder $t \geq 10 \text{ h}$

Tabelle 5.16: Ablauf bei der Einstellung des Ladezustands vor einer Impedanzmessung. U_{min} und U_{max} sind in Tabelle 5.1 angegebenen Spannungsgrenzen.

5.5.6. Zeitbereichsmessverfahren

Für die Messung von langsamen Diffusionsprozessen wurden die Zellen mit einer Stromstärke von 1C für drei Minuten belastet, anschließend wurde der Spannungsverlauf während der Relaxationsphase von drei Stunden aufgenommen.

Das Einstellen des Ladezustands kann aus folgendem Grund nicht analog zur Impedanzmessung über die Gleichgewichtsspannung U_{SoC} erfolgen: Im BoL-Zustand werden während der Strombelastungsphase 5 % der Zellkapazität entnommen. Verliert die Zelle während der Alterung an Kapazität, entspricht die Entladung mit derselben Stromstärke über drei Minuten

nicht mehr 5 % der tatsächlichen Zellkapazität, sondern mehr. Möchte man also die Relaxationsphase bei einem Ladezustand von bspw. 50 % analysieren, muss die Strombelastung im BoL-Zustand bei 55 % starten, während sie im gealterten Zustand bei einem höheren Ladezustand starten muss. Die dynamische Ermittlung der einzustellenden Gleichgewichtsspannung U_{SoC} in Abhängigkeit von Restkapazität und charakteristischer Zellgleichgewichtsspannung ist in der Messgerätesoftware nicht automatisiert umsetzbar.

Deswegen wurde der Ladezustand für den Start der Strombelastung alternativ mittels Coulomb Counting eingestellt. Die zu entnehmende Lademenge Q_{SoC} in Abhängigkeit von der Restkapazität kann von der Software automatisch berechnet werden. Eine zweite Möglichkeit ist, die Parameter der Strombelastungsphase so anzupassen, dass sich immer eine Änderung des Ladezustands von 5 % der tatsächlichen Zellkapazität ergibt. Auf diese Art können die Messungen jedoch nicht miteinander verglichen werden, da sich entweder die Dauer der Belastungsphase oder die Stromstärke ändert.

Der genaue Messablauf zur Einstellung des Ladezustands inkl. vorbereitender Ladephase sowie der eigentlichen Zeitbereichsmessung wird in Tabelle 5.17 gezeigt. Die dreistündige Pausephase vor der Zeitbereichsmessung stellt sicher, dass alle Prozesse, die während der Einstellung des Ladezustands aufgeklungen sind, zu Beginn der Messung wieder abgeklungen sind. Wurde die Messung bei einer anderen Temperatur als 25 °C aufgenommen, folgte die Einstellung vor der dreistündigen Pause, die dann gleichzeitig die Temperatureinschwingzeit darstellt. Bei Zeitbereichsmessungen dieser Art ist es wichtig, die Zelloberflächentemperatur aufzuzeichnen. Erhöht sich die Temperatur während der dreiminütigen Strombelastung aufgrund der Zelleigenerwärmung zu stark, ist das Kriterium der Stationarität verletzt. Diese Gefahr besteht insbesondere bei niedrigen Umgebungstemperaturen. War die Erwärmung der Zelle größer als 0,5 K, wurde die Messung nicht mehr ausgewertet.

Laden	SoC einstellen	Zeitbereichsmessung
CC: $I = 1C, U \geq U_{\max}$	CC: $I = -1C, Q \geq Q_{SoC}$	Pause: $t \geq 3 \text{ h}$
CV: $U = U_{\max}, I \leq 0,025C$		CC: $I = -1C, t \geq 3 \text{ min}$
		Pause: $t \geq 3 \text{ h}$

Tabelle 5.17: Ablauf einer Zeitbereichsmessung inkl. Einstellung des Ladezustands. U_{\min} und U_{\max} sind die in Tabelle 5.1 angegebenen Spannungsgrenzen.

5.5.7. Ablauf einzelner Charakterisierungen

Für die elektrochemische Charakterisierung eines Zelltyps im BoL-Zustand wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Formierung
- Messung der Gleichgewichtsspannung bei 25 °C, lediglich die Gleichgewichtsspannung der Kokam Hochleistungszelle wurde zusätzlich bei den Temperaturen 0, 10, 20 und 30 °C gemessen

- Impedanzmessungen bei den Ladezuständen 100 %, 95 %, 90 - 20 % in 10 % Schritten, 15 %, 10 %, 5 %, 0 % und einer Temperatur von 25 °C
- Zeitbereichsmessungen bei den Ladezuständen 100 - 0 % in 5 % Schritten und einer Temperatur von 25 °C
- Impedanz- und Zeitbereichsmessungen bei den Temperaturen -10 - 45 °C in 5 °C Schritten und einem Ladezustand von 50 %
- Aufzeichnung von Stromspannungskennlinien zur Validierung des elektrischen Modells
- Elektrodencharakterisierung: Messung des Gleichgewichtspotentials
- Elektrodencharakterisierung: Impedanzmessungen bei den Ladezuständen: 100 - 0 % in 20 % Schritten und einer Temperatur von 25 °C

Für die BoL Charakterisierung vor der Alterung und die EoL Charakterisierung am Ende der Alterung einer Zelle wurden folgende Schritte durchgeführt, alle Messungen fanden bei 25 °C statt:

- Formierung (nur bei BoL Charakterisierung)
- Messung der Gleichgewichtsspannung bzw. der Kapazität mit 0,1C Entladung
- Aufzeichnung einer Entladekennlinie mit einer Stromrate von 1C (Stromspannungskennlinie zur Validierung des Gesamtmodells)
- Impedanzmessungen bei den Ladezuständen 90 % und 40 %
- Zeitbereichsmessungen bei den Ladezuständen 90 % und 40 %

Für die Zwischencharakterisierung während der Alterung einer Zelle wurden folgende Schritte durchgeführt, alle Messungen fanden bei 25 °C statt:

- Messung der Gleichgewichtsspannung bzw. der Kapazität mit 0,1C Entladung
- Aufzeichnung einer Entladekennlinie mit einer Stromrate von 1C (Stromspannungskennlinie zur Validierung des Gesamtmodells)
- Impedanzmessungen beim Ladezustand 40 %
- Zeitbereichsmessungen beim Ladezustand 40 %

5.6. Quantifizierung der Zelleigenschaften

5.6.1. Quantifizierung der Kapazitätsverlustanteile mit einem Gleichgewichtsspannungsmodell

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, entspricht die Zellspannung im belastungsfreien Fall der Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode. Darauf aufbauend wurde in [12, 24]

ein Modell entwickelt, das die Gleichgewichtsspannung einer Zelle auf Basis folgender Gleichung simuliert:

$$U_{\text{OCV,zelle}} = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} \quad (5.1)$$

Das Modell skaliert die Elektrodenpotentiale und richtet sie so gegeneinander aus, dass ihre Differenz die Gleichgewichtsspannung der Zelle korrekt beschreibt. In Abb. 5.3 ist die Simulation der Gleichgewichtsspannung einer Lithium-Ionen Zelle gezeigt. Da Gleichung 5.1 nur im belastungsfreien Fall gilt, müssen alle Spannungskennlinien im Model mit geringen Stromraten aufgenommen werden, um annähernd Gleichgewichtsbedingungen sicherzustellen.

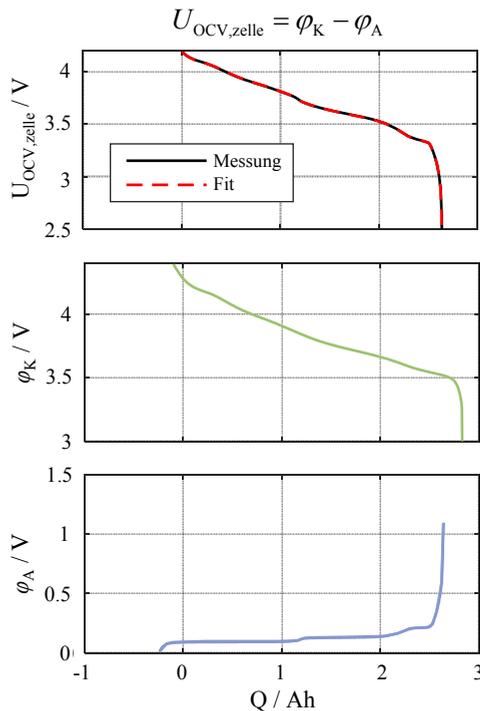


Abbildung 5.3: Simulation der Gleichgewichtsspannung $U_{\text{OCV,zelle}}$ einer Lithium-Ionen Zelle mit dem Gleichgewichtsspannungsmodell.

Das Modell wird in dieser Arbeit verwendet, um die einzelnen Kapazitätsverlustanteile zu quantifizieren und die Ursache des Kapazitätsverlusts während der Alterung zu identifizieren. Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, ändert sich durch die Zelldegradation die Lage der Elektrodenpotentiale zueinander. Sie müssen also mit dem Modell im Vergleich zum BoL-Zustand verschoben und skaliert werden, um die Gleichgewichtsspannung der gealterten Zelle simulieren zu können. Anhand von Abb. 2.10 wird erklärt, wie aus den verschobenen und skalierten Elektrodenpotentialen der Verlust von aktivem Lithium *ALL* und der Verlust von

Elektrodenaktivmaterial $AML_{A/K}$ berechnet wird. Im BoL-Zustand ist die Anode delithiiert, wenn die Ladungsmenge $Q_{A,1}$ aus der Zelle entnommen wurde (Abb. 2.10 Mitte). Durch Lithiumverlust kann die Kathode nicht mehr vollständig lithiiert sein, wenn die Anode delithiiert ist und das Anodenpotential verschiebt sich in dieser Darstellung im Vergleich zur Kathode nach links. Die Anode ist nun delithiiert, wenn die Ladungsmenge $Q_{A,2}$ aus der Zelle entnommen wurde. Der Verlust von aktivem Lithium ergibt sich aus der Differenz:

$$ALL = Q_{A,1} - Q_{A,2} \quad (5.2)$$

Weiterhin erstreckt sich im BoL-Zustand das Kathodenpotential über den Ladungsmengenbereich $Q_{K,1}$ (Abb. 2.10 rechts). Durch Aktivmaterialverlust kann die Kathode nicht mehr so viel Ladung aufnehmen und der Potentialverlauf erstreckt sich nur noch über den Bereich $Q_{K,2}$. So ergibt sich der Verlust von Aktivmaterial zu:

$$AML_K = Q_{K,1} - Q_{K,2} \quad (5.3)$$

Die Quantifizierung des Verlusts von Anodenaktivmaterial erfolgt analog.

Für den Kapazitätsverlust der Zelle ist nicht die Summe der individuellen Verluste ALL , AML_A und AML_K relevant, sondern der dominante Verlust. Ist bspw. die verbleibende Lithiummenge ausreichend, um 50 % der Elektrode zu füllen, verursacht ein Verlust von bis zu 50 % des Elektrodenmaterials keinen weiteren Kapazitätsverlust der Zelle.

5.6.2. Quantifizierung der hochfrequenten Verlustanteile durch Ersatzschaltbildmodellierung

In dem in Abb. 5.4 verwendeten Ersatzschaltbildmodell verkörpern drei RQ Elemente die Beiträge der Ladungstransferprozesse $Pr_{CT,A/K}$ und des SEI Prozesses $Pr_{SEI,A}$. Ein serieller Widerstand fasst den ohmschen Widerstand R_0 und die Kontaktprozesse $Pr_{Co,A/K}$ zusammen, die bei kommerziellen Zellen in den meisten Fällen nicht von den ohmschen Verlusten zu trennen sind (siehe Kapitel 2.3.4). Niederfrequente Elektrolyt- und Festkörperdiffusionsprozesse werden mit Zeitbereichsverfahren analysiert und sind an dieser Stelle nicht von Interesse. Um trotzdem eine gute Fitqualität im gesamten gemessenen Frequenzbereich ≥ 5 mHz zu erzielen, werden die Diffusionsprozesse $Pr_{Diff,A/K/E}$ und die differentielle Kapazität mit einem FLW Element und einer seriellen Kapazität modelliert. Eine Spule stellt die Kabel- und Zellinduktivität dar. Ähnliche Ersatzschaltbildmodelle für die elektrochemische Charakterisierung von Lithium-Ionen Zellen wurden in [13] hergeleitet.

In Abb. 5.4 unten ist das Impedanzspektrum einer Lithium-Ionen Zelle zu sehen, das mit dem vorgestellten Ersatzschaltbildmodell simuliert wird. Die physikalische Zuordnung der Ersatzschaltbildelemente wird durch die schematische Darstellung der Zelle und der Verlustprozesse verdeutlicht. Für die Analyse der hochfrequenten Prozesse werden nur der serielle Widerstand und die RQ Elemente ausgewertet. Ein complex-nonlinear-least-squares Fit der

Impedanz mit dem vorgestellten Ersatzschaltbildmodell liefert den ohmschen Widerstand sowie die Widerstände und Zeitkonstanten der Ladungstransferprozesse und des SEI Prozesses. Obwohl das vorgestellte Modell weniger komplex ist als ein Kettenleitermodell [31], ist die Fitqualität für alle untersuchten Zellen in allen Alterungszuständen ausreichend gut, um die Prozesse zu quantifizieren. Die vergleichsweise geringe Komplexität macht eine einfache Transformation in den Zeitbereich möglich, was eine Voraussetzung für das entwickelte Modell ist.

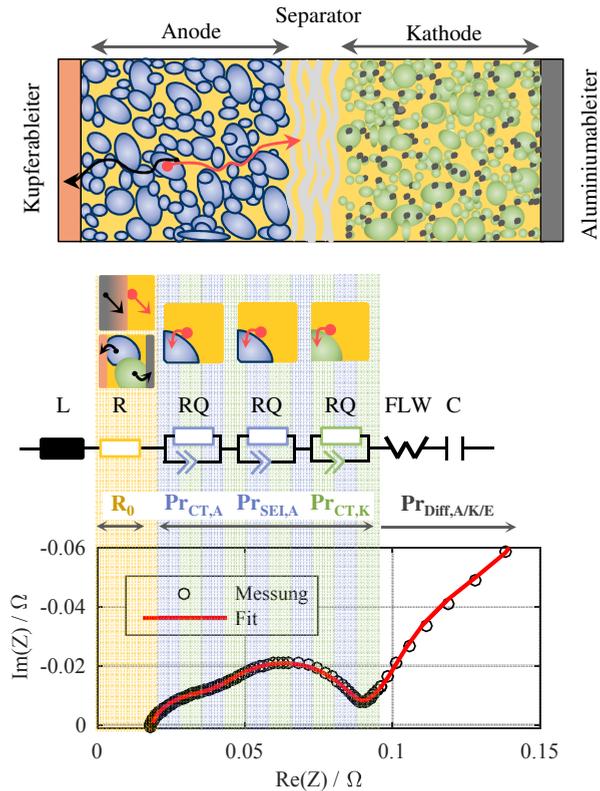


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen Zelle und die Zuordnung der physikalischen Verlustprozesse zu den Ersatzschaltbildelementen (oben). Simulation der Zellimpedanz mit dem gezeigten Ersatzschaltbildmodell und Vergleich mit dem Messergebnis (unten).

5.6.3. Quantifizierung der niederfrequenten Verlustanteile durch e-Funktionen Fit

Die Quantifizierung niederfrequenter Verlustbeiträge, die mit Zeitbereichsmethoden gemessen werden, erfolgt in Anlehnung an [36, 37] über die Beschreibung mit e-Funktionen. Eine e-Funktion, wie in [36, 37] verwendet, kann den Aufbau des gemessenen Diffusions-

überpotentials jedoch nicht korrekt wiedergeben (siehe Abb. 5.6 links). Unter der Annahme, dass ein Diffusionsprozess vereinfacht mit einer e-Funktion beschrieben werden kann und dass sich das gemessene Diffusionsüberpotential aus den Festkörperdiffusionsprozessen in den beiden Elektroden ($Pr_{\text{Diff,A/K}}$) und dem Elektrolytdiffusionsprozess der Lithium Ionen ($Pr_{\text{Diff,E}}$) zusammensetzt (siehe Abb. 5.5), sollte eine Beschreibung mit drei e-Funktionen korrekte Ergebnisse liefern.

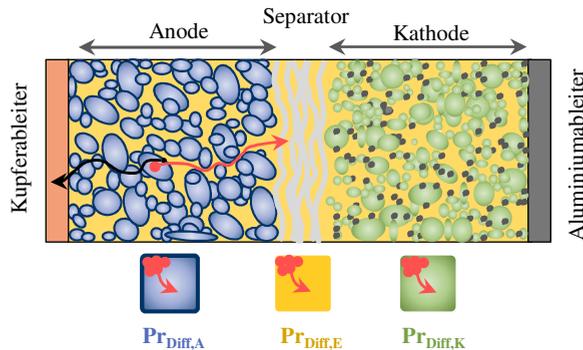


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen Zelle und der verschiedenen Diffusionsprozesse.

In Abb. 5.6 Mitte bzw. rechts ist der Fit mit zwei bzw. drei e-Funktionen gezeigt. Die absoluten Fehler verringern sich bei der Erweiterung von einer auf zwei e-Funktionen deutlich, bei der Erweiterung von zwei auf drei e-Funktionen dagegen nur noch leicht. Generell wird das Hinzunehmen von weiteren e-Funktionen immer zu einer Verbesserung oder zu unveränderten Fehlern führen, da mehr freie Parameter für den Fit zur Verfügung stehen. Die Interpretierbarkeit der Parameter muss dabei aber geprüft werden. Bei einem Fit mit drei e-Funktionen sind die Zeitkonstanten der zweiten und dritten e-Funktion in der gleichen Größenordnung und wechseln sich in ihrer Größe unsystematisch ab (siehe Abb. 5.7a). Dieser Effekt kann ein Hinweis darauf sein, dass zwei der drei Diffusionsprozesse mit sehr ähnlichen Zeitkonstanten ablaufen und deswegen nicht voneinander getrennt werden können, sofern sie in einem gemeinsamen System gemessen werden. Die Parameter der zweiten und dritten e-Funktion können keinem der Prozesse eindeutig zugeordnet werden und stellen die Summe beider Prozesse dar. Bei der Verwendung von zwei e-Funktionen sind die Parameter hingegen eindeutig getrennt (siehe Abb. 5.7b), die Ergebnisse werden in Kapitel 6 interpretiert.

Um mehr über die einzelnen Diffusionsprozesse herauszufinden und sie getrennt voneinander quantifizieren zu können, wurden im Rahmen einer Masterarbeit Zeitbereichsmessungen an einzelnen Elektroden durchgeführt [78]. In Kapitel 6 wird auf die darin gewonnenen Erkenntnisse eingegangen.

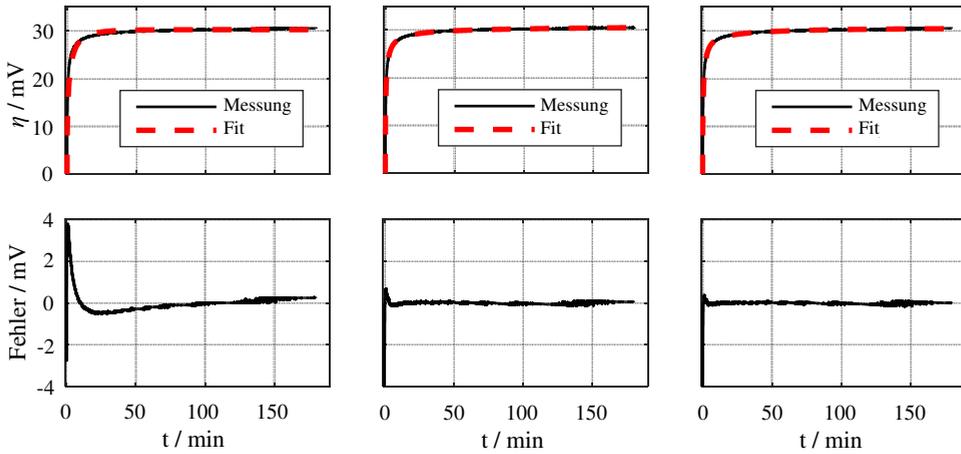


Abbildung 5.6: Fit des Verlaufs des Diffusionsüberpotentials mit Gleichung 2.30 (links), der Erweiterung von Gleichung 2.30 um eine (Mitte) bzw. zwei (rechts) weitere e-Funktionen. Unten ist jeweils die absolute Abweichung zwischen Messung und Simulation gegeben.

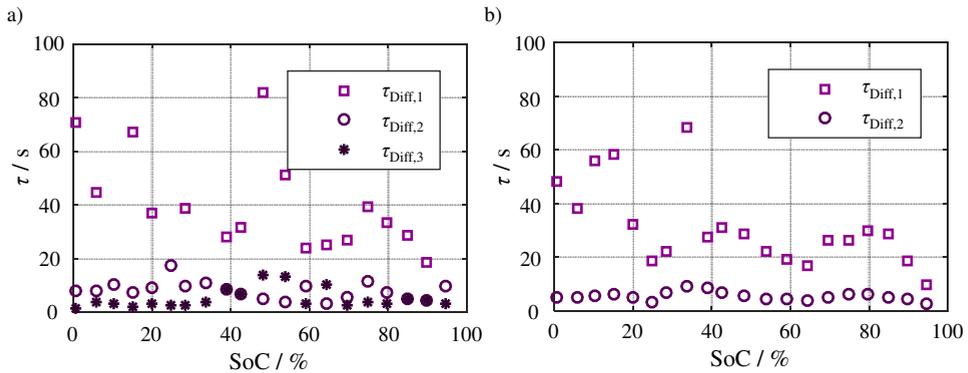


Abbildung 5.7: Zeitkonstanten bei einem Fit des Diffusionsüberpotentials mit a) drei e-Funktionen und b) zwei e-Funktionen bei variierendem Ladezustand.

Zusammenfassend wird, um das Diffusionsüberpotential einer Zelle korrekt beschreiben zu können, folgende Gleichung angewendet, in der Gleichung 2.30 um eine e-Funktion erweitert wird:

$$\eta_{\text{Diff}} = R_{\text{Diff},1} \cdot I \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-c \cdot \sqrt{t}}{\tau_{\text{Diff},1}}\right) \right] + R_{\text{Diff},2} \cdot I \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-c \cdot \sqrt{t}}{\tau_{\text{Diff},2}}\right) \right] \quad (5.4)$$

Die Überpotentialanteile $\eta_{\text{Diff},1/2} = R_{\text{Diff},1/2} \cdot I$ bauen sich mit ihrer jeweiligen Zeitkonstante $\tau_{\text{Diff},1/2}$ in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit t auf. Es gilt $c = 1 \text{ s}^{0,5}$.

6. Ergebnisse

6.1. Charakterisierung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Ergebnissen der elektrochemischen Grundcharakterisierung sowie der Analyse des Degradationsverhaltens. Die Erkenntnisse aus diesen Ergebnissen bilden die Basis für die Modellbildung in Kapitel 6.2, besitzen alleinstehend jedoch nur teilweise einen Neuheitswert. Ähnliche Untersuchungen wurden in umfassenderer Form schon in [82] durchgeführt. In [82] wurde die Charakterisierung tiefer gehend durchgeführt und auch auf Details und Aspekte wie bspw. Mikrostrukturparameter eingegangen, die für die Modellierungsziele dieser Arbeit nicht relevant sind. Die Ergebnisse dieses Kapitels werden deswegen im Hinblick auf die Anforderungen an die Modellbildung interpretiert. Der Fokus liegt auf der Darstellung der Abhängigkeiten, die in einem Modell berücksichtigt werden müssen, und der sich daraus ergebenden Herausforderungen. Die entsprechenden Textpassagen sind durch kursive Schreibweise kenntlich gemacht.

6.1.1. Elektrochemisches Verhalten

Das elektrochemische Verhalten einer Zelle wird in diesem Kapitel am Beispiel der Kokam Hochleistungszelle beschrieben. Die Ergebnisse wurden teilweise in [83] veröffentlicht.

Gleichgewichtsspannung

In Abb. 6.1a sind eine 0,025C Entlade- und Ladekennlinie und die Gleichgewichtsspannung U_{OCV} zu sehen, die durch das Mittel der Entlade- und Ladespannung bei jedem Ladezustand entsteht. Eine reine Entladekennlinie mit einer Stromrate von 0,025C stellt den charakteristischen Verlauf der Gleichgewichtsspannung zwar gut dar. In Abb. 2.7a ist zu sehen, dass dieser bei höheren Stromraten undeutlicher wird und die charakteristischen Stufen verschwinden. Allerdings ist in Abb. 6.1a die Hysterese zwischen Entladen und Laden klar erkennbar. Der Wert der Gleichgewichtsspannung liegt zwischen der Entlade- und Ladespannung.

Bei dem aufzustellenden elektrischen Modell hängt die Zielgröße Arbeitsspannung direkt von der Gleichgewichtsspannung ab (siehe Abb. 4.2). Deren Quantifizierung über eine reine Entladekennlinie würde folglich zu Simulationsfehlern führen, weil der Wert der Gleichgewichtsspannung unterschätzt wird.

Ein Einfluss der Temperatur auf den charakteristischen, SoC-abhängigen Verlauf der Gleichgewichtsspannung ist nicht vorhanden (siehe Abb. 6.1b).

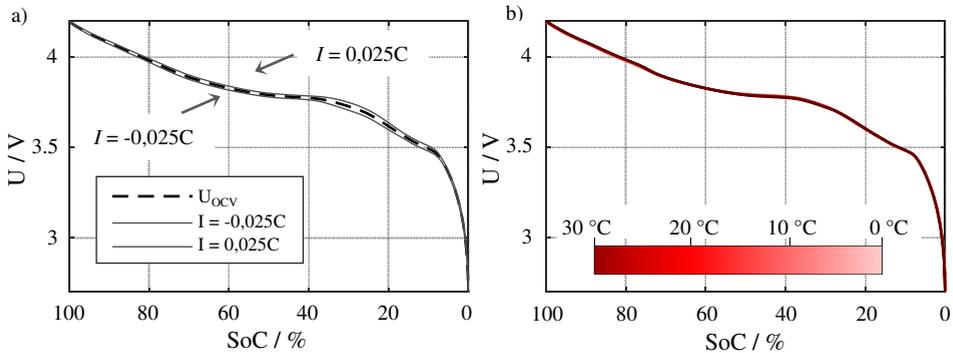


Abbildung 6.1: a) Gleichgewichtsspannung U_{OCV} der Kokam Hochleistungszelle durch Mittlung der SoC-abhängigen Werte einer 0,025C Entlade- und Ladekennlinie bei 25 °C. b) Gleichgewichtsspannung bei verschiedenen Temperaturen. Es ist keine Abhängigkeit zu erkennen.

Hochfrequente Verlustprozesse

Um die Prozesse, die mithilfe von elektrochemischer Impedanzspektroskopie gemessen werden, dem korrekten physikalischen Ursprung und der jeweiligen Elektrode zuweisen zu können, wurden zunächst Impedanzen der Kathode und der Anode in Experimentalzellgehäusen aufgenommen und mit der Zellimpedanz verglichen. So können die Elektrodenimpedanzen in getrennten Systemen gemessen und separat betrachtet werden.

Damit die Elektrodenimpedanzen mit der Zellimpedanz verglichen werden können, müssen alle Impedanzmessungen im selben Arbeitspunkt stattfinden. Jedem Zellladezustand ist ein definierter Wert des Kathoden- und Anodenpotentials zugeordnet (siehe Abb. 6.2a). Mithilfe des in Kapitel 5.6.1 beschriebenen Gleichgewichtsspannungsmodells können die Potentialkennlinien der Elektroden $\varphi_{A/K}$ korrekt ausgerichtet werden, um anschließend die Spannungswerte abzulesen, bei denen die Impedanzen aufgenommen werden müssen.

Abb. 6.2b zeigt die DRT der Zelle, der Kathode und der Anode. In der Zelle läuft ein SoC-abhängiger, der Kathode entspringender Prozess bei ca. 1-10 Hz ab, dessen Widerstand bei niedrigen Ladezuständen stark ansteigt ($Pr_{CT,K}$). Außerdem ist ein weitestgehend SoC-unabhängiger Prozess bei ca. 100 Hz der Graphitanode zuzuordnen ($Pr_{CT/SEI,A}$). Im betrachteten Frequenzbereich von 1-100 Hz laufen Ladungstransferprozesse ab [84]. Ladungstransferwiderstände weisen theoretisch eine typische Badewannenkurve auf, d. h. sie steigen bei hohen und niedrigen Ladezuständen an [85].

Ladungstransferprozess Kathode ($Pr_{CT,K}$): Befindet sich die Zelle im entladenen Zustand, ist die Kathode vollständig lithiiert und die weitere Interkalation von Lithium ist nicht möglich, da alle dafür vorgesehenen Gitterplätze besetzt sind. Der Widerstand steigt somit

an. Theoretisch gilt der Umkehrschluss für die delithiierte Kathode im geladenen Zellzustand: Es befindet sich kein Lithium mehr im Gitter, das entnommen werden kann und der Ladungstransferwiderstand steigt an. Da die Kapazität der Elektroden in der Zelle aus Sicherheitsgründen jedoch selten voll ausgenutzt wird, ist die Kathode noch nicht vollständig delithiiert, wenn die Zelle zu 100 % geladen ist. Somit ist die Entnahme von Lithium aus der Kathode theoretisch noch möglich und der Widerstand steigt noch nicht an.

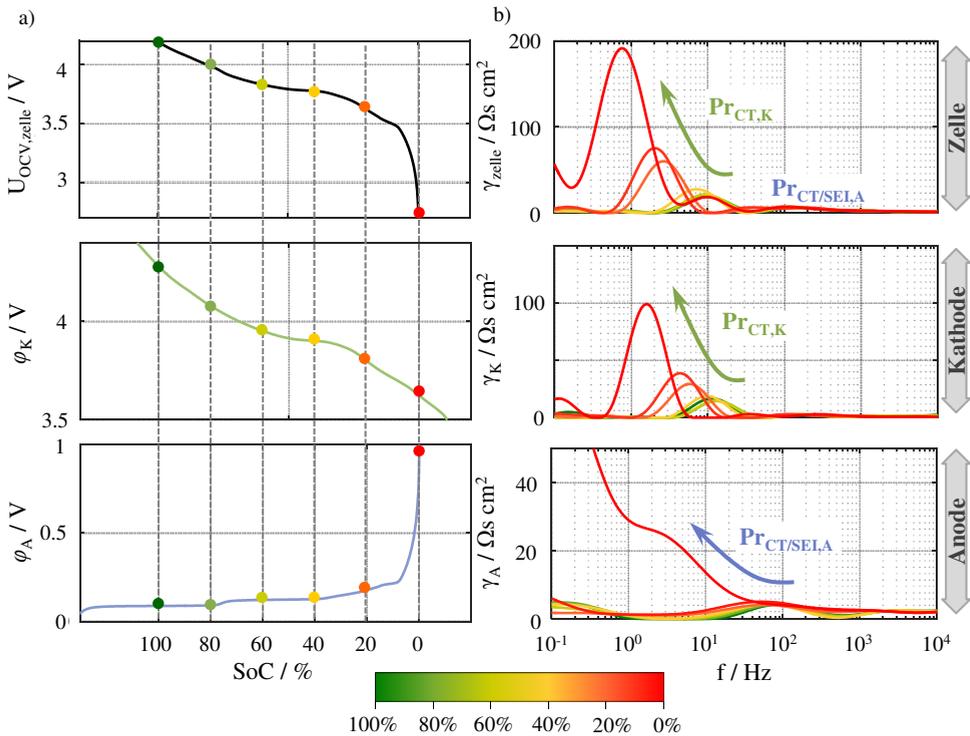


Abbildung 6.2: a) Zellgleichgewichtsspannung $U_{OCV,zelle}$ und Elektrodenpotentiale $\varphi_{A/K}$ bei entsprechendem Zellladezustand. b) DRT der Zelle und der Elektroden bei verschiedenen Ladezuständen und 25 °C. SoC-abhängiger Prozess $Pr_{CT,K}$ und nahezu SoC-unabhängiger Prozess $Pr_{CT/SELA}$.

SEI- und Ladungstransferprozess Anode ($Pr_{CT/SELA}$): Für den Ladungstransferwiderstand an der Graphitoberfläche $R_{CT,A}$ gilt ebenso die SoC-Abhängigkeit in Form einer Badewanne. Jedoch wird dessen Impedanz von der SoC-unabhängigen Impedanz des SEI-Prozesses Pr_{SELA} überlagert. Beide laufen bei ähnlicher Frequenz ab, so dass in der DRT nur ein Peak sichtbar ist. Da die SEI sich beim ersten Kontakt der Graphitoberfläche mit dem Elektrolyt bildet, können die beiden Prozesse immer nur gemeinsam in einem System untersucht und nicht voneinander getrennt werden. Nur in den SoC-Randbereichen der Graphitelektrode, in denen der Ladungstransferwiderstand ansteigt während der SEI Widerstand unverändert

bleibt, sind die Prozesse voneinander zu trennen. Dieses Verhalten wurde detailliert in [31] untersucht. Es ist jedoch auch hier der Elektrodenladezustand vom Zellladezustand zu unterscheiden. Wie in Abb. 6.2a gezeigt, wird der hohe SoC-Bereich der Anode in der Zelle nicht ausgenutzt. Bei einem Zellladezustand von 100 % sind noch nicht alle Gitterplätze im Graphit mit Lithium besetzt, eine Interkalation ist noch möglich und der Ladungstransferwiderstand steigt noch nicht an. Im Gegensatz dazu ist die Graphitelektrode bei einem Zellladezustand von 0 % vollständig delithiiert. Eine weitere Entnahme von Lithium ist nicht möglich, der Ladungstransferwiderstand steigt an und der Peak in der DRT wächst zu niedrigeren Frequenzen heraus (siehe Abb. 6.2b unten). In der Zelle läuft bei denselben Frequenzen jedoch auch der Ladungstransferprozess der Kathode ab (siehe Abb. 6.2b oben) und überdeckt den der Graphitanode, so dass dieser hier nicht separat betrachtet werden kann.

Basierend auf den beschriebenen Erkenntnissen wird das in Kapitel 5.6.2 vorgestellte Ersatzschaltbild gemäß Abb. 6.3 angepasst. Der SEI Prozess und der Ladungstransferprozess der Anode werden in einem RQ Element zusammengefasst. Bei der Verwendung von zwei RQ Elementen können die Parameter Widerstand und Zeitkonstante keinem der beiden Prozesse eindeutig zugeordnet werden. Die Parameter bilden dann nicht jeweils systematisch einen der Prozesse $Pr_{CT,A}$ und $Pr_{SEI,A}$ nach, sondern stellen in Summe den SEI- und Ladungstransferprozess $Pr_{CT/SEI,A}$ dar. Um die Zahl der Parameter für das elektrische Modell nicht unnötig zu vergrößern, wird nur ein RQ Element verwendet.

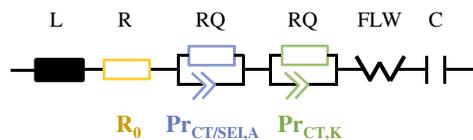


Abbildung 6.3: Angepasstes Ersatzschaltbildmodell. SEI Prozess und Ladungstransferprozess der Anode wurden zu $Pr_{CT/SEI,A}$ zusammengefasst.

Die Zellimpedanzen und die Ergebnisse der entsprechenden Ersatzschaltbildmodellierung sind in Abb. 6.4 bei variierendem Ladezustand zu sehen. Aufgrund der erwarteten stärkeren SoC-Abhängigkeit bei hohen und niedrigen Ladezuständen, wurde der Ladezustand bei der Impedanzmessung hier feiner abgetastet. Die Verläufe der Ladungstransferprozesse und des SEI Prozesses in der DRT wurden oben diskutiert. Die Ortskurve im Nyquist Diagramm, mit den charakteristischen Halbkreisen der Prozesse, wächst bei niedrigen Ladezuständen aufgrund des Ladungstransferprozesses der Kathode. Der ohmsche Widerstand weist wie erwartet keine SoC-Abhängigkeit auf. Die Leitfähigkeit der Materialien steht nicht in Zusammenhang mit dem Ladezustand und auch die Kontaktwiderstände zwischen Aktivmaterial und Stromableiter oder zwischen Aktivmaterialpartikeln zeigen nach [84] keine SoC-Abhängigkeit.

Wie auch in [31, 84] beobachtet, zeigen die Ladungstransferprozesse in Abb. 6.5 eine deutliche Temperaturabhängigkeit, die Widerstände steigen bei niedrigen Temperaturen stark an. Die Temperaturabhängigkeit des ohmschen Widerstands wird hauptsächlich durch die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten dominiert, die mit sinkender Temperatur abnimmt. Die elektronische Leitfähigkeit der metallischen Stromableiter, die mit sinkender Temperatur leicht ansteigt, hat nur einen geringen Einfluss, ebenso wie die Kontaktwiderstände [84].

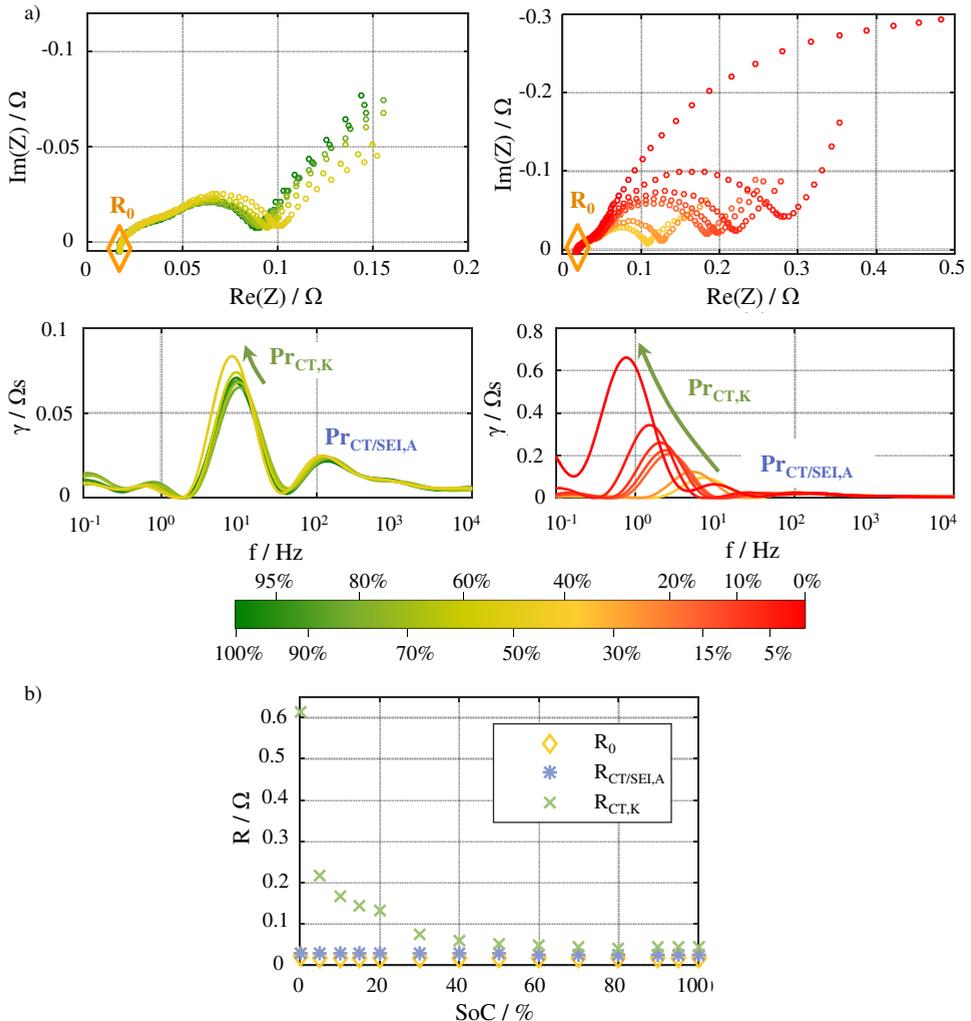


Abbildung 6.4: a) Impedanz der Kokam Hochleistungszelle in Abhängigkeit vom Ladezustand bei 25 °C, Ortskurve im Nyquist Diagramm (oben), DRT (unten) und eingezeichnete Verlustanteile R_0 , $Pr_{CT,K}$ und $Pr_{CT/SELA}$. b) Ergebnis der Ersatzschaltbildmodellierung: Widerstände der Verlustprozesse, die Zeitkonstanten verhalten sich analog zum jeweiligen Widerstand.

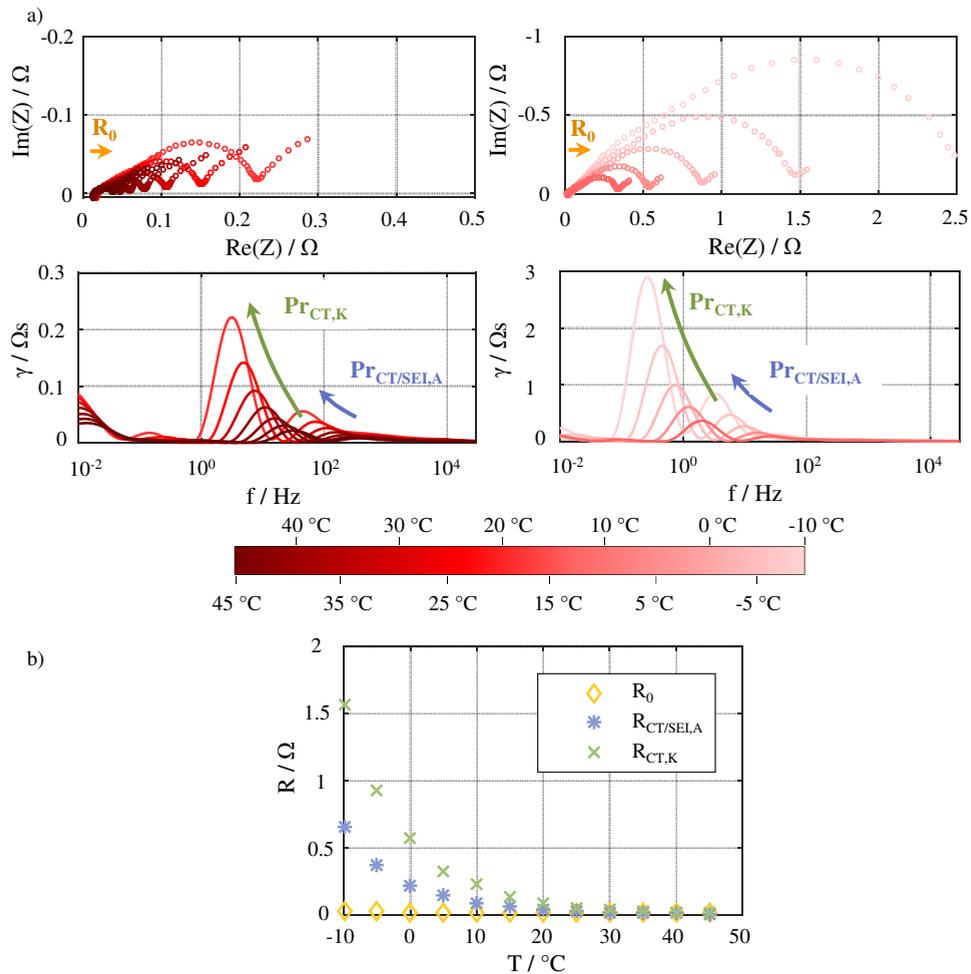


Abbildung 6.5: a) Impedanz der Kokam Hochleistungszelle in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Ladezustand von 50 %, Ortskurve im Nyquist Diagramm (oben), DRT (unten) und eingezeichnete Verlustanteile R_0 , $\text{Pr}_{\text{CT,K}}$ und $\text{Pr}_{\text{CT/SELA}}$. b) Ergebnis der Ersatzschaltbildmodellierung: Widerstände der Verlustprozesse, die Zeitkonstanten verhalten sich analog zum jeweiligen Widerstand.

Zusammenfassend müssen im elektrischen Modell SoC- und Temperaturabhängigkeiten der hochfrequenten Verlustprozesse implementiert werden, um die Zellarbeitsspannung bei jedem Ladezustand und jeder Temperatur simulieren zu können.

Niederfrequente Verlustprozesse

In Abb. 6.6a sind die Verläufe des relaxierenden Diffusionsüberpotentials $\eta_{\text{Diff,A/K/E}}$ in Abhängigkeit vom Ladezustand dargestellt. Das Überpotential sinkt zunächst ausgehend von

hohen Ladezuständen, um bei niedrigen Ladezuständen wieder anzusteigen. Diese Beobachtung entspricht der Theorie, nach der die Impedanz der Festkörperdiffusion von Lithium in einer Elektrode bei hohen und niedrigen Ladezuständen ansteigt [85]. Jedoch besteht das gemessene Diffusionsüberpotential aus drei verschiedenen Prozessen. Sowohl in der Anode als auch in der Kathode läuft ein Festkörperdiffusionsprozess ab, der vom Ladezustand der jeweiligen Elektrode abhängt. Außerdem diffundieren Lithium Ionen im Elektrolyt, was nach [85] ein SoC-unabhängiger Prozess ist. Aufgrund der Überlagerung verschiedener physikalischer Prozesse mit unterschiedlicher SoC-Abhängigkeit ist kein physikalisch aussagekräftiger Verlauf in Abhängigkeit vom Ladezustand zu erwarten. Die Anwendung des in Kapitel 5.6.3 vorgestellten Verfahrens zur Quantifizierung ergibt die in Abb. 6.6b dargestellten Verläufe von Widerstand und Zeitkonstante über dem Zellladezustand.

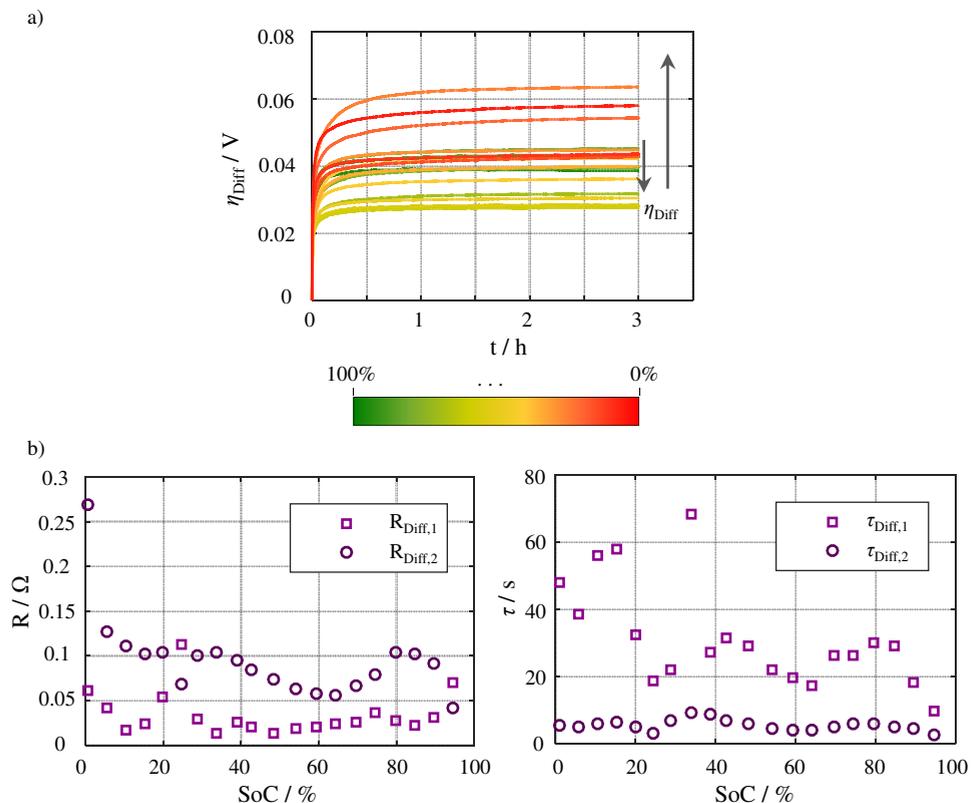


Abbildung 6.6: a) Relaxierendes Diffusionsüberpotential η_{Diff} der Kokam Hochleistungszelle in Abhängigkeit vom Ladezustand bei 25 °C. b) Ergebnis des e-Funktionen Fits: Widerstände und Zeitkonstanten der Verlustprozesse.

Es zeigt sich, dass ein großer Teil des Überpotentials (aus $R_{\text{Diff},2}$ resultierend) schnell, d. h. mit kleiner Zeitkonstante ($\tau_{\text{Diff},2}$), relaxiert, wohingegen ein kleiner Teil des Überpotentials

(aus $R_{\text{Diff},1}$ resultierend) langsam, d. h. mit großer Zeitkonstante ($\tau_{\text{Diff},1}$), relaxiert. In [78] sind die Ergebnisse einer Abschlussarbeit zu finden, die im Rahmen dieser Dissertation stattgefunden hat und in der mit derselben Methodik die Diffusionsbeiträge von Anode und Kathode in Experimentalzellgehäusen getrennt voneinander untersucht wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass die so ermittelten Diffusionsbeiträge in beiden Elektroden mit ähnlicher Zeitkonstante (Größenordnung $\tau_{\text{Diff},2}$) ablaufen, so dass sie in der Zelle nicht getrennt werden können. Bei der Anode wurde außerdem ein zweiter Diffusionsanteil festgestellt, der mit einer Zeitkonstante in der Größenordnung $\tau_{\text{Diff},1}$ relaxiert. Es wird vermutet, dass dieser Anteil langsame Ausgleichsvorgänge in der Lagenstruktur des Graphits darstellt. Die Zeitkonstante der Diffusion im Elektrolyt liegt bei den in [78] verwendeten Experimentalzellen in derselben Größenordnung wie $\tau_{\text{Diff},2}$. Somit überlagert die Elektrolytdiffusion im Experimentalsetup die Beiträge der Festkörperdiffusion. Sowohl Widerstand als auch Zeitkonstante der Elektrolytdiffusion sind abhängig von der Länge des Elektrolytraums [35]. Verglichen mit dem ca. $25\ \mu\text{m}$ dünnen Folienseparator, der in kommerziellen Zellen zur Anwendung kommt [1], ist der Separator in den Experimentalzellen in [78] mit ca. $235\ \mu\text{m}$ ungleich dicker. Die Elektrolytdiffusion in kommerziellen Zellen läuft folglich deutlich schneller ab, außerdem ist ihr Widerstandsbeitrag vernachlässigbar klein.

Abb. 6.7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsprozesse. Die Diffusionswiderstände steigen wie erwartet mit sinkender Temperatur an. Zeitbereichsmessungen konnten für Umgebungstemperaturen kleiner als $10\ ^\circ\text{C}$ nicht ausgewertet werden, da die Eigenerwärmung der Zelle während der Strombelastung größer als $0,5\ \text{K}$ war und nicht mehr von einem stationären Zustand ausgegangen werden konnte.

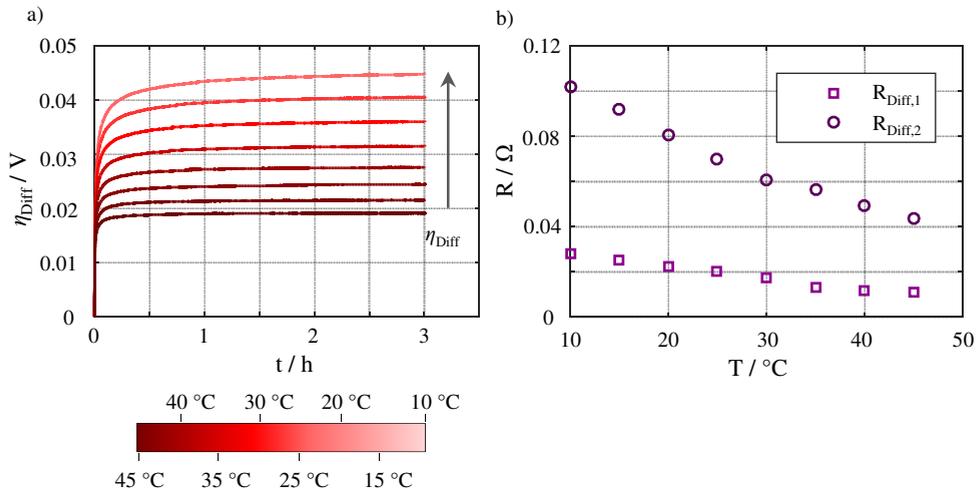


Abbildung 6.7: a) Relaxierendes Diffusionsüberpotential η_{Diff} der Kokam Hochleistungszelle in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Ladezustand von 50 %. b) Ergebnis des e-Funktionen Fits: Widerstände der Verlustprozesse, die Zeitkonstanten verhalten sich analog zum jeweiligen Widerstand.

Die SoC- und Temperaturabhängigkeit der Diffusionsparameter muss im elektrischen Modell berücksichtigt werden. Allerdings verursacht die fehlende physikalisch eindeutige Zuordnung der Parameter unsystematische Verläufe, die eine sinnvolle Modellierung erschweren.

6.1.2. Degradationsverhalten

Das kalendarische und zyklische Degradationsverhalten wird anhand der Sony VTC5 Zelle und der folgenden Zelleigenschaften untersucht:

- Kapazitätsverlust der Zelle (Q_{loss})
- Verlust von aktivem Lithium (ALL)
- Verlust von aktivem Kathodenmaterial (AML_K)
- Verlust von aktivem Anodenmaterial (AML_A)
- Ohmscher Widerstand (R_0)
- Ladungstransferwiderstand der Kathode ($R_{CT,K}$)
- SEI- und Ladungstransferwiderstand der Anode ($R_{CT/SEI,A}$)
- Diffusionswiderstände ($R_{\text{Diff},1}$, $R_{\text{Diff},2}$)

Zeitkonstanten entwickeln sich überwiegend analog zum Widerstand des jeweiligen Prozesses und werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die generelle Erwartung ist, dass die oben genannten Parameter mit der Zeit bzw. mit dem Ladungsdurchsatz / der Zyklenzahl ansteigen. Außerdem wird davon ausgegangen, dass sie im Bereich der untersuchten Umgebungstemperaturen mit zunehmender Temperatur ansteigen oder keine Temperaturabhängigkeit aufweisen und dass sie mit zunehmender Entladestromstärke ansteigen oder keine Stromabhängigkeit aufweisen. Diese Erwartung ergibt sich aus einer ausführlichen Literaturrecherche zum Thema Alterungsmechanismen, deren Ergebnisse in Abb. 2.9 zusammengefasst sind.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erstellung eines Zellmodells, das unter anderem das Alterungsverhalten korrekt präzisieren kann, und nicht die detaillierte Untersuchung einzelner physikalischer Mechanismen und deren Ursprung. Darum wird der Fokus in diesem Kapitel auf die Anforderungen und Herausforderungen gelegt, die sich für die Modellbildung ergeben. Es wird herausgearbeitet welche Erkenntnisse aus den Ergebnissen der Alterungsstudie gezogen werden können, sowohl hinsichtlich der späteren Modellierung und der dafür zu treffenden Annahmen als auch hinsichtlich der getroffenen Annahmen in bestehenden wissenschaftlichen Arbeiten zum Thema Alterungsmodellierung.

Aufgrund des unerwarteten Verlaufs zweier Zelleigenschaften während der zyklischen Alterung (ALL , $R_{CT/SEI,A}$), wird auf dessen mögliche physikalische Ursache dennoch genauer eingegangen.

Das Degradationsverhalten wird zunächst detailliert anhand des Alterungsprofils B254C beschrieben. In Abb. 6.8 ist der Kapazitätsverlust der Zelle dargestellt.

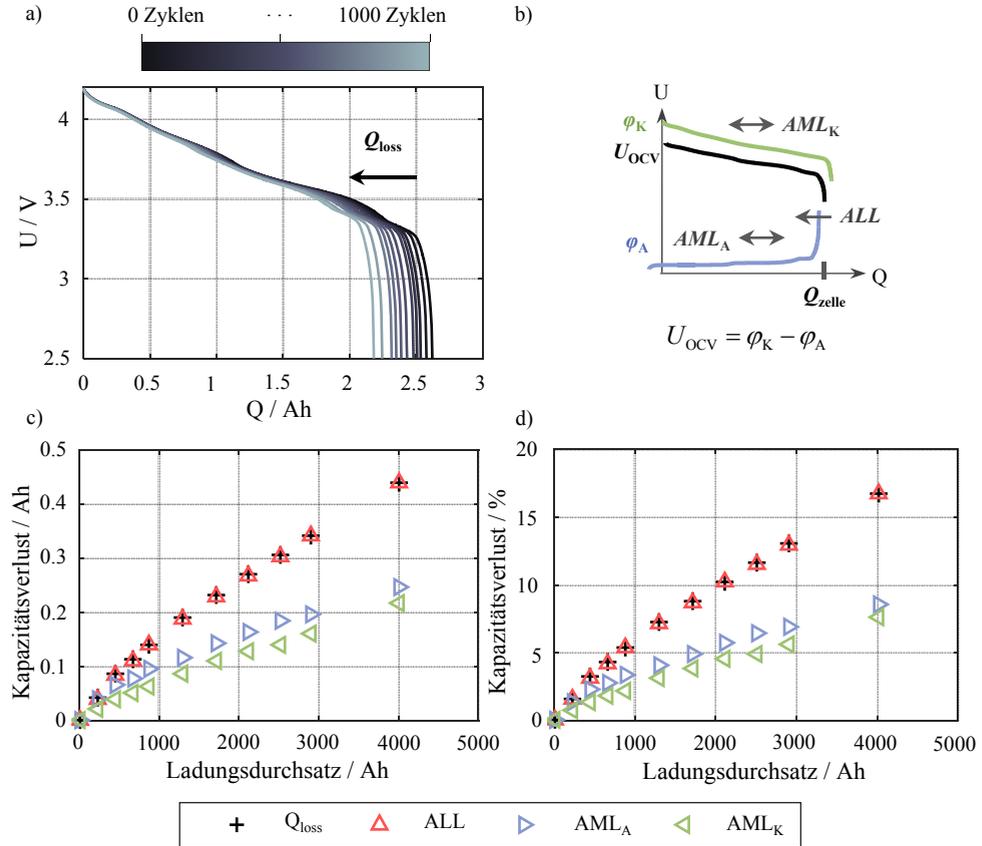


Abbildung 6.8: Kapazitätsverlust der Sony VTC5 Zelle beim Alterungsprofil B254C. a) 0,1C Kennlinien, b) Quantifizierung der Kapazitätsverlustanteile mithilfe des Gleichgewichtsspannungsmodells, c) Kapazitätsverlustanteile absolut, d) Kapazitätsverlustanteile relativ.

Mit zunehmender Alterung sinkt die entnehmbare Kapazität während einer Entladung mit 0,1C. Für jede 0,1C Entladekennlinie wird eine Ausrichtung der Elektrodenpotentiale durchgeführt, um die Aktivmaterialverluste $AML_{A/K}$ der Elektroden und den Verlust von aktivem Lithium ALL zu quantifizieren. Abb. 6.8c und d zeigen die Ergebnisse der Quantifizierung absolut und relativ zum BoL Wert über dem kumulierten Ladungsdurchsatz. Der Verlust der Zellkapazität Q_{loss} wird allein durch den Verlust von aktivem Lithium verursacht. Zwar geht Elektrodenaktivmaterial verloren, allerdings beeinträchtigt dieser Verlust nicht die Zellkapazität, da in beiden Fällen nicht genug Lithium vorhanden ist, um die Elektrode vollständig

zu befüllen. Alle Verluste nehmen mit der Zeit zu, zunächst, bis zu einem Ladungsdurchsatz von ca. 1000 Ah, stärker, während der Verlauf mit zunehmender Zeit etwas flacher wird.

In vielen Arbeiten zum Thema Alterungsprädiktion wird lediglich der globale Kapazitätsverlust der Zelle modelliert. Da die Restkapazität meist durch eine Entladung mit einer vergleichsweise hohen C-Rate (z. B. 1C) gemessen wird, wird außerdem der Widerstandsanstieg der Zelle in den Kapazitätsverlust hineininterpretiert [53–59]. Die im Betrieb entnehmbare Kapazität ist zwar ein praxisrelevanter Parameter, für die Modellierung ergeben sich so jedoch Probleme. Sollte sich unter bestimmten Betriebsbedingungen der dominierende Alterungsmechanismus ändern (sollte bspw. nicht mehr ALL sondern AML_K die Zellkapazität bestimmen), kann das mit dem Modell nicht mehr abgebildet werden. Eine Extrapolation über die gemessenen Bedingungen hinaus wird zu fehlerhafter Prädiktion führen.

In Abb. 6.9 ist die Impedanzzunahme der Zelle im hoch- und mittelfrequenten Bereich zu sehen. Mit zunehmender Alterung steigt die Impedanz insgesamt an. Die DRT Darstellung zeigt jedoch, dass der starke Anstieg durch den Widerstand des Ladungstransferprozesses der Kathode $R_{CT,K}$ verursacht wird, wohingegen der Widerstand des SEI- und Ladungstransferprozesses der Anode $R_{CT/SEI,A}$ unerwarteterweise absinkt. Basierend auf anderen wissenschaftlichen Arbeiten zum Thema Zellalterung besteht die Erwartung, dass die Zelldegradation mit einem Widerstandsanstieg verbunden ist, so dass vor Beginn der Alterungsstudie nicht mit dem Absinken eines Widerstandsanteils gerechnet wurde. Für jede Impedanz wird eine Ersatzschaltbildmodellierung durchgeführt, um die einzelnen Widerstandsbeiträge zu quantifizieren. Abb. 6.9c und d zeigen die Ergebnisse absolut und relativ zum BoL Wert über dem kumulierten Ladungsdurchsatz. Wie schon qualitativ in der DRT zu sehen, steigt $R_{CT,K}$ stark an, während $R_{CT/SEI,A}$ zunächst absinkt und im weiteren Verlauf wieder ansteigt. Auf dieses Phänomen wird am Ende des Kapitels kurz eingegangen. Der ohmsche Widerstand R_0 steigt leicht an.

In wissenschaftlichen Arbeiten, die sich mit der Alterungsmodellierung des Innenwiderstands beschäftigen, wird oft davon ausgegangen, dass der Anstieg hauptsächlich durch eine Degradation der SEI Schicht und damit einen Anstieg des SEI Widerstands der Anode verursacht wird [56, 71]. Diese Annahme kann mit der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Bei Betrachtung der hoch- und mittelfrequenten Impedanz wird der Ladungstransferwiderstand der Kathode als Ursache für einen Anstieg des Innenwiderstands identifiziert.

Wie in Abb. 6.10a zu sehen, wächst die Überspannung $\eta_{Diff,1/2}$ mit zunehmender Alterungsdauer. Abb. 6.10c und d zeigen die Ergebnisse der Widerstandsbeiträge $R_{Diff,1}$ und $R_{Diff,2}$ absolut und relativ zum BoL Wert über dem kumulierten Ladungsdurchsatz. Beide Diffusionswiderstandsanteile steigen an, wobei der dominierende Anteil $R_{Diff,2}$ monoton ansteigt, während der Verlauf des kleineren Anteils $R_{Diff,1}$ Unstetigkeiten aufweist. Diese Unstetigkeiten können ein Hinweis auf Fehlquantifizierungen sein, die jedoch aufgrund des geringen Wertes nicht ins Gewicht fallen.

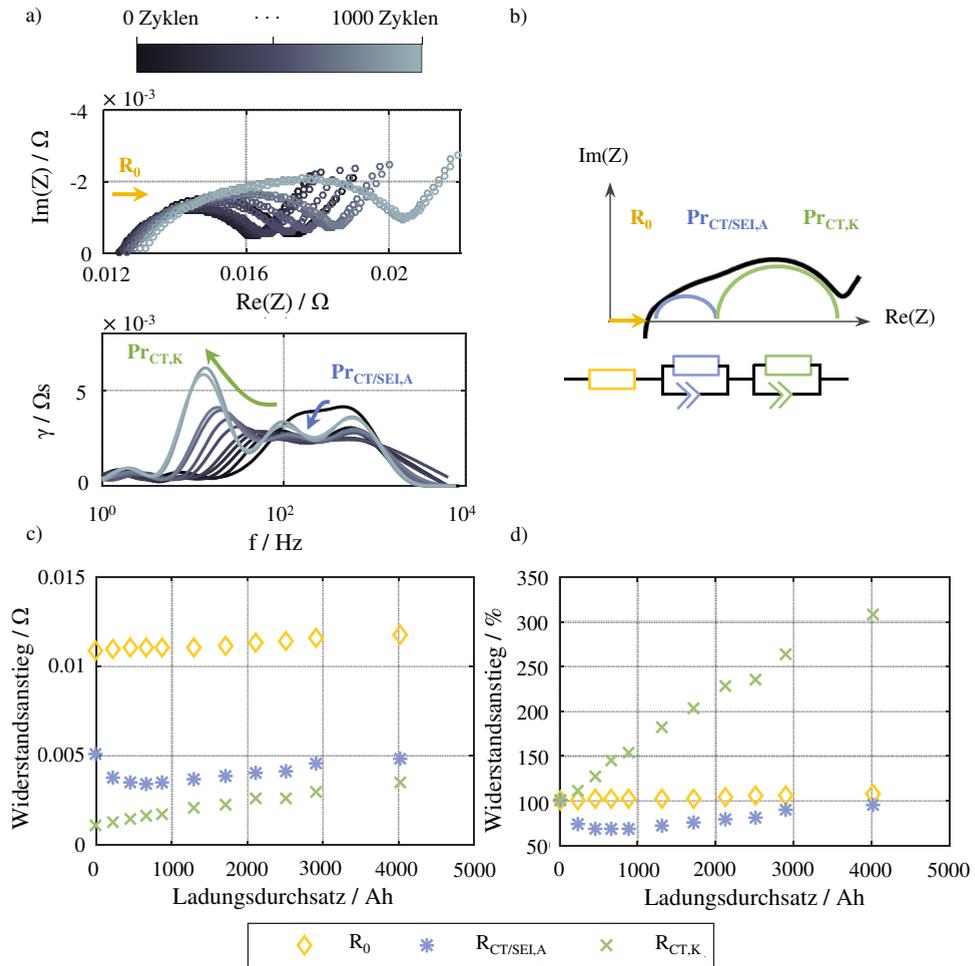


Abbildung 6.9: Impedanzzunahme im hoch- und mittelfrequenten Bereich der Sony VTC5 Zelle beim Alterungsprofil B254C. a) Ortskurve im Nyquistdiagramm (oben) und DRT (unten) und eingezeichnete Verlustanteile R_0 , $Pr_{CT,K}$ und $Pr_{CT/SELA}$, b) Quantifizierung der Widerstandsanteile mithilfe von Ersatzschaltbildmodellierung, c) Widerstandsanstieg absolut, d) Widerstandsanstieg relativ.

Abb. 6.9 und 6.10 zeigen, dass eine reine Betrachtung des Innenwiderstands, bspw. über einen Pulswiderstand, zu dem Ergebnis gekommen wäre, dass der Innenwiderstand ansteigt und dabei übersehen hätte, dass $R_{CT/SELA}$ absinkt. Wieder ist zwar der Innenwiderstand der praxisrelevante Parameter, der die Leistungsfähigkeit der Zelle bestimmt, es gilt hier jedoch der gleiche Grundsatz wie beim Kapazitätsverlust: Sollte sich unter bestimmten Betriebsbedingungen der dominierende Alterungsmechanismus ändern, kann das mit dem Modell nicht mehr abgebildet werden und eine Extrapolation wird zu fehlerhafter Prädiktion führen. Sobald eine Zusammenfassung einzelner Innenwiderstandsanteile zu einem globalen

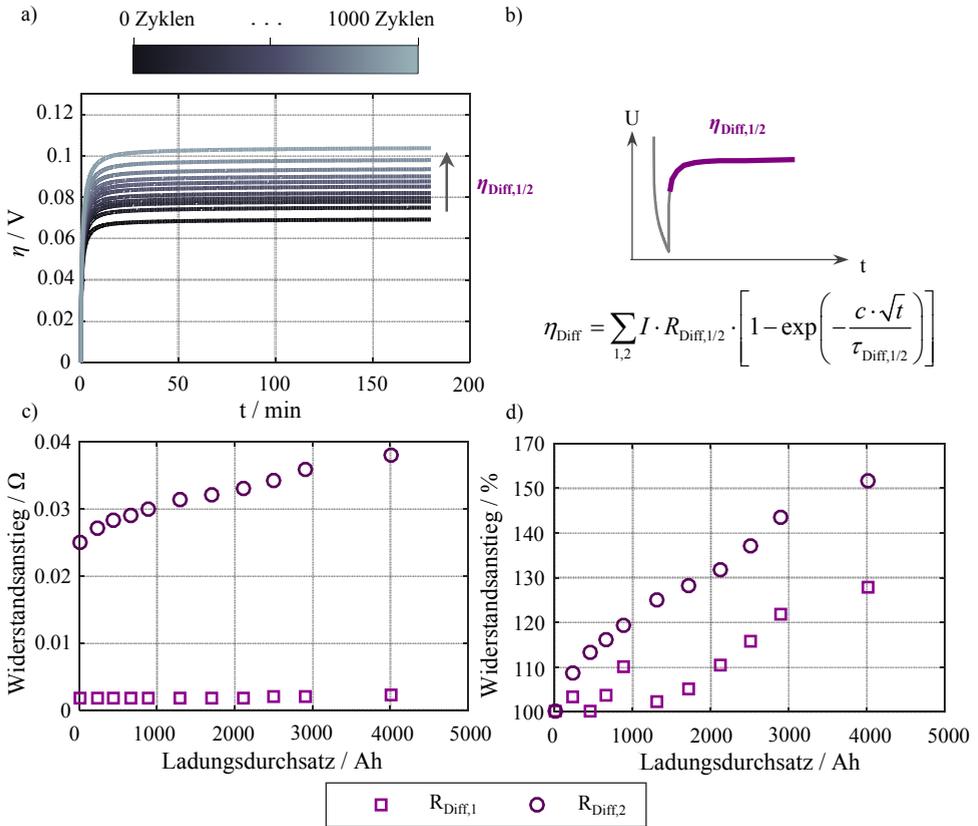


Abbildung 6.10: Zunahme der Diffusionsprozesse der Sony VTC5 Zelle beim Alterungsprofils B254C. a) Diffusionsüberspannung $\eta_{\text{Diff},1/2}$, b) Quantifizierung der Widerstandsanteile mithilfe des e-Funktionen Fits. c) Widerstandsanstieg absolut, d) Widerstandsanstieg relativ.

Parameter stattfindet, ist dessen Verlauf nicht mehr unbedingt systematisch, da je nach Degradationsdauer und Degradationsbedingungen der eine oder der andere Anteil dominiert. Dieser Problematik wird in der vorliegenden Arbeit insoweit entgegengewirkt, als die Widerstandsanteile mit den in Kapitel 5 beschriebenen Mess- und Analyseverfahren aufgetrennt werden. Allerdings besteht dasselbe Problem immer noch auf kleinerer Ebene: Der Anstieg eines Innenwiderstandsanteils wird nicht von einem einzelnen physikalischen Mechanismus hervorgerufen. In der Zelle laufen zahlreiche physikalische Degradationsmechanismen ab, die sich alle unterschiedlich auf die betrachteten Widerstandsanteile auswirken (siehe Abb. 2.9). So wie sich die einzelnen Widerstandsanteile zu einem Innenwiderstand addieren und (abhängig von Betriebsbedingung und dominierendem Widerstandsanteil) zu einem unsystematischen Verlauf des Innenwiderstands führen, wirken sich einzelne physikalische Degradationsmechanismen auf einen Widerstandsanteil auf und können (abhängig von Betriebsbedingung und dominierendem Degradationsmechanismus) zu einem unsystematischen

Verlauf des Widerstandsanteils führen. Am Beispiel des zu einem Parameter zusammengefassten SEI- und Ladungstransferwiderstands $R_{CT/SEI,A}$ wird dieser Effekt deutlich. Hier wirken mindestens zwei Degradationsmechanismen, von denen der erste zu Beginn der Alterung dominiert und zu einem Absinken des Widerstands führt und der zweite im weiteren Verlauf zum erneuten Anstieg führt. Die Überlagerung von Mechanismen stellt die Modellierung vor eine Herausforderung, da nicht bekannt ist, wie die Mechanismen getrennt voneinander wirken würden und wie ihre Auswirkung zu summieren ist. In Abb. 3.1 wird der Umfang dieser Arbeit hinsichtlich Auswertung und Modellierung definiert, die detailliertere Betrachtung einzelner Alterungsmechanismen ist darin nicht enthalten.

Die Entwicklung der Zelleigenschaften in den Abb. 6.8, 6.9 und 6.10 entsteht aus einer Überlagerung von kalendarischer und zyklischer Degradation. Jede Zelle, die zyklisch gealtert wird, unterliegt unweigerlich gleichzeitig einer zeitlichen, kalendarischen Degradation. Unter der Annahme, dass der kalendarische Degradationsanteil von einer gleichzeitigen Zyklisierung nicht beeinflusst wird und sich kalendarische und zyklische Anteile aufaddieren, können beide Anteile getrennt werden.

Dieses Vorgehen ist wichtig, um die Entwicklung der Zelleigenschaften später korrekt modellieren zu können. Kalendarische und betriebliche Alterungserscheinungen basieren auf unterschiedlichen Mechanismen (siehe Abb. 2.9) und weisen deswegen unterschiedliche Abhängigkeiten auf. So wie das Zusammenfassen individueller Innenwiderstandsanteile auch, bedeutet das Zusammenfassen von kalendarischer und betrieblicher Alterung eine Vermischung unterschiedlicher Alterungsmechanismen.

Es werden nun zunächst die Ergebnisse der kalendarischen, temperaturabhängigen Degradation vorgestellt. Im weiteren Verlauf wird dann für jedes zyklische Alterungsprofil der entsprechende kalendarische Anteil bestimmt und von der Degradation abgezogen.

Kalendarische Degradation

Abb. 6.11 zeigt die Verläufe aller Zelleigenschaften bei verschiedenen Lagertemperaturen. Bis auf eine Ausnahme steigen alle Werte mit der Zeit und mit der Lagertemperatur an, der Unterschied bei den Temperaturen 25 °C und 35 °C ist in manchen Fällen jedoch zu klein, um ihn eindeutig quantifizieren zu können. Lediglich die Werte des Widerstands $R_{Diff,1}$ zeigen keinen systematischen Verlauf, sondern schwanken unabhängig von der Lagertemperatur um den BoL Wert. Der Verlust der Zellkapazität Q_{loss} wird bei allen Lagertemperaturen allein durch den Verlust von aktivem Lithium *ALL* verursacht, beide Verläufe sind identisch. Wie zu sehen ist, verändern sich die verschiedenen Zelleigenschaften bei gleichen Alterungsbedingungen unterschiedlich stark, mit unterschiedlichem Verlauf über der Lagerdauer und mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit.

Die verschiedenen Lagerdauer- und Temperaturabhängigkeiten der kalendarischen Degradation aller Zelleigenschaften müssen in einem Alterungsmodell berücksichtigt werden.

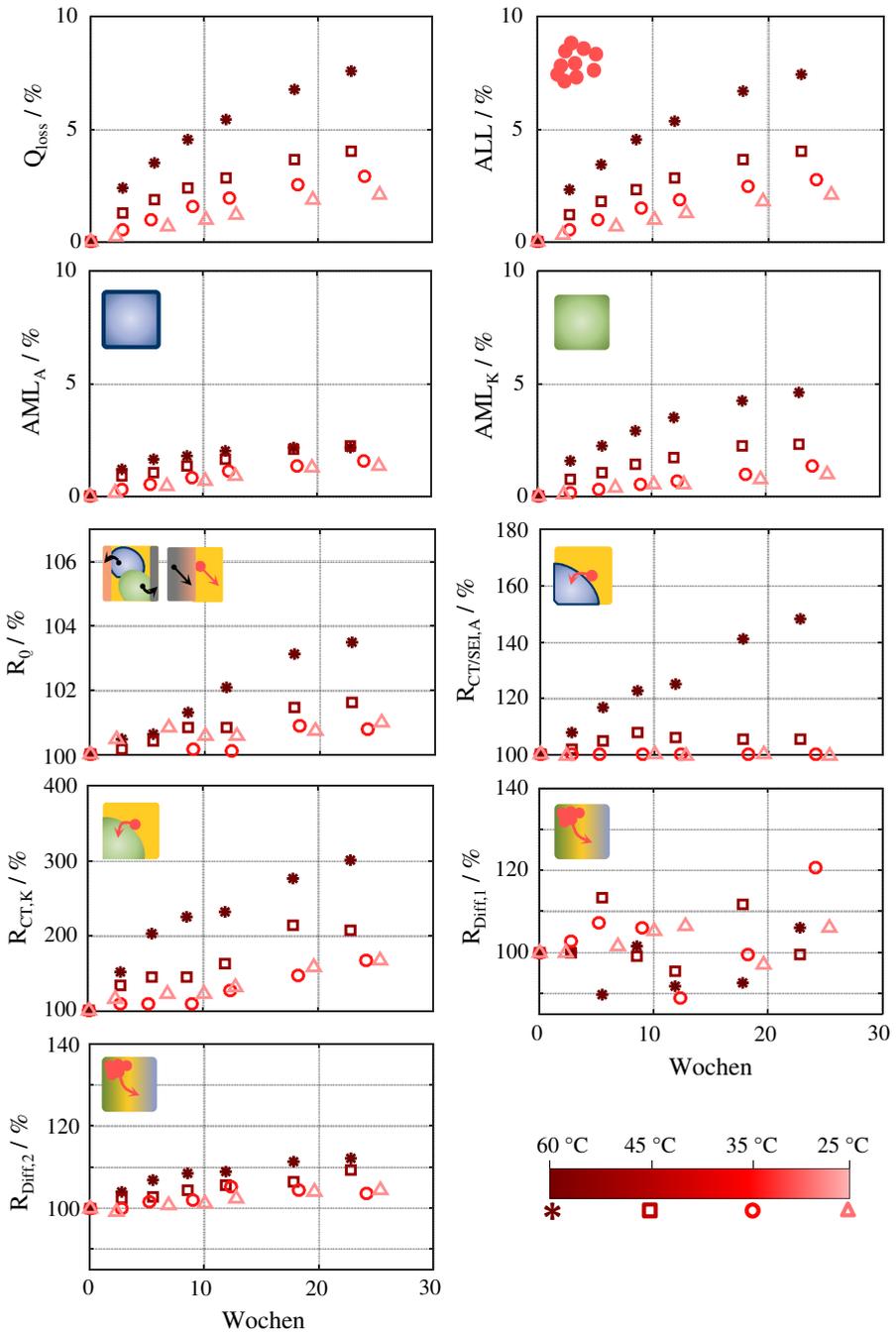


Abbildung 6.11: Kalendarische, temperaturabhängige Degradation der Zelleigenschaften der Sony VTC5 Zelle (Alterungsprofile K25, K35, K45 und K60).

Zyklische Degradation

Bei der zyklischen Alterung muss unbedingt beachtet werden, dass die Zelltemperatur nicht der Umgebungstemperatur entspricht. Da die Zellen während der Zyklisierung nicht individuell gekühlt wurden, unterscheidet sich deren Temperatur während des Betriebs abhängig vom Strom. Abb. 6.12a-e zeigt die gemessenen Zelloberflächentemperaturen für alle zyklischen Alterungsexperimente während einer ausgewählten Zyklisierungsphase. Die Zellen erwärmen sich während des Entladens bis zur Peaktemperatur und kühlen während des Ladens mit der Stromrate 1C und den kurzen Pausephasen wieder ab. Je höher die Umgebungstemperatur, desto höher die Zelloberflächentemperatur. Je höher die Entladestromstärke, desto stärker die Erwärmung während der Entladephase und desto höher die Peaktemperatur bei gleicher Umgebungstemperatur. Abb. 6.12f zeigt die mittlere Zelloberflächentemperatur. Für sämtliche Analysen und für die Modellierung wird die mittlere Zelloberflächentemperatur als Zelltemperatur angenommen und es wird kein thermisches Modell entwickelt bzw. verwendet.

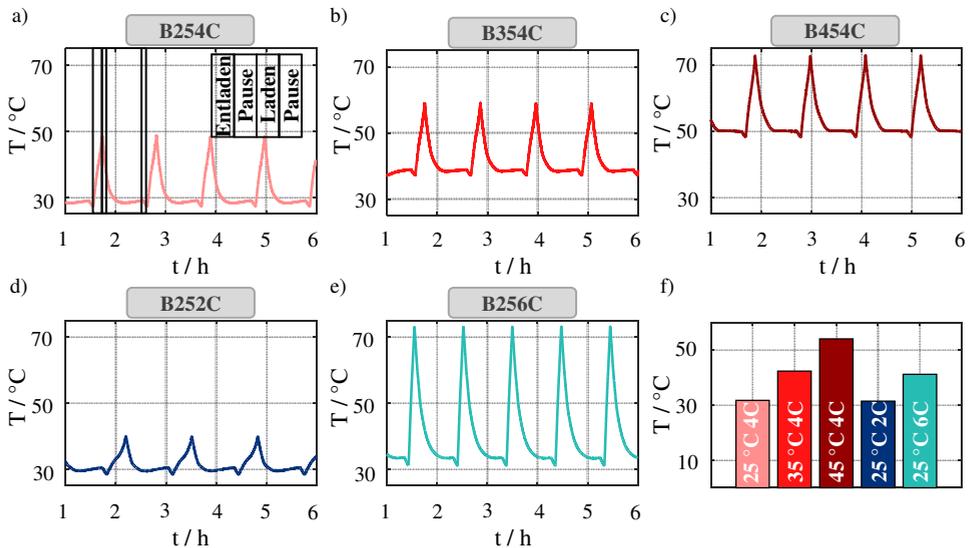


Abbildung 6.12: Zelloberflächentemperaturen der Sony VTC5 Zelle während der zyklischen Alterungsexperimente: a) B254C, b) B354C, c) B454C, d) B252C, e) B256C. f) Mittlere Zelloberflächentemperatur jedes zyklischen Alterungsexperiments.

Um den kalendarischen Anteil der jeweiligen zyklischen Alterung zu berechnen, werden die mittlere Zelloberflächentemperatur der zyklisch gealterten Zellen und die Dauer der Zyklisierung herangezogen. Außerdem wird davon ausgegangen, dass der mittlere Ladezustand der Zelle 50 % entspricht, was identisch zum Ladezustand der kalendarisch gealterten Zellen ist. Da eine reine Konstantphasenzyklisierung ohne Konstantspannungsphase beim Laden vorgenommen wurde, wurden die Zellen nicht bis zu einem Ladezustand von 100 %, sondern

bis ca. 90 % geladen, so dass sich ein tatsächlicher mittlerer Ladezustand von nur 45 % ergibt. Die exakten oberen und unteren Ladezustände, die während der Zyklierung erreicht wurden, sind in Anhang A.1 zu finden.

In Abb. 6.13 sind die Verläufe aller Zelleigenschaften während der zyklischen Alterung bei verschiedenen Umgebungstemperaturen zu sehen. Wie bei der kalendarischen Degradation auch, sind die Verläufe von Q_{loss} und ALL identisch und der Verlust der Zellkapazität wird bei allen Umgebungstemperaturen allein durch den Verlust von aktivem Lithium verursacht. Entgegen den Erwartungen fällt auf, dass der Verlust von aktivem Lithium bei einer Umgebungstemperatur von 45 °C und 25 °C ca. gleich groß ist und bei 35 °C ein Minimum aufweist. Dieses Ergebnis konnte reproduzierbar mit einer zuverlässigen Messmethodik (0,1C Entladung) gemessen werden. Am Ende des Kapitels wird auf die mögliche Ursache für diese Beobachtung eingegangen.

Schon hier wird ersichtlich, dass sowohl der Anstieg zwischen 35 °C und 45 °C, als auch das Absinken zwischen 25 °C und 35 °C in einem späteren Modell berücksichtigt werden müssen. Bei Nichtbeachtung des Minimums bei 35 °C würden nicht nur die Werte zwischen 25 °C und 45 °C falsch prädictiert werden, sondern auch die Werte größer als 45 °C und kleiner als 25 °C, da eine Temperaturunabhängigkeit modelliert werden würde. Wie beim SEI- und Ladungstransferwiderstand der Anode auch, scheinen hier zwei Alterungsmechanismen zu wirken. In diesem Falle ist ihre Wirkung nicht zeitabhängig zu trennen, sondern temperaturabhängig.

Weiterhin fällt auf, dass das bereits erwähnte unerwartete Absinken des $R_{CT/SEI,A}$ zu Beginn der Alterung eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufweist, während der Widerstand sich gegen Ende der Alterung auf einen temperaturunabhängigen Wert einzupendeln scheint. Allerdings reicht die Alterungsdauer nicht aus, um eine fundierte Aussage über den weiteren Verlauf des Anstiegs treffen zu können.

Alle anderen Zelleigenschaften besitzen entweder eine positive Temperaturabhängigkeit (AML_K , R_0 , $R_{CT,K}$, $R_{\text{Diff},1}$) oder keine (AML_A , $R_{\text{Diff},2}$).

Analog zur kalendarischen Alterung zeigt die Degradation der Zelleigenschaften trotz gleicher Alterungsbedingungen unterschiedliche Ladungsdurchsatz- und Temperaturabhängigkeiten, die alle in einem Alterungsmodell berücksichtigt werden müssen.

Abb. 6.14 zeigt die Verläufe aller Zelleigenschaften bei verschiedenen Entladeströmen. Bis auf eine Ausnahme ($R_{\text{Diff},1}$) scheinen alle eine mehr oder weniger starke Abhängigkeit von der Entladestromstärke zu zeigen. Allerdings sollte dieser Eindruck kritisch hinterfragt werden. Wie schon erwähnt, erwärmen sich die Zellen unterschiedlich stark durch die unterschiedliche Strombelastung. Aus der Darstellung geht nicht klar hervor, ob die vermeintliche Stromabhängigkeit nicht schon durch eine reine Temperaturabhängigkeit zu erklären ist, die durch die Eigenerwärmung der Zelle entsteht. Das Problem könnte umgangen werden, indem, wie in [86] getan, die Temperatur der Klimakammer entsprechend der von den Zellen generierten Abwärme angepasst wird, so dass die Zelltemperatur bei verschiedenen

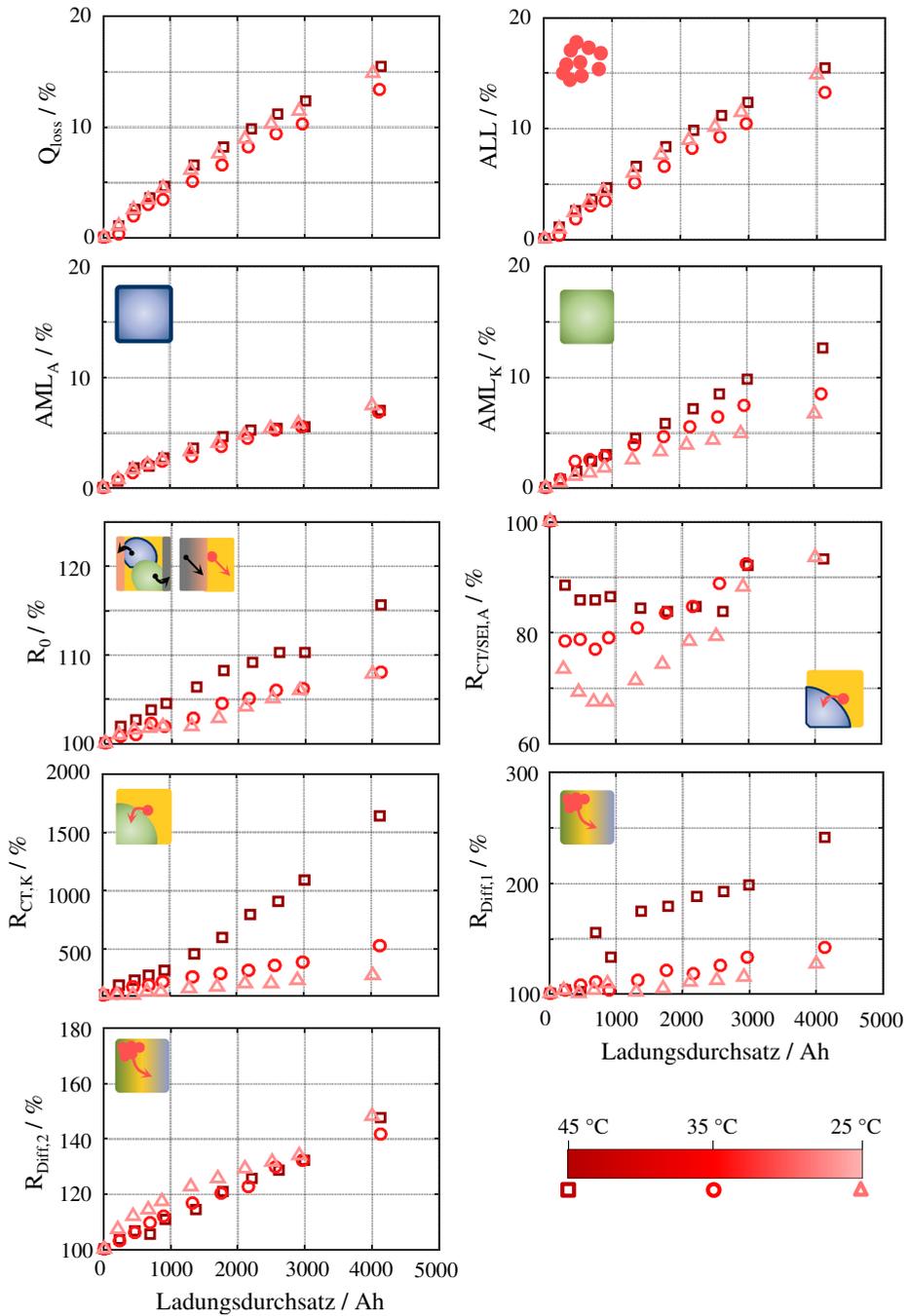


Abbildung 6.13: Zyklische, temperaturabhängige Degradation der Zelleigenschaften der Sony VTC5 Zelle (Alterungsprofile B254C, B354C, B454C mit Entladestromrate 4C).

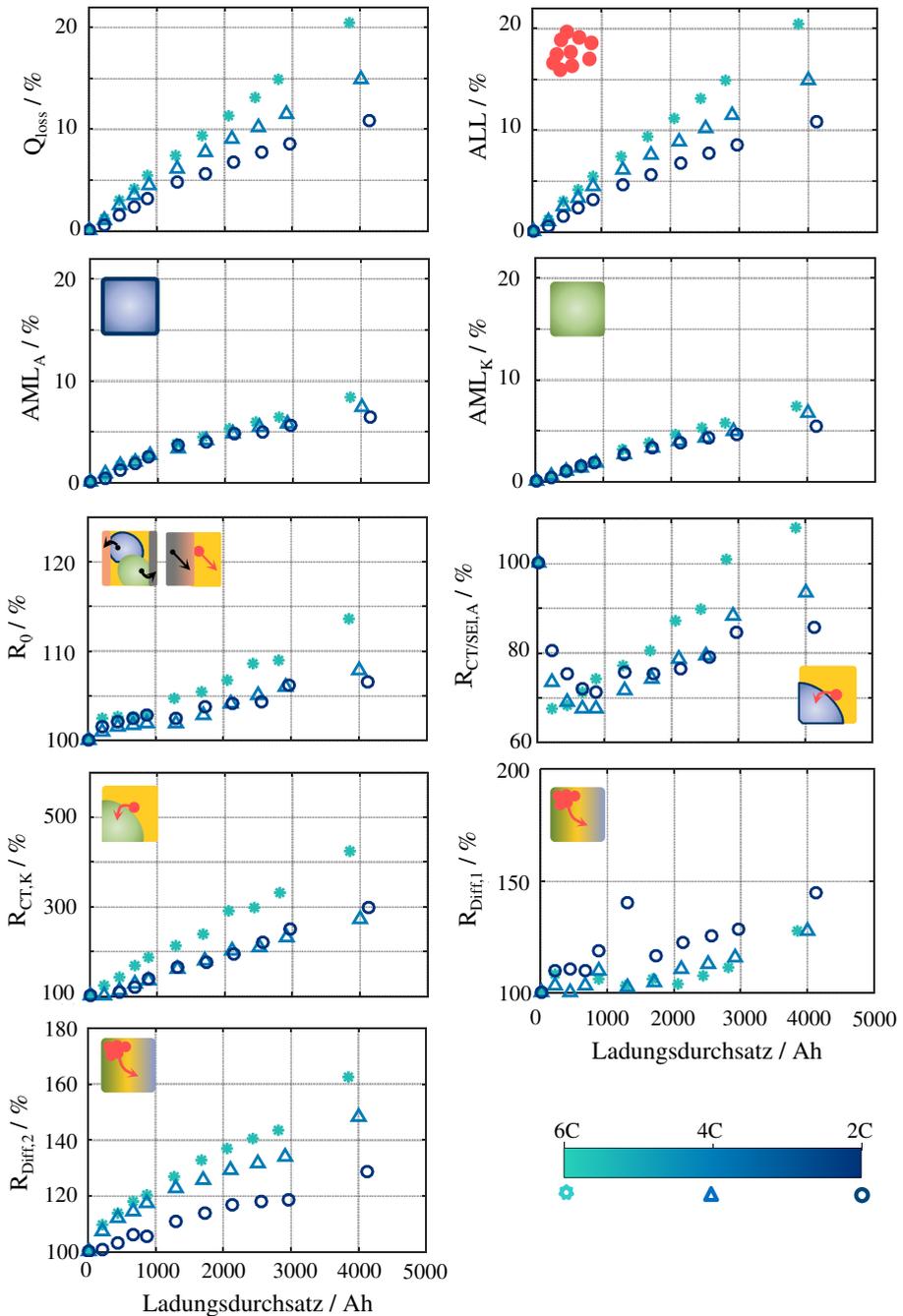


Abbildung 6.14: Zyklische, stromabhängige Degradation der Zelleigenschaften der Sony VTC5 Zelle (Alterungsprofile B254C, B252C, B256C bei 25 °C Umgebungstemperatur).

Stromraten identisch ist. Auch eine zellindividuelle Kühlung ist denkbar, die jede Zelle auf die gewünschte Temperatur kühlt.

Eine weitere Möglichkeit, die unabhängig von der Hardware Ausstattung ist, ist ein Alterungsmodell zu entwickeln, das die Zelleigenschaften in Abhängigkeit von der Zelltemperatur prädiziert. Für die Alterungsexperimente mit unterschiedlicher Entladestromstärke kann dann, unter Nichtbeachtung der Stromstärke, die Degradation jeder Zelleigenschaft in Abhängigkeit von der Zelltemperatur simuliert werden. Wenn die Zelleigenschaft dadurch korrekt vorhergesagt werden kann, besteht keine Stromabhängigkeit. Die unterschiedliche Entwicklung bei verschiedenen Entladestromraten ist dann nur auf die unterschiedliche Eigenerwärmung zurückzuführen. Diese Möglichkeit wird in Kapitel 6.2.2 umgesetzt.

Abbildung 6.15 verdeutlicht, welche Betriebsbedingungen sich schädlich auf die unterschiedlichen Zelleigenschaften auswirken. Da es hier um eine praxisrelevante Information geht, wird nun wieder die gesamte Degradation (kalendarisch und zyklisch) betrachtet. Auf der y-Achse ist die Umgebungstemperatur eingezeichnet, zusätzlich ist in der Grafik zu Q_{loss} die mittlere Zelltemperatur für jedes Alterungsprofil angegeben. Die x-Achse gibt die Stromrate an und die Stärke der Degradation ist mit einem Farbwert codiert. Es ist deutlich zu sehen, dass für einige Zelleigenschaften eine hohe Betriebstemperatur besonders schädlich ist (AML_K , R_0 , $R_{CT,K}$, $R_{\text{Diff},1}$), während andere unter hohen Strömen leiden (ALL , AML_A , $R_{CT/SEI,A}$, $R_{\text{Diff},2}$).

Die Temperaturabhängigkeit kann unabhängig von der Stromabhängigkeit betrachtet werden, da bei der zyklischen Alterung die Temperatur variiert wurde ohne die Stromstärke zu ändern. Es ist allerdings ohne aktive Kühlung der Zellen nicht möglich die Stromabhängigkeit in dieser Darstellung unabhängig von der Temperaturabhängigkeit zu betrachten. Die Darstellung liefert insoweit praxisrelevante Informationen, als bekannt ist, bei welchen Betriebsbedingungen welche Zelleigenschaft wie stark degradiert. Allerdings ist unklar ob für eine reduzierte Degradation in eine bessere Kühlung investiert werden muss oder in ein Systemdesign, das niedrigere Ströme ermöglicht.

Für diese Information ist ein Modell nötig, das die Abhängigkeiten getrennt voneinander darstellen kann und so bspw. die Degradation bei einer Stromrate von 6C und einer tatsächlichen Zelltemperatur von 25 °C vorhersagen kann.

Ursache des Verhaltens ausgewählter Zelleigenschaften

Es wird nun auf mögliche Ursachen für den Verlauf des Verlusts von aktivem Lithium ALL und des SEI- und Ladungstransferwiderstands $R_{CT/SEI,A}$ eingegangen.

Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, sind die Hauptgründe für einen Verlust von aktivem Lithium die Bindung desselben in der SEI sowie die metallische Abscheidung auf der Graphitoberfläche beim Laden (Plating) aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen und hohen Strömen. Bei den durchgeführten Alterungsexperimenten

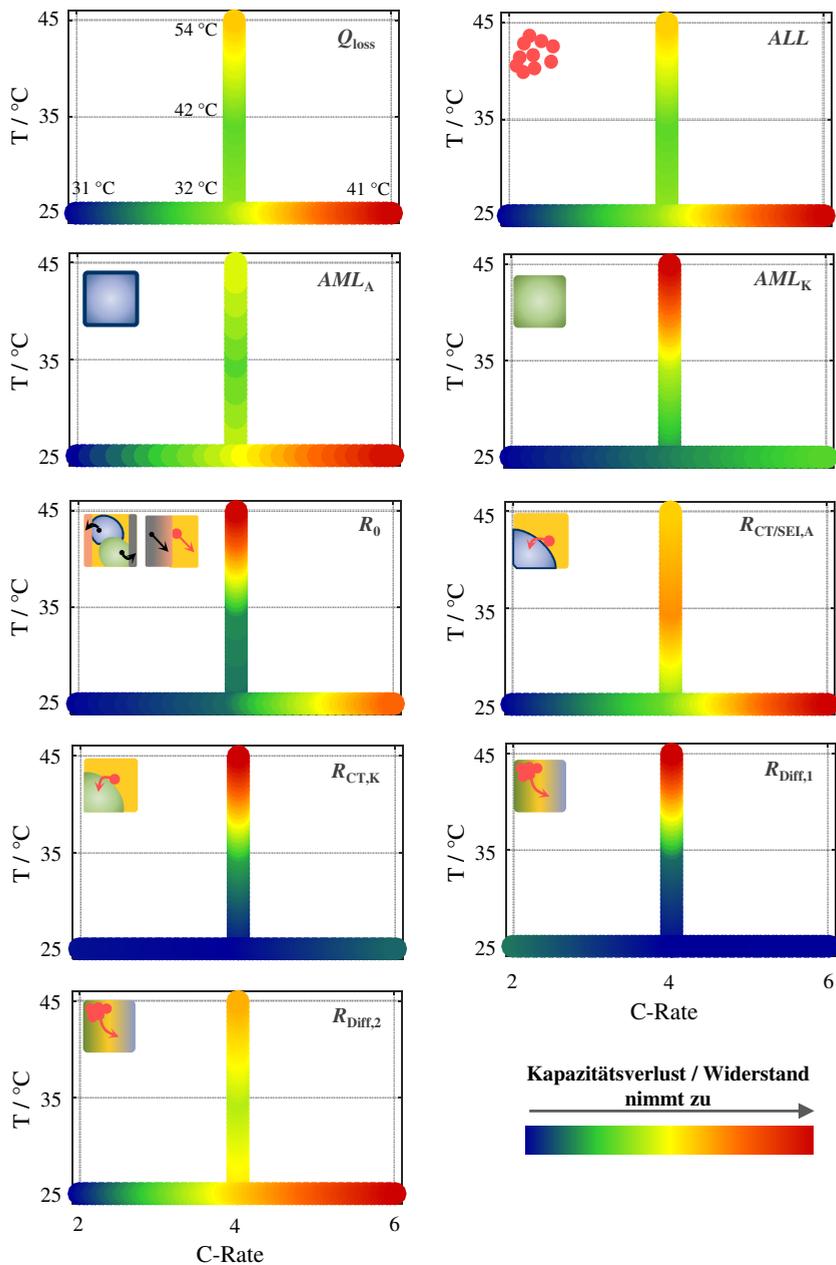


Abbildung 6.15: Degradation der Zelleigenschaften der Sony VTC5 Zelle in Abhängigkeit von Umgebungstemperatur und Stromrate. Im Diagramm zu Q_{loss} sind zusätzlich die durchschnittlichen Zelloberflächentemperaturen angegeben, die auch für alle weiteren Zelleigenschaften gelten. Der Farbverlauf von blau nach rot codiert den Anstieg (Widerstand) bzw. Verlust (Kapazität) linear ansteigend. Je nach Zelleigenschaft ist eine hohe Temperatur oder eine hohe Stromrate schädlicher.

wurde aufgrund der gewählten Ladestromstärke und der Betrachtung von Temperaturen über 25 °C ursprünglich davon ausgegangen, dass der Verlust von aktivem Lithium hauptsächlich durch SEI Bildung hervorgerufen wird. Da die Elektrolytzersetzung an der Graphitoberfläche, die zur Bildung der SEI führt, mit steigenden Temperaturen begünstigt wird, bei den Alterungsexperimenten jedoch ein minimaler Lithiumverlust bei 35 °C und nicht bei 25 °C auftritt, war die Annahme eventuell falsch. In [87] wird von einem Übergang des dominierenden Alterungsmechanismus bei 25 °C berichtet. Der Verlust von aktivem Lithium bei Temperaturen über 25 °C wird hauptsächlich der SEI Bildung zugeschrieben, während bei Temperaturen unter 25 °C Lithium Plating als Hauptursache genannt wird. In [63] wird in einer experimentellen Arbeit ein minimaler Kapazitätsverlust bei Zellen festgestellt, die bei einer Umgebungstemperatur von 35 °C zyklert wurden.

Um dem Phänomen nachzugehen, wurde die Zelle, die mit dem Profil B254C gealtert wurde, post-mortem in einer Glovebox geöffnet. Abb. 6.16a zeigt den äußeren Teil des Anodenwickels auf der nach innen gerollten Seite. Dieser Teil der Anode wird in geläufiger Literatur als Überhang bezeichnet [86]. Ihm liegt weder Aktivmaterial der Kathode gegenüber, noch ist die Rückseite des Wickels mit Graphit beschichtet. Während der Alterung hat sich auf diesem Teil der Anode eine graue Schicht gebildet. Bei Lithium Plating wurde bisher meist von einem eher silbrigen als grauen Film auf der Graphitoberfläche berichtet [88, 89]. Neben Lithium Plating besteht die Möglichkeit, dass im betroffenen Teil der Anode, im Gegensatz zum übrigen Teil, Lithium vollständig eingelagert wurde und im Laufe der Zyklierung nicht mehr aus dem Überhang ausgelagert werden konnte. Es ist unklar welcher Mechanismus zu diesem Phänomen führt und wie die Abhängigkeiten von Temperatur und Stromrate sind. Eine ausführlichere Untersuchung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

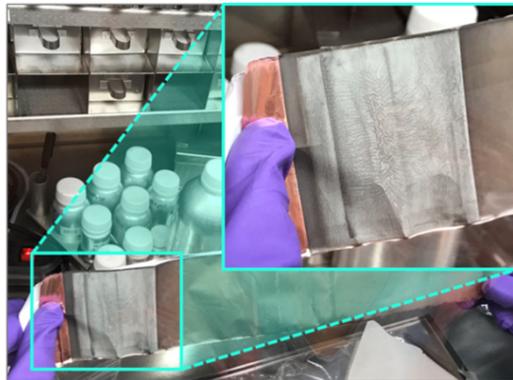


Abbildung 6.16: Post-mortem Untersuchung der mit dem Profil B254C gealterten Sony VTC5 Zelle. Äußerer Teil des Anodenwickels auf der nach innen gerollten Seite. Es ist ein klar abgetrennter, grauer Bereich zu erkennen.

Ein ähnliches Absinken des Widerstands $R_{CT/SEI,A}$, wie es in der vorliegenden Arbeit festgestellt wird, konnte auch in [82, 90] beobachtet werden. Das Absinken ist bei geringeren

Umgebungstemperaturen deutlich stärker als bei höheren und scheint ebenso bei höheren Strömen ausgeprägter zu sein als bei kleinen. Eine erste intuitiv erscheinende Möglichkeit ist, dass die Volumenausdehnung von Graphit bei der Belastung mit hohen Strömen zu Mikrorissen im Material führt und so die aktive Oberfläche vergrößert wird. Da der Widerstand invers proportional zur aktiven Oberfläche ist, wäre die Folge ein Absinken desselben. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich während der langen Lagerphase zwischen der Zellherstellung und dem Zeitpunkt, zu dem die Zellen zum ersten Mal betrieben werden, eine dicke SEI Schicht gebildet hat. Durch die Volumenausdehnung reißt die Schicht während der ersten Zyklen an vielen Stellen auf und es bildet sich auf der freigelegten Graphitoberfläche eine neue, zunächst dünne Schicht, die ein geringeres Hindernis für die Lithium Ionen darstellt. Für ein tieferes Verständnis dieses Effekts sind weiterführende Untersuchungen nötig.

6.2. Modellbildung: Parametrierung, Simulation und Validierung

6.2.1. Elektrisches Modell

In diesem Kapitel wird zunächst die Parametrierung des elektrischen Modells am Beispiel der Kokam Hochleistungszelle beschrieben. Im Anschluss werden der Ablauf einer Simulation sowie die zugrunde liegenden Formeln erläutert und die Simulationsergebnisse werden mit realen Messungen validiert. Zum Schluss wird evaluiert, inwieweit Modellparameter bei der Simulation des Verhaltens verschiedener Zelltypen übertragen werden können, um den Charakterisierungs- und Parametrierungsaufwand gering zu halten.

Parametrierung

Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung in Kapitel 6.1.1, d. h. die festgestellten Abhängigkeiten der Zelleigenschaften vom Ladezustand und von der Temperatur, müssen für das elektrische Modell mathematisch beschrieben werden.

Um die Gleichgewichtsspannung der Zelle zu simulieren, werden die Elektrodenpotentiale gegen Lithium benötigt. Wie in Kapitel 2.1.3 dargelegt, haben die Potentiale von Anode und Kathode $\varphi_{A/K}$ eine charakteristische Abhängigkeit vom Lithiierungsgrad und damit vom Ladezustand der Zelle. Die charakteristische Form lässt sich nicht mit einer mathematischen Gleichung beschreiben und es werden Lookup Tabellen hinterlegt, auf die während der Simulation zugegriffen wird. Die Gleichgewichtsspannung zeigt eine vernachlässigbar kleine Abhängigkeit von der Temperatur, die nicht im Modell berücksichtigt wird.

Die Parametrierung der Verlustprozesse wird anhand der Widerstände erklärt, bei der jeweiligen Zeitkonstante wird analog vorgegangen. In Abbildung 6.17a ist der tatsächliche

Verlauf der hochfrequenten Widerstandsanteile in Abhängigkeit vom Ladezustand sowie deren Beschreibung im Modell zu sehen, die im Folgenden erläutert wird.

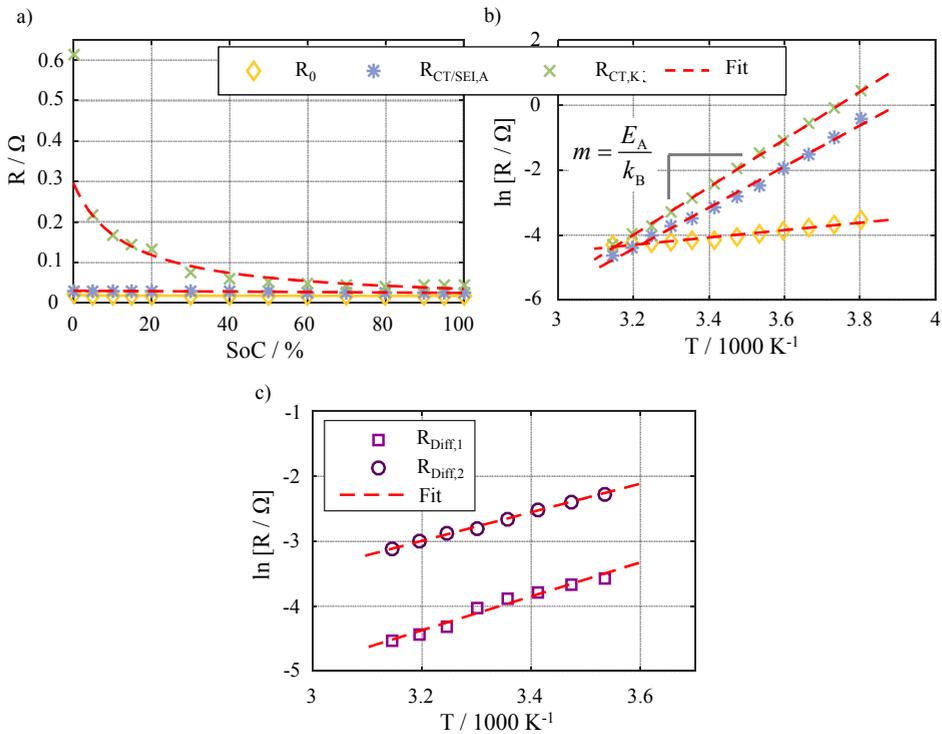


Abbildung 6.17: Abhängigkeiten der Zelleigenschaften und deren Beschreibung im Modell (rot gestrichelt). a) Hochfrequente Widerstandsanteile in Abhängigkeit vom Ladezustand, b) hochfrequente Widerstandsanteile in Abhängigkeit von der Temperatur, c) niederfrequente Widerstandsanteile in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der Ladungstransferwiderstand einer Elektrode hängt theoretisch nach folgender Gleichung vom Ladezustand ab [85]:

$$R_{CT} \sim \frac{1}{soc^\alpha \cdot (100 - soc)^{1-\alpha}} \quad (6.1)$$

Der Zusammenhang beschreibt eine badewannenförmige Abhängigkeit vom Ladezustand. Durch den Exponent α wird eine Asymmetrie ausgedrückt, die Variable soc stellt den Ladezustand der jeweiligen Elektrode dar. Der Ladungstransferwiderstand wird in der vorliegenden Arbeit jedoch durch Messungen an der Zelle bestimmt und der SoC-Bereich der Elektrode ist nicht identisch mit dem der Zelle. Aus diesem Grund muss der Zellladezustand umgerechnet werden, um einen Fit des Ladungstransferwiderstands mit Gleichung 6.1 zu ermöglichen und den Parameter α für das Modell zu bestimmen. Der Unterschied zwischen Elektroden- und Zellladezustand wird anhand von Abb. 6.18 am Beispiel der Kathode

verdeutlicht. Die Speicherkapazität der Kathode wird in der Zelle nicht voll ausgenutzt und so ist der Ladezustand der Kathode soc_K erst bei einem (fiktiven) Zellladezustand $soc_{\min} = -8\%$ gleich 0% und bei einem (fiktiven) Zellladezustand $soc_{\max} = 105\%$ gleich 100% . Die Umrechnung findet folgendermaßen statt:

$$soc_K(soc) = \frac{soc - p_2}{p_1} \quad (6.2)$$

mit $p_1 = soc_{\max} - soc_{\min}$ und $p_2 = soc_{\min}$. Folglich ergibt sich für die SoC-abhängige Beschreibung des Ladungstransferwiderstands der Kathode:

$$R_{CT,K}(soc_K) = \frac{A_{CT,K}}{soc_K^\alpha \cdot (100 - soc_K)^{1-\alpha}} \quad (6.3)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor $A_{CT,K}$. Der Parameter α nimmt bei der Kokam Hochleistungszelle den Wert 1 an und drückt somit eine starke Asymmetrie aus. Die Asymmetrie ist dem Umstand geschuldet, dass der Ladungstransferwiderstand der Kathode bei hohen Ladezuständen kaum anwächst. Bei anderen Zellen (Sony VTC4, VTC5) ergibt sich ein kleinerer Wert für α , und der Widerstand steigt im hohen SoC-Bereich entsprechend an.

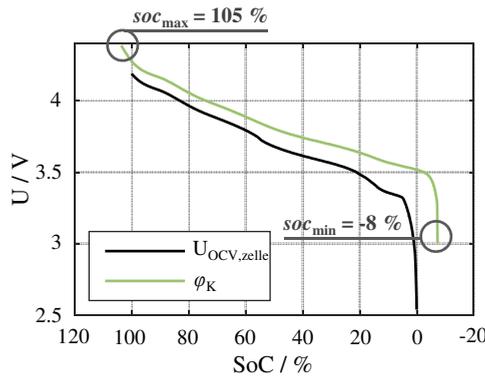


Abbildung 6.18: Gleichgewichtsspannung der Zelle $U_{OCV,zelle}$ und Kathodenpotential φ_K aufgetragen über dem Zellladezustand. Die Speicherkapazität der Elektrode wird in der Zelle nicht voll ausgenutzt und ihr Ladezustand unterscheidet sich somit vom Zellladezustand.

Da beim SEI- und Ladungstransferprozess der Anode der SoC-unabhängige SEI Prozess überwiegt und messtechnisch nicht vom Ladungstransfer zu trennen ist, ist ein Fit für den Ladungstransferprozess wie bei der Kathode nicht möglich. Der leichte Anstieg des Widerstands $R_{CT/SEI,A}$ bei niedrigen Ladezuständen aufgrund des Anstiegs des Ladungstransferwiderstands kann mit einer Geraden beschrieben werden:

$$R_{CT/SEI,A}(soc) = y_{0,CT/SEI,A} + m_{CT/SEI,A} \cdot soc \quad (6.4)$$

Der ohmsche Widerstand R_0 ist unabhängig vom Ladezustand und es wird ein konstanter Wert hinterlegt.

Die Impedanz der Festkörperdiffusion in einer Elektrode ist laut [85] abhängig vom Ladezustand gemäß:

$$Z_{\text{Diff}} \sim \frac{1}{\text{soc}} + \frac{1}{100 - \text{soc}} \quad (6.5)$$

Der Zusammenhang beschreibt einen Anstieg bei hohen und niedrigen Ladezuständen. Die Elektrolytdiffusion ist dagegen unabhängig vom Ladezustand. Da die Diffusionsanteile $R_{\text{Diff},1/2}$ bisher nicht dem physikalischen Ursprung zugeordnet werden können und sich deswegen kein physikalisch sinnvoller Verlauf ergibt, ist die Anwendung des Zusammenhangs 6.5 nicht sinnvoll. Für die Diffusionswiderstände $R_{\text{Diff},1/2}$ werden stattdessen Lookup Tabellen im Modell hinterlegt.

Die Temperaturabhängigkeit aller Widerstandsanteile (siehe Abb. 6.17b und c) kann mit der Arrheniusgleichung quantifiziert werden, die für sehr viele physikalische und chemische Prozesse gilt [2]:

$$R(T) = R_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (6.6)$$

R_{base} ist ein präexponentieller Faktor, k_B die Boltzmann Konstante, E_A die Aktivierungsenergie und T die Temperatur in Kelvin. Üblicherweise erfolgt die Darstellung der Werte logarithmisch gegen den Kehrwert der Temperatur. Dabei erscheint die Abhängigkeit von der Temperatur als eine Gerade, deren Steigung m sich aus der Aktivierungsenergie ergibt:

$$\ln(R(T)) = \ln(R_{\text{base}}) + \frac{E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} = y_0 + m \cdot \frac{1}{T} \quad (6.7)$$

Für eine übersichtlichere Skalierung der x-Achse, wird $1000/T$ eingesetzt. Die Aktivierungsenergie des Ladungstransferwiderstands der Kathode $R_{\text{CT},K}$ ergibt sich zu 0,63 eV und ist konsistent mit Werten, die in der Literatur zwischen 0,6 eV für LCO [91] und 0,64 eV für NCA [92] angegeben werden. Die Aktivierungsenergie des SEI- und Ladungstransferprozesses der Anode $R_{\text{CT}/\text{SEI},A}$ ist 0,54 eV. In [93] wird ein Wert von 0,5 eV für den SEI Widerstand auf Graphit berichtet. In [31] werden der Ladungstransferprozess der Anode und der SEI Prozess durch Experimentalzellmessungen getrennt voneinander identifiziert. Die Beschreibung der Prozesse mit einem Modell basierend auf RQ Elementen liefert eine Aktivierungsenergie von ca. 0,7 eV für den Ladungstransferwiderstand und ca. 0,3 eV für den SEI Widerstand. Die hier ermittelte Aktivierungsenergie von 0,54 eV für die Zusammenfassung der beiden Widerstände zu $R_{\text{CT}/\text{SEI},A}$ entspricht knapp dem Mittel der beiden Werte. Die Aktivierungsenergien der beiden Diffusionswiderstände resultieren in 0,23 eV ($R_{\text{Diff},1}$) und 0,19 eV ($R_{\text{Diff},2}$). Da der physikalische Ursprung (Festkörperdiffusion in Anode bzw. Kathode oder Elektrolytdiffusion) nicht geklärt werden konnte, wird auf einen Vergleich mit Literaturwerten für die Aktivierungsenergie der Diffusion verzichtet. Bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie des ohmschen Widerstands R_0 muss die Leitfähigkeit der metalli-

schen Stromableiter $\sigma_{\text{Ku}/\text{Al}}$ berücksichtigt und das Arrheniusgesetz, wie in [94] beschrieben, leicht modifiziert werden:

$$R_0(T) = R_{\sigma, \text{Ku}/\text{Al}} + R_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (6.8)$$

Die metallische Leitfähigkeit sinkt mit steigender Temperatur [95], ist aber absolut so groß, dass die Auswirkung auf den ohmschen Widerstand im betrachteten Temperaturbereich sehr gering ist. Die Aktivierungsenergie des R_0 ergibt sich zu 0,1 eV. In [31, 84, 96] werden für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Elektrolyten Werte zwischen 0,11 eV und 0,2 eV angegeben.

Simulation

In Abb. 6.19 ist der Aufbau des elektrischen Modells, das in MATLAB implementiert ist, grafisch dargestellt. Sämtliche Parameter und Lookup Tabellen, die während der Modellparametrierung entstehen und die Zelleigenschaften beschreiben, fließen in das Modell ein. Außerdem wird ein Belastungsprofil übergeben, das aus der Betriebszeit t_B , dem Strom I , der Temperatur T und dem Startladezustand $\text{soc}_{\text{start}}$ besteht.

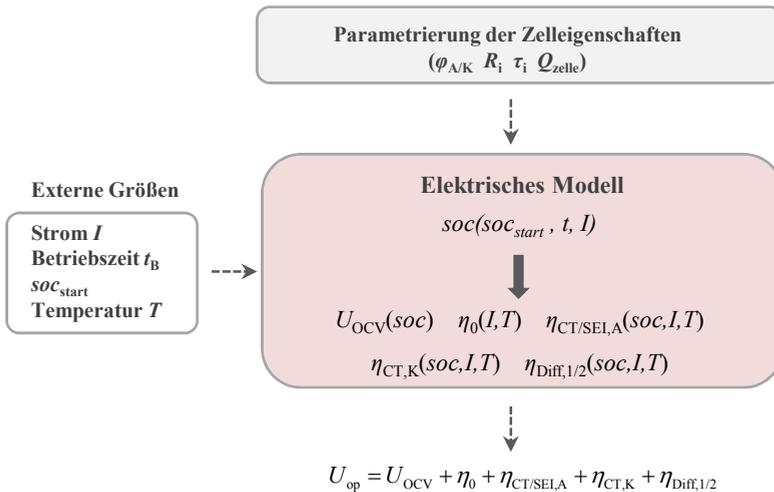


Abbildung 6.19: Aufbau des elektrischen Modells.

Zunächst muss durch die Integration des Stroms über der Zeit die geflossene Ladungsmenge zu jedem Zeitpunkt k bestimmt werden. Bei Kenntnis der Zellkapazität Q_{zelle} und des Startladezustands kann der Ladezustand der Zelle berechnet werden:

$$\Delta Q(k) = \Delta t_B(k) \cdot I(k) \quad (6.9)$$

$$soc(k) = soc(k-1) + \frac{\Delta Q(k)}{Q_{zelle}} \cdot 100\% \quad (6.10)$$

Da die meisten Zelleigenschaften abhängig vom Ladezustand sind, kann so zu jedem Zeitpunkt der Simulation der korrekte Wert aus einer Lookup Tabelle gewählt, bzw. über die entsprechende Gleichung berechnet werden.

Im Anschluss wird geprüft, ob eine Simulation des gewünschten Belastungsprofils möglich ist oder ob die Zelle unter- bzw. überladen wird, weil die Dauer der Belastung zu lange oder der Strom zu groß ist:

$$0\% \leq soc(k) \leq 100\% \quad \forall k \quad (6.11)$$

Dann müssen die Gleichgewichtsspannung und die Überpotentiale zu jedem Zeitpunkt k berechnet werden. Die Elektrodenpotentiale sind in einer Lookup Tabelle hinterlegt und der korrekte Wert wird abhängig vom Ladezustand ausgewählt. Die Gleichgewichtsspannung der Zelle kann dann mit Gleichung 2.6 berechnet werden.

Die Berechnung des ohmschen Überpotentials η_0 erfolgt zu jedem Zeitpunkt mithilfe des ohmschen Gesetzes:

$$\eta_0(k) = R_0(T) \cdot I(k) \quad (6.12)$$

Im Gegensatz zum ohmschen Überpotential sind die übrigen Überpotentiale bei Anlegen eines Stroms nicht instantan aufgebaut. Sie benötigen, abhängig von der Zeitkonstante, eine gewisse Zeit um ihre volle Höhe zu erreichen. Die Quantifizierung der Ladungstransferprozesse erfolgt im Frequenzbereich mit RQ Elementen, die Widerstand und Zeitkonstante liefern, aber nicht in den Zeitbereich transformierbar sind. Das zeitabhängige Spannungsverhalten eines RC Elements kann dagegen durch Laplace-Transformation abgeleitet werden [97]:

$$\eta = R \cdot I \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] = \eta_{\max} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (6.13)$$

Dem zeitabhängigen Verhalten wird durch die e-Funktion nachgekommen, die für fortschreitende Zeit gegen Null geht. Die Zeitkonstante bestimmt, wie schnell der Wert der e-Funktion sinkt, d. h. wie schnell sich die Überspannung η aufbaut und ihren maximalen Wert η_{\max} erreicht. Abb. 6.20 zeigt die Impedanz eines RC ($n = 1$) und eines RQ ($n = 0,7$) Elements mit ansonsten identischen Parametern. Der Widerstand unterscheidet sich nicht, d. h. der Realteil in der Ortskurve und die Fläche unter der DRT sind jeweils gleich groß. Auch die charakteristische Frequenz stimmt überein, d. h. der Peak in der DRT befindet sich an der gleichen Position. Lediglich die Verteilung der Zeitkonstanten um den Hauptpeak in der DRT weicht voneinander ab und gibt beim RQ Element die lokal verschiedenen R- und C-Werte in realen Elektrodenstrukturen wieder.

In verschiedenen wissenschaftlichen Arbeiten wird das Verhalten eines RQ Elements mit mehreren RC Elementen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten angenähert, um die Verteilung der Zeitkonstanten nachzubilden [4, 43]. Die zusätzlichen Elemente verursachen aber einen Verlust an physikalischer Genauigkeit. Da die Zeitkonstante der Ladungstransferprozesse

einer Lithium-Ionen Zelle sich in einer Größenordnung von 0,001 bis 0,5 s (0,5 s entspricht einer worst-case Abschätzung bei einer Zelltemperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) befindet, ist die korrekte Verteilung für das zeitabhängige Verhalten in der Praxis nur in Extremfällen (z. B. bei hohen Anlaufströmen elektrischer Maschinen im Millisekundenbereich) relevant. Der Fehler, der durch die Vernachlässigung der Verteilung der Zeitkonstanten entsteht, wird akzeptiert und die Widerstände $R_{CT,K}$ bzw. $R_{CT/SEI,A}$ und die entsprechenden Zeitkonstanten werden in Gleichung 6.13 eingesetzt, um die Überpotentiale $\eta_{CT,K}$ und $\eta_{CT/SEI,A}$ zu berechnen:

$$\eta_{CT/SEI,A}(k) = R_{CT/SEI,A}(soc, T) \cdot I(k) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t_B(k)}{\tau_{CT/SEI,A}(soc, T)}\right) \right] \quad (6.14)$$

$$\eta_{CT,K}(k) = R_{CT,K}(soc, T) \cdot I(k) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t_B(k)}{\tau_{CT,K}(soc, T)}\right) \right] \quad (6.15)$$

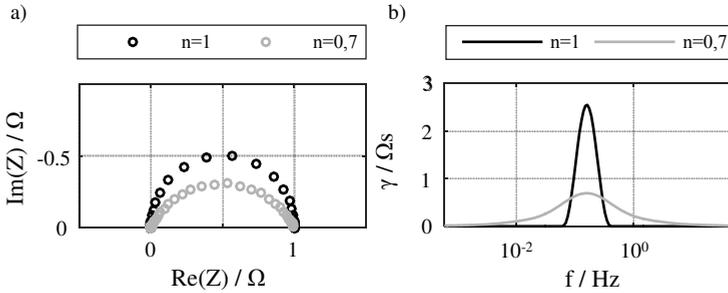


Abbildung 6.20: Impedanz eines RC ($n = 1$) und eines RQ ($n = 0,7$) Elements mit ansonsten identischen Parametern. a) Nyquist Plot, b) DRT.

Die Quantifizierung der Diffusionsüberpotentiale $\eta_{\text{Diff},1/2}$ erfolgt im Zeitbereich und in die entsprechende Gleichung müssen lediglich die korrekten Werte des jeweiligen Betriebspunkts eingesetzt werden:

$$\eta_{\text{Diff},1/2}(k) = R_{\text{Diff},1/2}(soc, T) \cdot I(k) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\sqrt{t_B(k)}}{\tau_{\text{Diff},1/2}(soc, T)}\right) \right] \quad (6.16)$$

Die Arbeitsspannung U_{op} wird dann aus der Gleichgewichtsspannung und den Überpotentia-len berechnet:

$$U_{\text{op}}(k) = U_{\text{OCV}}(k) + \eta_0(k) + \eta_{CT/SEI,A}(k) + \eta_{CT,K}(k) + \eta_{\text{Diff},1/2}(k) \quad (6.17)$$

Eine Unterscheidung zwischen Ladung und Entladung erfolgt über das Vorzeichen des zu jedem Zeitpunkt anliegenden Stroms. Ist der Strom negativ, hat auch das Überpotential ein negatives Vorzeichen und der absolute Wert wird von der Gleichgewichtsspannung abgezogen. Ist er positiv, hat das Überpotential ein positives Vorzeichen.

Die Widerstände und Zeitkonstanten, die in die Gleichungen 6.12, 6.14, 6.15 und 6.16 eingesetzt werden, müssen entsprechend des Ladezustands und der Temperatur zu jedem Zeitpunkt korrekt bestimmt werden. Dafür werden die im Abschnitt „Parametrierung“ beschriebenen Gleichungen und Lookup Tabellen verwendet. Eine Besonderheit ist die temperatur- und SoC-abhängige Beschreibung der Widerstände und Zeitkonstanten. Da deren Temperaturabhängigkeit nur bei einem Ladezustand (50 %) und die SoC-Abhängigkeit nur bei einer Temperatur (25 °C) messtechnisch bestimmt wurde, wird zunächst zu jedem Zeitpunkt k der Simulation der korrekte Wert $R_{i,T25}$ bzw. $\tau_{i,T25}$ abhängig vom Ladezustand bestimmt, unter der Annahme, dass die Zelltemperatur T gleich 25 °C wäre. Für die anschließende Berechnung des temperaturabhängigen Wertes wird Gleichung 6.7 herangezogen, wobei der Parameter y_0 durch den SoC-abhängigen Wert $\ln(R_{i,T25})$ bzw. $\ln(\tau_{i,T25})$ ersetzt wird. Ausgehend von diesem Wert wird mithilfe der Aktivierungsenergie E_A , bzw. der Steigung der Geraden m , die sich daraus ergibt, der korrekte Wert entsprechend der tatsächlichen Zelltemperatur berechnet. Da y_0 nun nicht mehr dem y-Achsen Abschnitt ($T \rightarrow \infty$) sondern dem Wert bei 25 °C ($T = 298\text{ K}$) entspricht, muss die Gleichung angepasst werden:

$$R_i(soc, T) = \exp \left[\ln(R_{i,T25}(soc)) + m_{i,R} \cdot \left[\frac{1}{T(k)} - \frac{1}{298} \right] \right] \quad (6.18)$$

wobei $R_{0,T25}(soc)$ konstant ist, $R_{CT,K,T25}(soc)$ bzw. $R_{CT/SEI,A,T25}(soc)$ mit Gleichung 6.3 bzw. 6.4 berechnet wird und $R_{Diff,T25}(soc)$ in einer Lookup Tabelle hinterlegt ist.

Bei dynamischen Stromprofilen, bei denen sich Belastungs- und Pausephasen, Lade- und Entladephasen sowie Phasen mit unterschiedlichen Stromstärken abwechseln, ist der Auf- bzw. Abbau der Überpotentiale im Zeitverlauf davon abhängig, welche Art von Lastwechsel stattfindet. Im Folgenden werden alle zu unterscheidenden und in Abb. 6.21 gezeigten Fälle aufgeführt und jeweils die Berechnung des Überpotentials erläutert. Die volle Höhe des Überpotentials bei gegebenem Strom wird stets mit η_{\max} bezeichnet und das Überpotential, das zum Zeitpunkt vor dem Wechsel besteht, mit η_{ist} . Die Fallunterscheidung wird anhand von Gleichung 6.13 erläutert, im Fall des Diffusionsüberpotentials wird t durch \sqrt{t} ersetzt.

1. $I(k-1) = 0$ und $I(k) \neq 0$: Wechsel von Pause zu Strombelastung (Abb. 6.21a)

Der Zeitvektor t muss auf Null gesetzt werden. Wird der Zeitvektor nicht zurückgesetzt nimmt die e-Funktion in Gleichung 6.19 zu Beginn der Strombelastung nicht den Wert 1 an und das Überpotential ist sofort zu einem Teil aufgebaut. In der dem Wechsel vorangehenden Pausephase kann ein noch nicht vollständig abgebautes Überpotential η_{ist} bestehen. Ist das der Fall, besteht η_{ist} weiter und es wird lediglich die Differenz zu η_{\max} mit entsprechender Zeitkonstante aufgebaut:

$$\eta = (\eta_{\max} - \eta_{\text{ist}}) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] + \eta_{\text{ist}} \quad (6.19)$$

In Abb. 6.21a besteht am Ende der Pausephase kein Überpotential η_{ist} und das aufgrund des negativen Stroms negative Überpotential η_{max} baut sich bei Strombelastung auf.

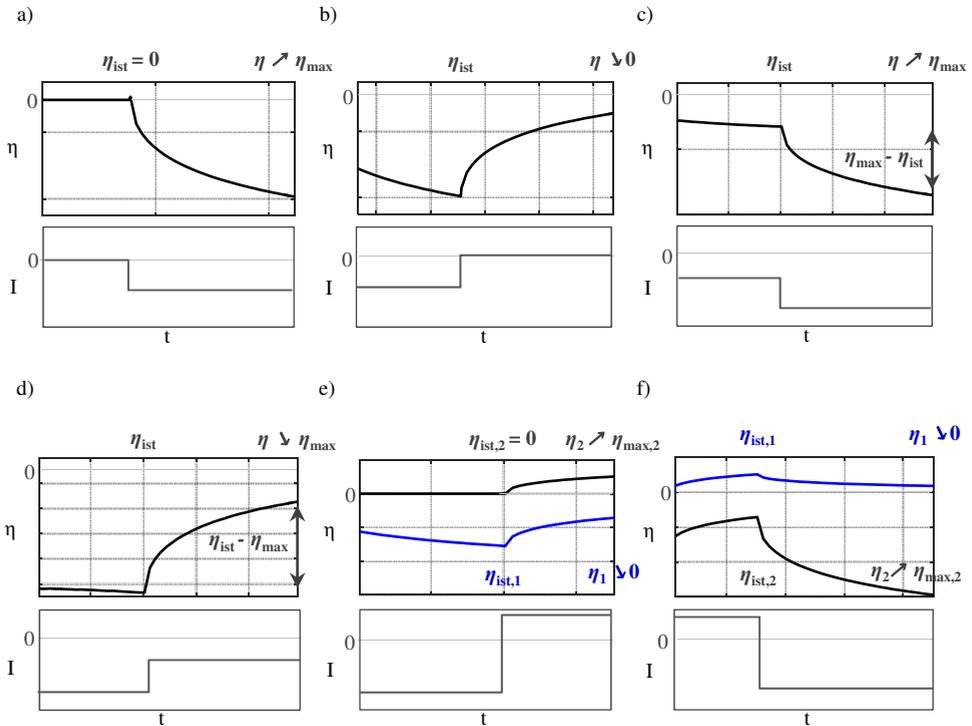


Abbildung 6.21: Verlauf des Überpotentials bei verschiedenen Lastwechslern. a) Wechsel von Pause zu Strombelastung, b) Wechsel von Strombelastung zu Pause, c) Wechsel von kleiner Stromstärke zu großer Stromstärke, d) Wechsel von großer Stromstärke zu kleiner Stromstärke, e) Richtungswechsel von negativem Strom zu positivem Strom, f) Richtungswechsel von positivem Strom zu negativem Strom.

2. $I(k-1) \neq 0$ und $I(k) = 0$: Wechsel von Strombelastung zu Pause (Abb. 6.21b)

Der Zeitvektor t muss auf Null gesetzt werden. Das Überpotential η_{ist} , das sich während der Strombelastungsphase aufgebaut hat, wird nun mit entsprechender Zeitkonstante abgebaut:

$$\eta = \eta_{\text{ist}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.20)$$

3. $I(k-1) \neq 0$ und $|I(k)| > |I(k-1)|$: Wechsel von kleiner zu großer Stromstärke (Abb. 6.21c)

Der Zeitvektor t muss auf Null gesetzt werden. Das Überpotential η_{ist} , das am Ende der Belastungsphase mit kleiner Stromstärke besteht, besteht weiter und es wird lediglich die Differenz zu η_{max} mit entsprechender Zeitkonstante aufgebaut:

$$\eta = (\eta_{\max} - \eta_{\text{ist}}) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] + \eta_{\text{ist}} \quad (6.21)$$

4. $I(k) \neq 0$ und $|I(k)| < |I(k-1)|$: Wechsel von großer zu kleiner Stromstärke (Abb. 6.21d)
Der Zeitvektor t muss auf Null gesetzt werden. Die Differenz zwischen dem Überpotential η_{ist} , das am Ende der Belastungsphase mit großer Stromstärke besteht, und dem Überpotential η_{\max} der Belastungsphase mit kleiner Stromstärke wird mit entsprechender Zeitkonstante abgebaut und η_{\max} besteht weiter.

$$\eta = (\eta_{\text{ist}} - \eta_{\max}) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \eta_{\max} \quad (6.22)$$

5. $I(k) \neq 0$ und $I(k-1) \neq 0$ und $I(k) \cdot I(k-1) < 0$: Stromrichtungswechsel (Abb. 6.21e, f)
Der Zeitvektor t muss auf Null gesetzt werden. Aufgrund der sehr kleinen Zeitkonstante der Ladungstransferprozesse wird hier vereinfachend angenommen, dass das Überpotential der vorherigen Stromrichtung sofort abgebaut ist und das Überpotential der neuen Stromrichtung mit entsprechender Zeitkonstante aufgebaut wird. Diese Annahme kann im Fall der Diffusionsprozesse aufgrund der deutlich größeren Zeitkonstante nicht getroffen werden. Bei der vorherigen Belastungsphase haben sich, aufgrund der begrenzten Diffusionsgeschwindigkeit von Lithium, Konzentrationsgradienten aufgebaut, die sich beim Stromrichtungswechsels langsam umkehren. Dem Effekt kann im Modell nicht nachgekommen werden, indem lediglich das Überpotential der neuen Stromrichtung aufgebaut wird. Dem würde die Annahme zu Grunde liegen, dass zum Zeitpunkt des Lastwechsels keine Konzentrationsgradienten aus der vorherigen Belastungsphase bestehen, bzw. dass die Gradienten sofort abgebaut sind. Um eine korrekte Simulation zu ermöglichen, wird das Diffusionsüberpotential in zwei Teile aufgeteilt. Bei einem Stromrichtungswechsel wird das Überpotential aus der vorherigen Belastungsphase $\eta_{\text{ist},1}$ mit entsprechender Zeitkonstante abgebaut, bis ein erneuter Richtungswechsel stattfindet:

$$\eta_1 = \eta_{\text{ist},1} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.23)$$

Das Überpotential der neuen Stromrichtung $\eta_{\max,2}$ wird mit entsprechender Zeitkonstante aufgebaut, unter Berücksichtigung eines eventuell noch bestehenden Überpotentials $\eta_{\text{ist},2}$, das nach einer weiter zurückliegenden Belastungsphase in dieselbe Stromrichtung noch nicht vollständig abgebaut ist:

$$\eta = (\eta_{\max,2} - \eta_{\text{ist},2}) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] + \eta_{\text{ist},2} \quad (6.24)$$

In Abb. 6.21e besteht zum Zeitpunkt des Lastwechsels kein Überpotential $\eta_{\text{ist},2}$ und das aufgrund des nun positiven Stroms positive Überpotential $\eta_{\max,2}$ baut sich bei Strombelastung auf. In Abb. 6.21f besteht beim Lastwechsel ein Überpotential $\eta_{\text{ist},2}$ aus einer

zeitlich weiter zurückliegenden Belastungsphase mit negativem Strom, das nun weiter besteht, und die Differenz zu $\eta_{\max,2}$ baut sich auf.

6. ($I(k) = I(k-1)$ und $I(k) \cdot I(k-1) > 0$) oder ($I(k) = 0$ und $I(k-1) = 0$): Beibehalten einer Strombelastung oder einer Pause

Das Überpotential wird entsprechend der Fälle 1-5 berechnet, aber der Zeitvektor wird nicht auf Null gesetzt, sondern läuft weiter.

Es ist anzumerken, dass diese Art der Simulation der Übergänge nicht die einzig mögliche ist. In Fall 3 wird bspw. ein eventuell schon bestehendes Überpotential η_{ist} berücksichtigt, indem es weiter besteht und die Differenz zu η_{\max} mit zurückgesetztem Zeitvektor aufgebaut wird. Eine andere Möglichkeit ist, auszurechnen, zu welchem Zeitpunkt t_0 der Wert η_{ist} aufgebaut wäre, wenn der Aufbau von η_{\max} mit entsprechender Zeitkonstante erfolgen würde:

$$\eta_{\text{ist}} = \eta_{\max} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t_0}{\tau}\right) \right] \leftrightarrow t_0 = -\ln\left(1 - \frac{\eta_{\text{ist}}}{\eta_{\max}}\right) \cdot \tau \quad (6.25)$$

Der Zeitvektor wird dann auf $t_0 (\neq 0)$ gesetzt und η_{\max} mit entsprechender Zeitkonstante aufgebaut.

Validierung und Modellgrenzen

In Abb. 6.22a wird der einfache Fall einer Entladekennlinie simuliert. Beim Vergleich mit der tatsächlich gemessenen Kennlinie fällt auf, dass die simulierte Arbeitsspannung in einem weiten Bereich zu hoch ist. Der Simulationsfehler wird in Abb. 6.22b und c bei verschiedenen Entladeströmen und Temperaturen quantifiziert. Er steigt systematisch mit steigender Stromstärke leicht, und mit sinkender Temperatur deutlich an. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass ein zusätzlicher Effekt bestehen muss, der im Modell bisher nicht berücksichtigt wird und der die Arbeitsspannung der Zelle beim Entladen weiter senkt.

In der Literatur sind zwei zusätzliche Effekte zu finden, die beim Betrieb der Zelle zu einem Überpotential führen und die durch Messungen im stationären Zustand nicht bzw. nicht ausreichend berücksichtigt werden:

- I) Konzentrationsgradienten im Elektrolyt, die zu einem Konzentrationsüberpotential führen, das über dem Elektrolytvolumen abfällt [35, 46, 47, 82].
- II) Inhomogene Ladungsverteilung in nichtidealen Elektroden mit realer Mikrostruktur [5].

In Abb. 6.23a ist der Fehler bei der Simulation einer Entladekennlinie mit einer Stromrate von 0,5C über der Zeit aufgetragen. Abb. 6.23b zeigt die Fehler bei der Simulation von Entladekennlinien mit einer Stromrate von 0,5C, wobei die Entladung bei den Ladezuständen 100%, 70% und 50% startet. Das bedeutet, dass sich die Dauer der Entladung bis die Zelle leer ist zwischen den drei Fällen unterscheidet. Dabei fällt auf, dass

- I) ein Beitrag besteht, der sich mit der Zeit aufbaut und zu sättigen scheint (siehe Abb. 6.23a).

II) ein Beitrag besteht, der, unabhängig von der Dauer der Entladung, in den SoC-Bereichen 75-85 % und 0-50 % ausgeprägte Charakteristika aufweist (siehe Abb. 6.23b).

Beide Beiträge überlagern sich in den entsprechenden SoC-Bereichen.

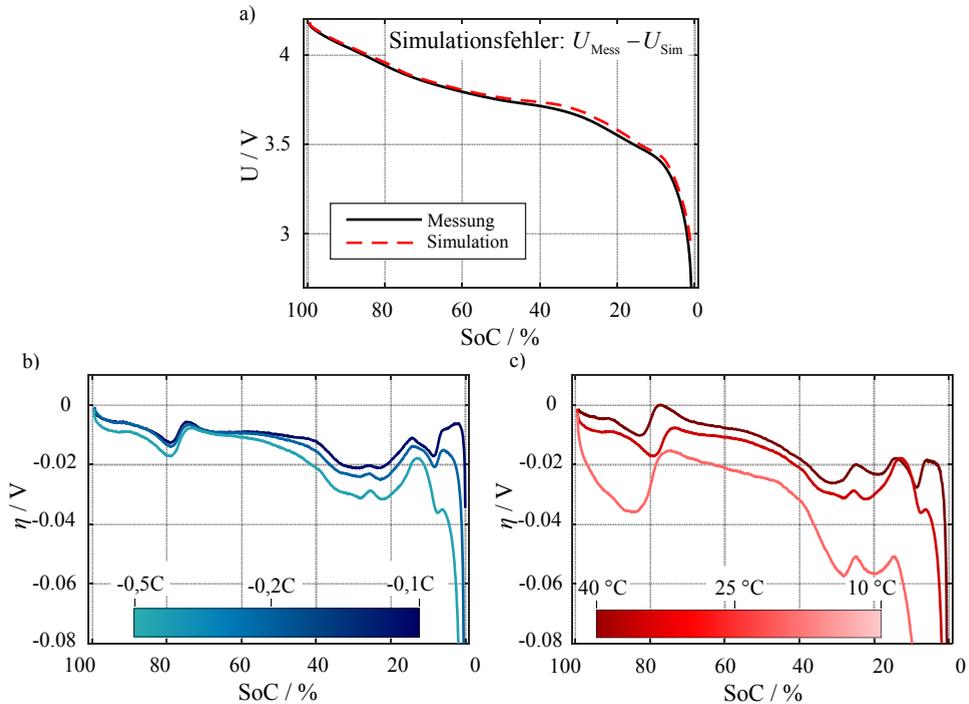


Abbildung 6.22: a) Simulation einer Entladekennlinie der Kokam Hochleistungszelle mit $I = 0,5C$ bei 25°C . Der Simulationsfehler ergibt sich aus der Differenz zwischen der gemessenen Arbeitsspannung U_{Mess} und der simulierten Arbeitsspannung U_{Sim} . b) Fehler bei der Simulation von Entladekennlinien mit verschiedenen Stromraten bei 25°C . c) Fehler bei der Simulation von Entladekennlinien mit $I = 0,5C$ bei verschiedenen Temperaturen.

Fehlerbeitrag I: Nach dem schon früh entwickelten Modell von Fuller, Doyle und Newman [46] hängt das Überpotential im Elektrolyt η_E nicht nur von der ionischen Leitfähigkeit σ_E ab, sondern auch von der Konzentration an Ionen im Elektrolytvolumen. In [48] wird das Überpotential η_E wie folgt berechnet:

$$\eta_E = \frac{I}{\sigma_E} + \frac{R_U \cdot T \cdot (1 - t_0^+)}{z \cdot F} \cdot \nabla \ln(c_E) \quad (6.26)$$

Der erste Summand steht für das Überpotential aufgrund der begrenzten ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten σ_E und deckt sich mit dem ohmschen Verlustbeitrag η_0 in der vorliegenden Arbeit. Der zweite Summand beschreibt das Überpotential durch Konzentrationsgradienten im Elektrolyt. R_U ist die Gaskonstante, T die Temperatur, t_0^+ die Transportzahl,

z die Ladungszahl, F die Faradaykonstante und c_E die Konzentration von Lithium Ionen im Elektrolyt. Für eine detailliertere Beschreibung von Gleichung 6.26 sei auf die oben angegebenen Quellen verwiesen. Wichtig ist, dass dieser Verlustbeitrag durch das von Konzentrationsgradienten verursachte elektrische Feld im Elektrolyt entsteht und nicht mit der Diffusionsimpedanz verwechselt werden sollte [35]. Die Diffusion von Lithium Ionen im Elektrolyt an die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt beeinflusst, ebenso wie die Festkörperdiffusion, den Ladungstransfer an der Grenzfläche und wurde schon in Kapitel 6.1.1 behandelt. Die Konzentrationsgradienten im Elektrolyt steigen während des Betriebs mit der Zeit an und sind zudem von der Stromstärke abhängig [47]. Sie repräsentieren einen nichtstationären Modellparameter, der durch Messungen im stationären Zustand, wie sie in dieser Arbeit bisher erfolgt sind, nicht berücksichtigt wird.

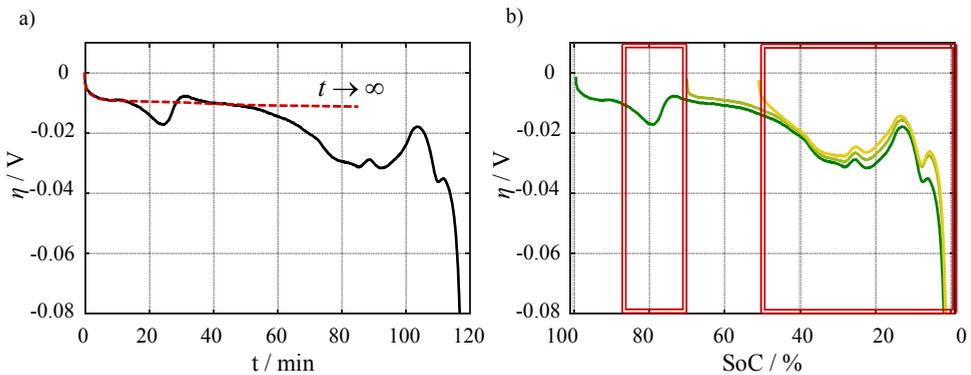


Abbildung 6.23: a) Fehler bei der Simulation einer Entladekennlinie der Kokam Hochleistungszelle mit $I = 0,5C$ bei 25°C , aufgetragen über der Simulationszeit. Es scheint ein Fehlerbeitrag zu bestehen, der sich mit der Zeit aufbaut und sättigt. b) Fehler bei der Simulation von Entladekennlinien mit $I = 0,5C$ bei 25°C mit unterschiedlichen Startladezuständen. Es scheint ein Fehlerbeitrag zu bestehen, der, unabhängig von der Dauer der Entladung, in den SoC-Bereichen 75-85 % und 0-50 % ausgeprägte Charakteristika aufweist.

Fehlerbeitrag II: Die Interkalation von Lithium in die Lagen der Graphitpartikel folgt dem Stufenmechanismus, der in Kapitel 2.1.2 erklärt ist. In den SoC-Bereichen 75-85 % und 0-50 % weist das Potential der Graphitanode φ_A der Kokam Hochleistungszelle, wie in Abb. 6.24 gezeigt, Stufen (II und III-IV) auf. Eine mögliche Erklärung für erhöhte Simulationsfehler in den genannten SoC-Bereichen ist die Bildung einer inhomogenen Ladungsverteilung und eines Lithium Gradienten in der Graphitanode: Kleine Partikel werden schneller geladen als große und Partikel in der Nähe des Separators werden schneller geladen als Partikel in der Nähe des Ableiters. Elektrolytverarmung in den Poren der Elektrode kann dazu führen, dass ganze Partikel isoliert werden und gar nicht geladen werden. Weiterführende Informationen zu Lithium Gradienten und Inhomogenitäten in Graphitelektroden können in [98–100] gefunden werden. Die Simulation von Lade- und Entladekennlinien in Graphitelektroden mit realistischer Elektrodenstruktur in [5] offenbart eine Glättung der Potentialstufen durch eine inhomogene Strom- und Ladungsverteilung in der Elektrode. Bei Betrachtung von

Abb. 8 in [5] wird schnell verständlich, dass dieser Glättungseffekt zu einem zusätzlichen Überpotential führen kann. In dieser Abbildung wird die Entladung einer Graphitelektrode mit unterschiedlich großen Partikeln und einer Graphitelektrode mit einer einheitlichen Partikelgröße simuliert. Wird die Elektrode mit Partikelgrößenverteilung ausgehend vom vollständig lithiierten Zustand entladen, werden kleine Partikel schneller entladen als große Partikel und passieren deswegen die Graphitstufe II früher (siehe für die Darstellung der Graphitstufen auch Abb. 6.24). Dieses Verhalten führt im Bereich der Stufe zu einem höheren Elektrodenpotential verglichen mit der Graphitelektrode mit einer einheitlichen Partikelgröße. Im weiteren Verlauf der Entladung konvergieren die Potentiale der beiden Elektroden wieder. Da die Differenz zwischen dem Potential der idealisierten (eine Partikelgröße) und der realen (unterschiedliche Partikelgrößen) Elektrode im Bereich der Stufen nicht proportional zum Strom ist, entsteht ein nichtlinearer Verlustbeitrag in den entsprechenden SoC-Bereichen.

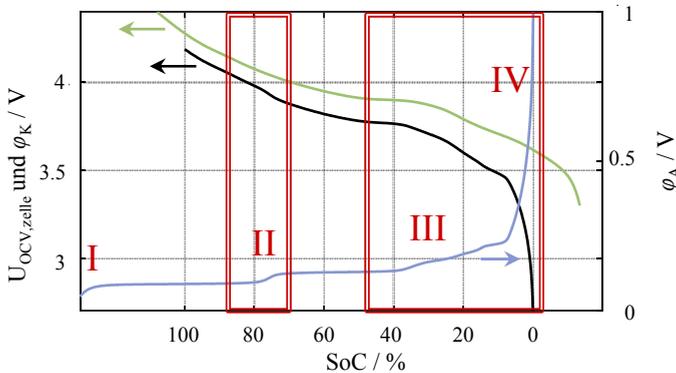


Abbildung 6.24: Elektrodenpotentiale $\varphi_{A/K}$ und Gleichgewichtsspannung $U_{OCV,zelle}$ der Kokam HL Zelle. In den SoC-Bereichen 75-85 % und 0-50 % weist das Potential der Graphitanode φ_A Stufen (II, III, IV) auf.

Heterogenität existiert nicht nur in Graphitelektroden. Studien auf dem Gebiet der Heterogenität in LCO basierten Kathoden zeigen, dass die Ladungsverteilung sowohl zwischen Partikeln unterschiedlicher Größe [101, 102] als auch zwischen den verschiedenen Materialien einer Blendkathode [103] ungleich ist. Die Kathode der Kokam Hochleistungszelle besteht aus einem NCA-LCO Blendmaterial und weist charakteristische Potentialmerkmale in SoC-Bereichen kleiner als 40 % auf (siehe Abb. 6.24) [82]. Eine inhomogene Ladungsverteilung in der Kathode kann den Glättungseffekt der Graphitanode in den entsprechenden SoC-Bereichen verstärken.

Die Berechnung der differentiellen Spannung dU/dQ ermöglicht eine deutliche Identifikation der charakteristischen Potentialmerkmale, wie der Graphitstufen. Abb. 6.25 zeigt die differentielle Spannung, die aus gemessenen Entladekurven der Kokam Hochleistungszelle mit verschiedenen Stromraten berechnet ist. Der oben beschriebene Glättungseffekt ist klar zu erkennen: Die Peaks der unterschiedlichen Graphitstufen und der Potentialmerkmale der Kathode verschwinden mit steigendem Strom.

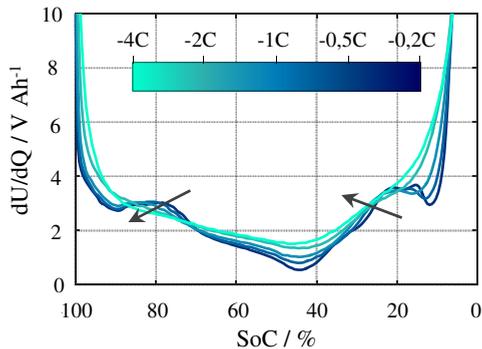


Abbildung 6.25: Differentielle Spannung, berechnet aus Entladekennlinien der Kokam Hochleistungszelle mit verschiedenen Stromraten bei 25 °C. Der Glättungseffekt ist deutlich zu sehen: Die Charakteristika der Kennlinie verschwinden umso mehr, je höher die Stromrate.

Um die Sinnhaftigkeit der Annahmen bezüglich der Inhomogenitäten im Betrieb zu prüfen, wird der Simulationsfehler, der aus den Beiträgen I und II entsteht, für die Kokam Hochleistungszelle quantifiziert. Die Aktivmaterialschichten dieser Zelle sind im Vergleich zur Hochleistungszelle beinahe doppelt so dick (siehe Tabelle 5.1), so dass die beiden Effekte durch die längeren Wege deutlich ausgeprägter sein müssen. Diese These wird durch Abb. 6.26 bestätigt.

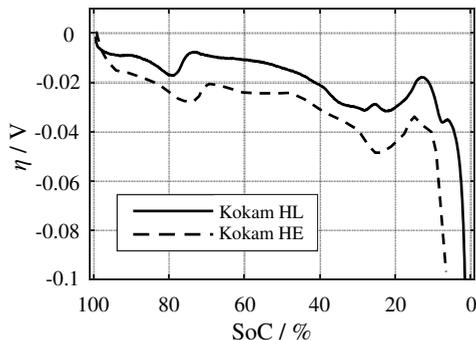


Abbildung 6.26: Fehler bei der Simulation einer Entladekennlinie mit $I = 0,5C$ bei 25 °C. Vergleich der Kokam Hochleistungs- (HL) mit der Hochenergiezelle (HE).

Offensichtlich wird ein Modellansatz, der lediglich stationäre Verluste berücksichtigt, beim Versuch die Zellarbeitsspannung korrekt zu simulieren, versagen. Effekte aus Inhomogenitäten, die sich während des Betriebs auf die Arbeitsspannung auswirken, müssen ins Modell einfließen. Um der inhomogenen Ladungsverteilung in realen Elektroden (Effekt II) Rechnung zu tragen, sind Mikrostrukturparameter und ein poröses Elektrodenmodell mit Partikelgrößenverteilung nötig [5]. Ein solches Modell basiert auf komplexen Differential-

gleichungen und umfangreichem Vorwissen über die Mikrostruktur aller Komponenten der Zelle. Um die Überspannung aufgrund von Konzentrationsgradienten im Elektrolyt (Effekt I) korrekt zu beschreiben, muss die Lithiumkonzentration zeitlich und örtlich aufgelöst bekannt sein. Beide Ansätze werden den Anforderungen der vorliegenden Arbeit, einen Kompromiss zwischen einem reinen Verhaltensmodell und einem physikalisch-analytischen Modell zu entwickeln, nicht gerecht. Die Modellkomplexität würde erheblich steigen und eine schnelle Simulation verhindern. Um dennoch die Simulationsqualität zu verbessern, wird das Konzentrationsüberpotential η_C vereinfacht in Anlehnung an Gleichung 6.26 quantifiziert. Effekt II wird dabei nicht berücksichtigt. Der Konzentrationsgradient hängt von der Betriebszeit und der Stromstärke [47] und die resultierende Überspannung logarithmisch vom Konzentrationsgradient ab. Der Aufbau während der Betriebszeit t_B kann mit folgender Formel, wie in Abb. 6.27a gezeigt, gut beschrieben werden:

$$\eta_C(t_B) = r_C \cdot \ln(t_B \cdot c) \quad (6.27)$$

wobei $c = 1 \text{ s}^{-1}$ gilt. Ein Fit des Vorfaktors r_C in Abhängigkeit vom Strom bestätigt auch diese logarithmische Abhängigkeit (Abb. 6.17b):

$$r_C(I) = a_C \cdot \ln(I) + b_C \quad (6.28)$$

Der additive Offset b_C ist notwendig, um Simulationen für Ströme mit einem Wert kleiner als 1 zu ermöglichen. Der Parameter a_C hängt wiederum nach Arrhenius von der Temperatur ab (Abb. 6.17c). Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 0,2 eV, die sich mit der Aktivierungsenergie der Diffusionsprozesse deckt. Da auch das Konzentrationsüberpotential auf diffusiven Vorgängen beruht, unterstützt das Ergebnis die Sinnhaftigkeit der Annahmen.

Für die Simulation wird das Konzentrationsüberpotential η_C mit folgender Gleichung berechnet:

$$\eta_C(k) = r_C(T, I) \cdot \log(t_B(k)) \quad (6.29)$$

Gleichung 6.17 wird entsprechend erweitert:

$$U_{\text{op}}(k) = U_{\text{OCV}}(k) + \eta_0(k) + \eta_{\text{CT/SEL,A}}(k) + \eta_{\text{CT,K}}(k) + \eta_{\text{Diff,1/2}}(k) + \eta_C(k) \quad (6.30)$$

Das Verhalten des Konzentrationsüberpotentials bei kurzen Belastungsphasen und Lastwechseln konnte im zeitlichen Rahmen der Arbeit nicht mehr ausreichend untersucht werden. Darum wird das Überpotential nur bei der Simulation langer Belastungsphasen berücksichtigt. Da sich Konzentrationsgradienten mit der Belastungszeit aufbauen, ist ihr Einfluss bei kurzen und wechselnden Belastungsphasen vergleichsweise klein, weswegen eine Vernachlässigung in der Simulation gerechtfertigt werden kann. Die Entwicklung der Konzentrationsüberspannung η_C während der Alterung wurde untersucht, es wurden jedoch keine nennenswerten Veränderungen festgestellt.

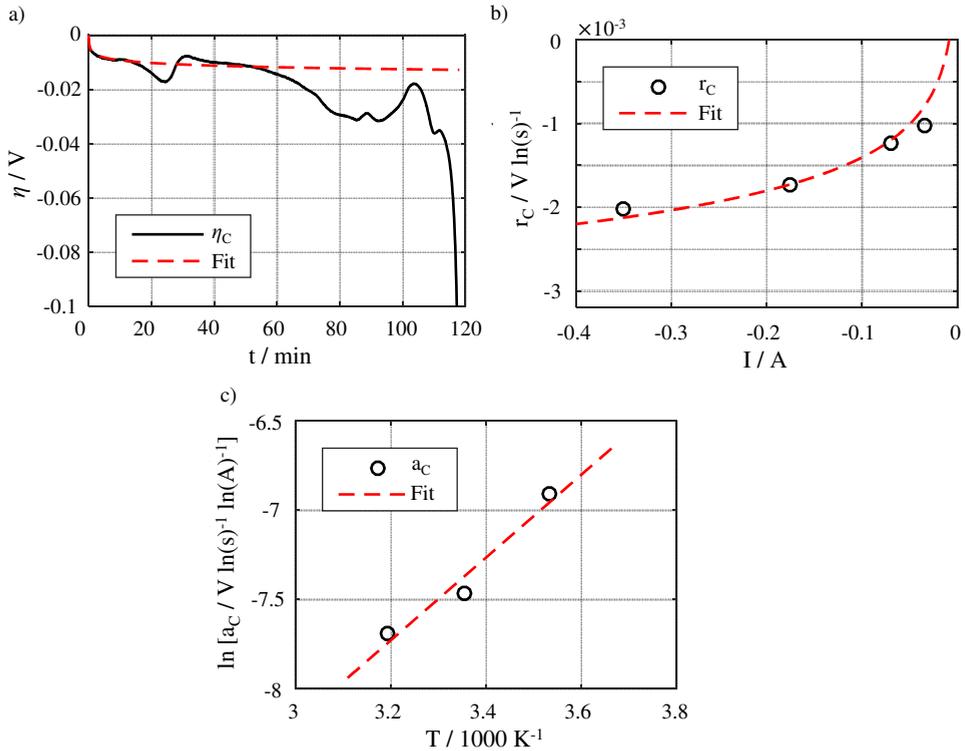


Abbildung 6.27: Abhängigkeiten der Zelleigenschaften und deren Beschreibung im Modell (rot gestrichelt). a) Konzentrationsüberspannung η_C in Abhängigkeit von der Belastungszeit, b) Vorfaktor r_C in Abhängigkeit vom Strom, c) Vorfaktor a_C in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Abb. 6.28a ist die Simulation einer Entlade- und einer Ladekennlinie der Kokam Hochleistungszelle mit der Stromrate 1C bei 25 °C unter Berücksichtigung von η_C gezeigt. Die Fehler (Abb. 6.28b) sind beim Laden und Entladen in derselben Größenordnung und liegen zu 95 % unter 30 mV. Im Bereich der Graphitstufen, bei einem Ladezustand von 70-80 % und ≤ 50 %, sind im Verlauf der Fehler Unterschiede zwischen Entladen und Laden zu sehen. Die unterschiedlich großen Fehler in diesen Bereichen werden durch die inhomogene Ladungsverteilung in den Elektroden und den damit einhergehenden Glättungseffekt verursacht. Da der Glättungseffekt Auswirkungen auf die Arbeitsspannung hat, die im Modell nicht berücksichtigt werden, führt er zwangsläufig zu Simulationsfehlern. Wie in [5] dargestellt, weist der Glättungseffekt eine Asymmetrie zwischen Entladen und Laden auf, was sich wiederum auf die Simulationsfehler auswirkt. Bei Ladezuständen ≤ 5 % steigen die Fehler an. In diesem SoC-Bereich bewirkt eine kleine Änderung des Ladezustands eine große Änderung der Arbeitsspannung. Geringe Fehlkalkulationen des Ladezustands und dadurch fehlerhaft berechnete Werte für Gleichgewichtsspannung, Widerstände und Zeitkonstanten verursachen daher einen großen Fehler.

Bei der Simulation von Entladekennlinien mit höheren Stromraten steigt, wie in Abb. 6.28c zu sehen, der Simulationsfehler ab 4C systematisch an, die Verlustüberspannung wird überschätzt (negativer Fehlerwert). Der Anstieg der Zelloberflächentemperatur beträgt bei einer Entladung mit 1C bzw. 2C nur 1 bzw. 1,5 K. Bei höheren Stromraten ist die Eigenerwärmung der Zelle größer und die Oberflächentemperatur steigt bei 8C um bis zu 10 K (siehe Abb. 6.28d). Die Zelloberflächentemperatur wird zwar bei der Simulation berücksichtigt, jedoch kann nicht davon ausgegangen werden, dass sie mit der Temperatur im Zellinneren übereinstimmt. Die Zellinnentemperatur ist erstens größer als die Zelloberflächentemperatur und zweitens, je nach Bauform und Wärmeleitfähigkeit der Materialien, inhomogen verteilt [104]. Ohne ein thermisches Zellmodell können Temperaturverteilungen nicht berücksichtigt werden und die Unterschätzung der tatsächlichen Zelltemperatur führt zu Simulationsfehlern. Eine weitere mögliche Fehlerursache kann die Vernachlässigung der Stromabhängigkeit der Ladungstransferwiderstände sein. Das stromabhängige Verhalten basiert auf der Butler-Volmer Gleichung [105], die einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Überpotential und Strom bei ausreichend großen Strömen beschreibt. Der Effekt wurde im Rahmen der experimentellen Arbeiten für diese Dissertation untersucht und in [83] veröffentlicht. Aufgrund der geringen Auswirkung im untersuchten Strombereich bis 2C wird er in der vorliegenden Schrift jedoch nicht weiter berücksichtigt. Höhere Strombereiche konnten aus messtechnischen Gründen bisher nicht untersucht werden, es ist aber möglich, dass der Effekt in diesem Bereich nicht mehr vernachlässigt werden kann. Die Stromabhängigkeit der Diffusionsprozesse wurde ebenso in die vorbereitenden experimentellen Arbeiten eingeschlossen. Bei Zeitbereichsmessungen mit verschiedenen Pulsstromstärken konnte keine Abhängigkeit festgestellt werden.

Die Simulationsfehler bei kleineren Stromraten entsprechen denen bei 1C (Abb. 6.28e). Bei der Simulation von Entladekennlinien bei niedrigeren Temperaturen steigt, wie in Abb. 6.28f zu sehen, der Simulationsfehler ab 7 °C systematisch an. Der Fehlerwert ist positiv, d. h. die Verlustüberspannung wird zunehmend unterschätzt. Da die tatsächliche Zelltemperatur eher unter- als überschätzt wird und damit die Verlustüberspannung als zu groß angenommen wird, muss hier eine andere Ursache als die Fehleinschätzung der Temperatur zugrunde liegen. Zeitbereichsmessungen zur Bestimmung von Diffusionsverlusten und zur Bestimmung der Konzentrationsüberspannung, die sich während des Betriebs aufbaut, konnten bei Umgebungstemperaturen kleiner als 10 °C nicht mehr ausgewertet werden. Aufgrund der vergleichsweise starken Eigenerwärmung der Zelle herrschen bei niedrigen Temperaturen keine konstanten Zelltemperaturbedingungen. Aus dem Grund könnten Informationen fehlen, die für die Beschreibung der Eigenschaften bei Temperaturen < 10 °C notwendig sind. Eine weitere Möglichkeit ist die Vernachlässigung eines Effekts, der erst unter bestimmten Betriebsbedingungen, in diesem Fall bei niedrigen Temperaturen, signifikant zum Tragen kommt. Bspw. könnte die geringe Diffusionsgeschwindigkeit in diesem Temperaturbereich zu einer Verarmung von Leitsalz in den Poren der Elektroden führen und der Zellinnenwiderstand darum ansteigen.

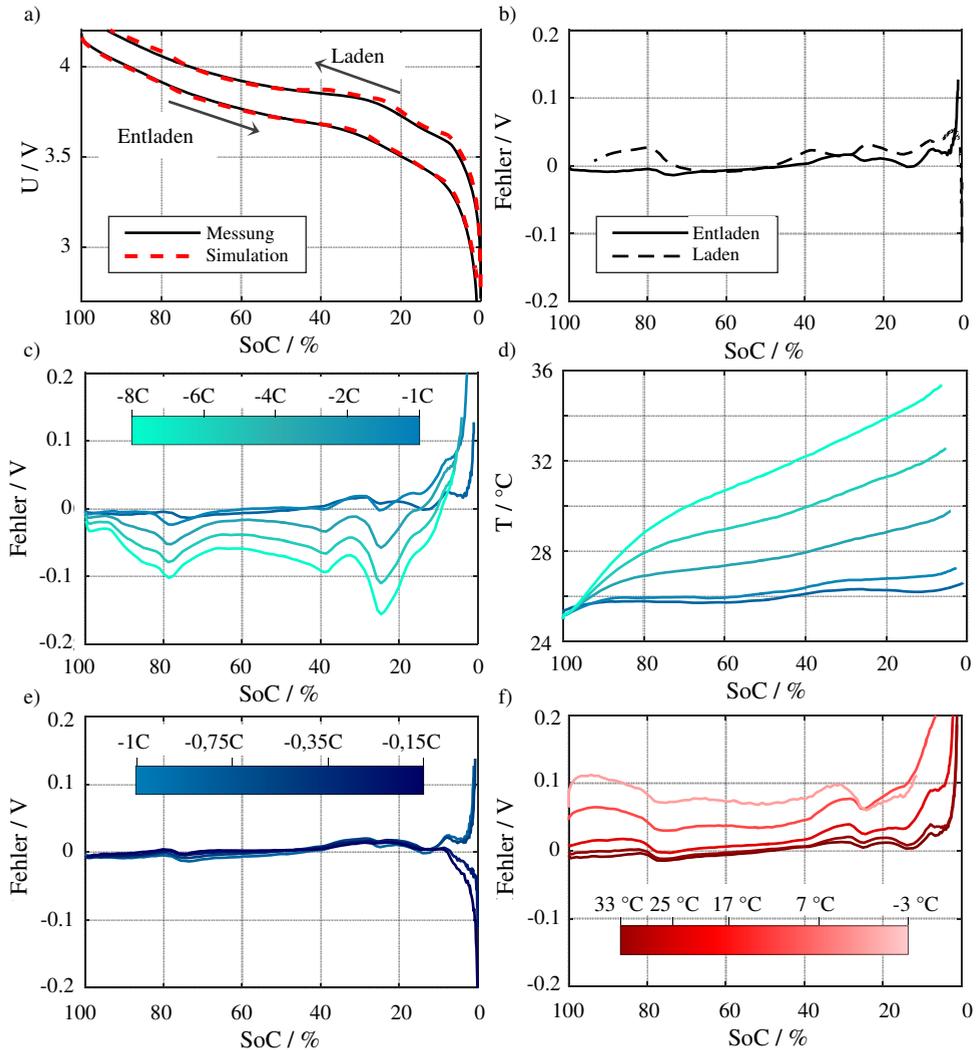


Abbildung 6.28: a) Simulation und tatsächliche Messung einer Entlade- und LadeKennlinie der Kokam Hochleistungszelle mit $I = 1C$ bei $25^\circ C$ Umgebungstemperatur, b) Simulationsfehler zu a), c) Fehler bei der Simulation von EntladeKennlinien mit verschiedenen Stromraten $\geq 1C$ bei $25^\circ C$ Umgebungstemperatur, d) Zelloberflächentemperatur bei der Entladung der Zelle mit verschiedenen Stromraten $\geq 1C$ bei $25^\circ C$ Umgebungstemperatur, e) Fehler bei der Simulation von EntladeKennlinien mit verschiedenen Stromraten $\leq 1C$ bei $25^\circ C$ Umgebungstemperatur, f) Fehler bei der Simulation von EntladeKennlinien mit $I = 1C$ bei verschiedenen Temperaturen.

In Abb. 6.29 ist die Simulation von Stromprofilen mit verschiedenen Übergängen zu sehen. Alle Übergänge können mithilfe der Fallunterscheidungen 1-6 im Simulationsmodell sehr gut nachgebildet werden. Teilweise steigen die Simulationsfehler beim Übergang kurz an und sinken dann sofort wieder ab. Dieses Verhalten ist ein Hinweis darauf, dass der Fehler

nicht durch eine Fehleinschätzung des Widerstands, sondern durch eine Fehleinschätzung der Zeitkonstante zustande kommt, die sich in einem kurzen Zeitraum nach dem Übergang bemerkbar macht. Auf den Verlauf der einzelnen Überpotentiale wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

Verlustanalyse

Das Modell bietet die Möglichkeit die gesamte Verlustüberspannung der Zelle in ihre einzelnen physikalischen Bestandteile aufzutrennen. In Abb. 6.30 ist der Verlauf der einzelnen Überpotentiale während einer Entladung mit der Stromrate 1C bei 25 °C zu sehen. Wie erwartet zeigen die ohmschen Verluste η_0 und die SEI- bzw. Ladungstransferverluste der Anode $\eta_{CT/SEI,A}$ einen konstanten bzw. annähernd konstanten Verlauf. Die Badewannenform der Ladungstransferverluste der Kathode $\eta_{CT,K}$ ist nur bei niedrigen Ladezuständen zu sehen, der Grund hierfür wurde in Kapitel 6.1.1 erklärt. Festkörperdiffusionsverluste steigen theoretisch bei hohen und niedrigen Ladezuständen an, wohingegen die Elektrolytdiffusion SoC-unabhängig ist. Da die Zuordnung von $\eta_{Diff,1/2}$ zu den einzelnen Prozessen unklar ist, wird auf die getrennte Darstellung verzichtet. Während η_{Diff} bei niedrigen Ladezuständen ansteigt, ist ein Anstieg bei hohen Ladezuständen nicht zu beobachten. Dafür gibt es mehrere mögliche Erklärungen: Die Überlagerung von drei Prozessen mit unterschiedlicher SoC-Abhängigkeit lässt keine systematische Abhängigkeit vom Ladezustand erkennen. Außerdem wird der SoC-Bereich der Elektroden in der Zelle nicht voll ausgenutzt, so dass der Anstieg bei hohen bzw. niedrigen Elektrodenladezuständen in der Zelle eventuell nicht sichtbar ist. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die große Zeitkonstante der Diffusion bewirkt, dass das Überpotential zu Beginn der Entladung, bei hohen Ladezuständen, nur teilweise aufgebaut. Darum kann dieser Wert nicht mit dem Wert bei niedrigen Ladezuständen, bei denen das Überpotential aufgrund der langen Betriebsdauer schon voll aufgebaut ist, verglichen werden. Das Konzentrationsüberpotential η_C baut sich logarithmisch mit der Zeit auf.

Abb. 6.29 zeigt die Verläufe der einzelnen Überpotentiale während der Belastung mit verschiedenen Stromprofilen. Das ohmsche Überpotential η_0 ist nach einem Wechsel der Strombelastung sofort auf- oder abgebaut, die Ladungstransferüberpotentiale $\eta_{CT/SEI,A}$ und $\eta_{CT,K}$ aufgrund ihrer kleinen Zeitkonstante nach weniger als einer Sekunde. Das Diffusionsüberpotential η_{Diff} wird nach einem Wechsel entsprechend der weiter oben beschriebenen Fälle 1-6 langsam auf- oder abgebaut.

Die getrennte Betrachtung der individuellen Verlustanteile eröffnet neue Möglichkeiten der Modellanwendung, die in Kapitel 6.3 betrachtet werden.

Übertragbarkeit

Die Zelleigenschaften, die für das vorgestellte elektrische Modell benötigt werden (Kapazität, Gleichgewichtsspannung, Verlustanteile), hängen von vielen verschiedenen Faktoren, wie Aktivmaterial, Schichtdicken, Mikrostruktur, ab. Um die Zelleigenschaften zu quantifizieren,

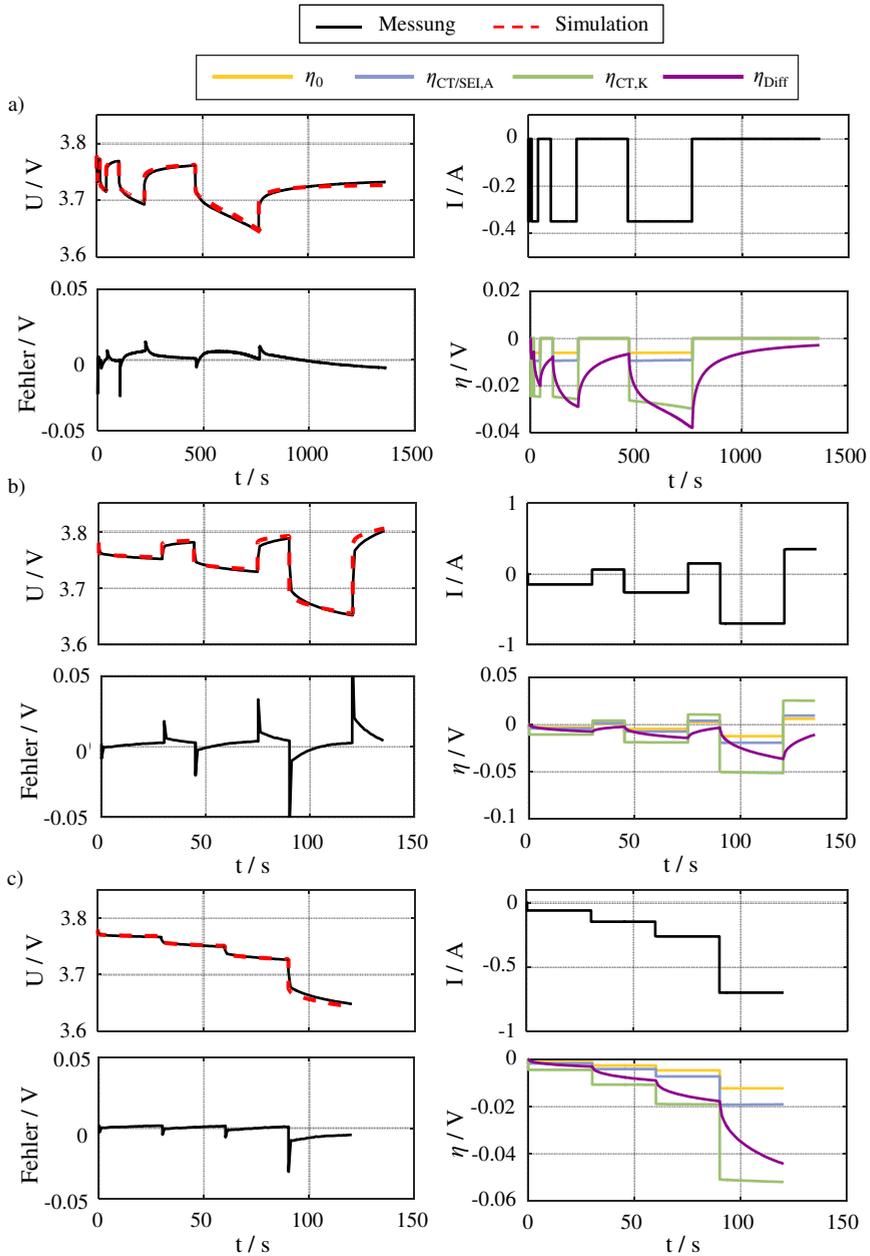


Abbildung 6.29: Simulation von Stromprofilen der Kokam Hochleistungszelle bei 25 °C: Simulation und tatsächliche Messung, Stromverlauf, Simulationsfehler und Verlauf der Überpotentiale. a) Übergänge zwischen Belastung und lastfreien Phasen, b) Übergänge zwischen verschiedenen Stromstärken, c) Übergänge zwischen verschiedenen Stromrichtungen.

bedarf es entweder eines physikalisch detaillierteren Modells, das die genannten Faktoren berücksichtigt, oder der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Charakterisierung. Es stellt sich jedoch die Frage, ob einzelne Abhängigkeiten bei jedem Zelltyp ähnlich sind, so dass sie übertragen werden können ohne den Simulationsfehler zu erhöhen. Ein Übertrag einzelner Parameter bedeutet unter praktischen Gesichtspunkten eine Reduktion des Charakterisierungsaufwands pro Zelltyp.

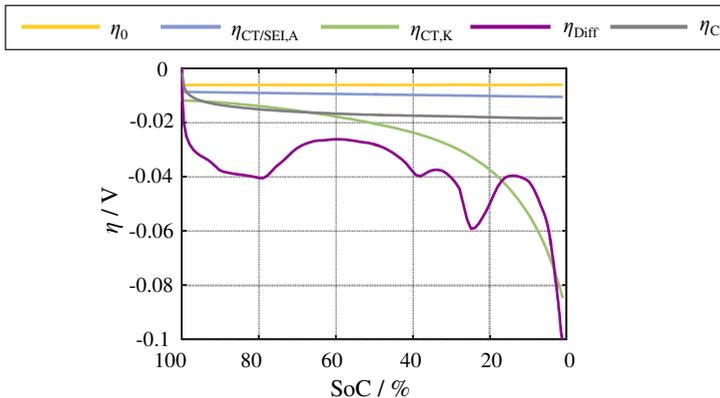


Abbildung 6.30: Verlauf der einzelnen Überpotentiale während einer Entladung der Kokam Hochleistungszelle mit $I = 1C$ bei $25^\circ C$.

Um die Möglichkeit zu prüfen, werden zunächst sämtliche Abhängigkeiten der Kokam Hochleistungszelle auf die Kokam Hochenergiezelle übertragen (siehe Abb. 6.31). Die Gleichgewichtsspannung wird auf die Nennkapazität C_N der Hochenergiezelle skaliert, die im Datenblatt des Herstellers angegeben ist. Die Innenwiderstandsanteile werden bei einem Ladezustand (50 %) und einer Temperatur ($25^\circ C$) bestimmt und die Abhängigkeiten von Ladezustand und Temperatur werden übertragen. Der Vorfaktor der Konzentrationsüberspannung η_C wird bei einer Stromstärke (0,5C) und einer Temperatur ($25^\circ C$) quantifiziert und die Abhängigkeiten von Stromstärke und Temperatur werden von der Hochleistungszelle übernommen. Aus Tabelle 5.1 und den Mikrostrukturanalysen in [82] ist ersichtlich, dass beide Zellen sehr ähnlich sind und sich lediglich in der größeren Schichtdicke der Hochenergiezelle unterscheiden, wodurch diese Zelle mehr Kapazität hat. Aus dem Grund funktioniert auch der Übertrag sämtlicher Abhängigkeiten gut: die rote gestrichelte Linie in Abb. 6.31 trifft die tatsächlichen Werte sehr genau.

Die Simulation einer Entladekennlinie der Kokam Hochenergiezelle mit einer Stromstärke von 1C bei $25^\circ C$ und $17^\circ C$ und die dazugehörigen Fehler sind in Abb. 6.32 zu sehen. Die Simulation S2 basiert auf den Werten, die sich aus dem Übertrag der Abhängigkeiten der Kokam Hochleistungszelle ergeben. Zum Vergleich ist die Simulation S1 gezeigt, die auf der vollständigen Charakterisierung der Kokam Hochenergiezelle basiert. Wie erwartet hat die Übernahme der Abhängigkeiten keinen negativen Einfluss auf die Simulationsgüte. Aufgrund

der ähnlichen Zelleigenschaften reicht es in diesem Fall aus, die Kokam Hochenergiezelle einer stark verkürzten Charakterisierung bei einer Temperatur und einem Ladezustand (für η_0 , $\eta_{CT/SELA}$, $\eta_{CT,K}$, η_{Diff}) bzw. einer Stromstärke (für η_C) zu unterziehen.

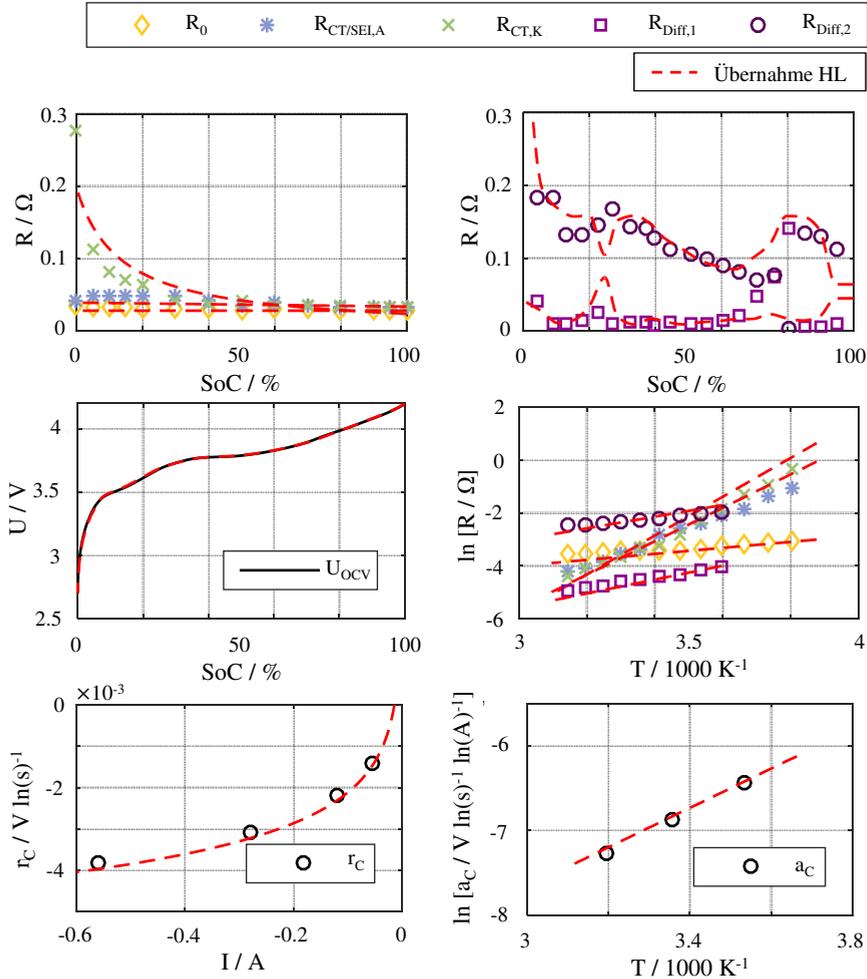


Abbildung 6.31: Übertrag der Abhängigkeiten der Kokam Hochleistungszelle (HL) auf die Kokam Hochenergiezelle (HE). Vergleich der tatsächlichen Werte mit den sich aus dem Übertrag ergebenden Verläufen.

Dass dieses Vorgehen jedoch nicht allgemeingültig ist, zeigt der Versuch, die Abhängigkeiten der Kokam Zelle analog auf die Sony Zelle zu übertragen (Abb. 6.33). Aufgrund der unterschiedlichen Kathodenaktivmaterialien weicht die Gleichgewichtsspannung deutlich voneinander ab. Auch die Abhängigkeit der Parameter $R_{CT,K}$, $R_{SEI/CT,A}$ und R_{Diff} vom Ladezustand hängt vom Aktivmaterial und der Lage der Elektrodenpotentiale in der Zelle ab und kann nicht übertragen werden. Die Übernahme der Temperaturabhängigkeiten und

der Stromabhängigkeit (für η_C) funktioniert dagegen gut. Da die Verlustprozesse bei jedem Zelltyp auf denselben elektrochemischen Vorgängen basieren, ist ihre Aktivierungsenergie sehr ähnlich. Die Größenordnung der Konzentrationsüberspannung hängt zum Großteil von der Dicke der Schicht ab, über die sich ein Gradient aufbauen kann. Dieser Einflussfaktor wird mit der Quantifizierung des Vorfaktors r_C bei 0,5C berücksichtigt und die Übernahme der Stromabhängigkeit ergibt nur einen geringen Fehler.

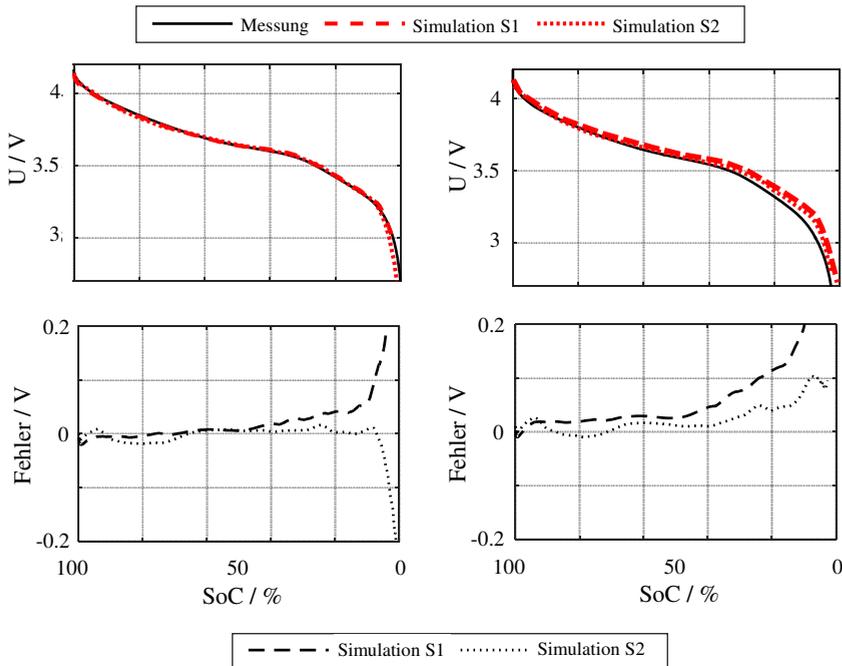


Abbildung 6.32: Simulation und tatsächliche Messung einer Entladekennlinie der HE Zelle mit $I = 1C$ bei 25 °C (links) und 17 °C (rechts) sowie Simulationsfehler. S1 basiert auf der vollständigen Charakterisierung der HE Zelle, S2 auf Werten, die sich aus dem Übertrag der Abhängigkeiten der HL Zelle ergeben.

In Abb. 6.34 sind links die Simulation einer Entladekennlinie der Sony VTC5 Zelle mit einer Stromstärke von 1C bei 25 °C und die dazugehörigen Fehler zu sehen. Die Simulation S2 basiert auf den Werten, die sich aus dem Übertrag der Abhängigkeiten der Kokam Hochleistungszelle ergeben. Zum Vergleich ist S1 gezeigt, die auf der vollständigen Charakterisierung der Sony VTC5 Zelle basiert. Die Simulation S2 ist wie erwartet signifikant schlechter, die Arbeitsspannung kann nicht annähernd nachgebildet werden. In 6.34 ist rechts die Simulation bei 17 °C zu sehen, wobei S2 auf den Werten basiert, die sich aus dem Übertrag aller Temperaturabhängigkeiten und der Stromabhängigkeit der Konzentrationsüberspannung ergeben. Die Gleichgewichtsspannung und die Abhängigkeit der Innenwiderstandsanteile vom Ladezustand wurde für die Sony VTC5 Zelle bestimmt. So ergibt sich eine identische Simulationsgüte verglichen mit S1. In diesem Fall reicht es, die Sony VTC5 Zelle einer

verkürzten Charakterisierung bei einer Temperatur (für η_0 , $\eta_{CT/SEI,A}$, $\eta_{CT,K}$, η_{Diff}) und einer Stromstärke (für η_C) zu unterziehen. Die Abhängigkeiten vom Ladezustand müssen jedoch vollständig bestimmt werden.

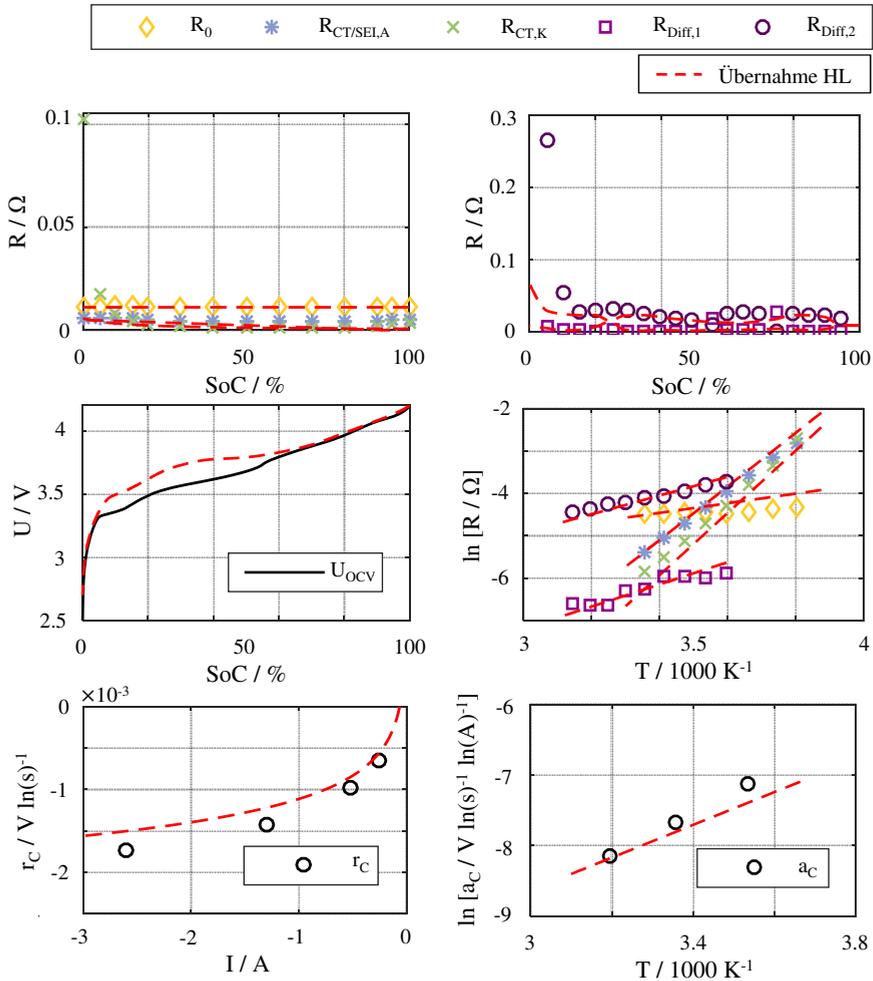


Abbildung 6.33: Übertrag der Abhängigkeiten der Kokam Hochleistungszelle (HL) auf die Sony VTC5 Zelle. Vergleich der tatsächlichen Werte mit den sich aus dem Übertrag ergebenden Verläufen.

6.2.2. Alterungsmodell

Es wird zunächst die Parametrierung des Modells beschrieben, um im Anschluss den Ablauf einer Simulation zu erläutern. Die Validierung der Simulationsergebnisse erfolgt in mehreren Stufen, um die Möglichkeiten, aber auch die Grenzen des Modells aufzuzeigen.

Anschließend wird die optimale Alterungsdauer für die Parametrierung des Modells evaluiert. Zum Schluss wird getestet, inwieweit Modellparameter bei der Simulation der Degradation verschiedener Zelltypen übertragen werden können, um den Charakterisierungs- und Parametrierungsaufwand gering zu halten.

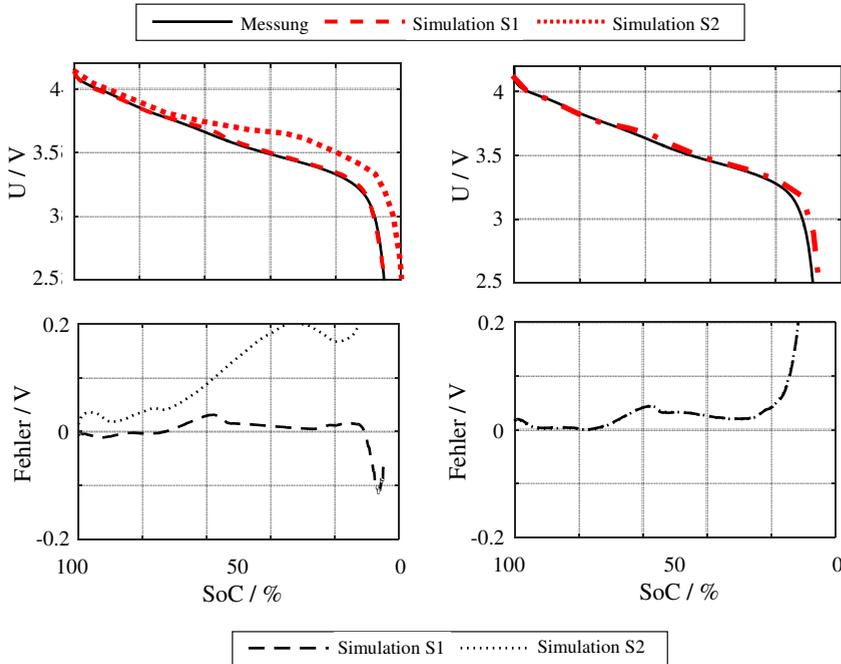


Abbildung 6.34: Simulation und tatsächliche Messung einer Entladekennlinie der VTC5 Zelle mit $I = 1C$ bei 25°C (links) und bei 17°C (rechts) sowie Simulationsfehler. S1 basiert auf der vollständigen Charakterisierung der VTC5 Zelle, S2 (links) auf Werten, die sich aus dem Übertrag der Abhängigkeiten der HL Zelle ergeben, S2 (rechts) auf Werten, die sich aus dem Übertrag der Temperaturabhängigkeiten und der Stromabhängigkeit (für η_c) der HL Zelle ergeben.

Parametrierung

Die Ergebnisse des Degradationsverhaltens, d. h. die festgestellten Abhängigkeiten der Degradation von den Betriebsbedingungen, müssen für das Alterungsmodell mathematisch beschrieben werden. Dazu gehört die Veränderung der Zelleigenschaften im zeitlichen Verlauf der Alterung sowie die Abhängigkeiten von Temperatur und Strom. Wenn vom zeitlichen Verlauf gesprochen wird, ist damit bei kalendarischer Alterung ein Verlauf über der Degradationszeit t_D gemeint, bei zyklischer Alterung ein Verlauf über dem Ladungsdurchsatz Q_D während der Zyklisierung.

Wie in Kapitel 2.1.4 gezeigt, sind viele Degradationsmechanismen für die Veränderung einer Zelleigenschaft während der Zellebensdauer verantwortlich. Für eine physikalisch basierte

mathematische Beschreibung des zeitlichen Verlaufs einer Eigenschaft wäre es somit nötig zu wissen, unter welchen Betriebsbedingungen welcher physikalische Mechanismus dominiert, bzw. wie viele Mechanismen gleichzeitig und in welchem Ausmaß zur Veränderung der Zelleigenschaft beitragen. Außerdem müsste bekannt sein, wie eine physikalisch korrekte mathematische Beschreibung des Verlaufs aussieht. Da sich der Umfang der vorliegenden Arbeit nicht auf die Untersuchung der einzelnen physikalischen Mechanismen erstreckt (siehe Abb. 3.1), kann eine physikalisch basierte mathematische Beschreibung nur stattfinden, wenn diese schon von anderen Forschungsgruppen hergeleitet wurde. Das SEI Wachstum während kalendarischer Lagerung wurde in [16] untersucht und beschrieben. Die Autoren nehmen eine abnehmende Korrosionsrate mit zunehmender Zeit an, da die SEI Schicht dicker wird und dadurch die Anodenoberfläche passiviert. Für den Verlust von aktivem Lithium, das in der SEI gebunden ist, wird eine Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit hergeleitet. Für alle anderen Zelleigenschaften gibt es nach aktuellem Wissensstand keine physikalisch basierte Herleitung für den zeitlichen Verlauf. Dieser Umstand liegt unter anderem daran, dass in quantitativen Alterungsstudien keine Trennung der Innenwiderstandsanteile oder Kapazitätsverlustanteile stattfindet und nur globale SoH Parameter prädiiziert werden (siehe Kapitel 3). Darüber hinaus gibt es zwar Studien, die qualitativ einzelne physikalische Alterungsmechanismen untersuchen [17–20], jedoch wird keine mathematische Beschreibung der zeitlichen Entwicklung hergeleitet.

Der tendenziell zunächst stärker ansteigende und dann abflachende Verlauf der meisten Zelleigenschaften kann mit der folgenden Funktionsart beschrieben werden:

$$y(t) = a \cdot t^p \text{ mit } p \geq 0 \quad (6.31)$$

wobei die Zeit t für die zyklische Alterung durch den Ladungsdurchsatz Q ersetzt wird. Beim kalendarischen Lithiumverlust gilt $p = 0,5$. Ist p größer als 0,5 ändert sich die Steigung mit der Zeit weniger stark und der Verlauf nähert sich für $p \rightarrow 1$ einer Geraden an. Ist p kleiner als 0,5 ändert sich die Steigung mit der Zeit stärker und flacht am Ende deutlich ab. Ist p gleich 0 degradiert die Zelleigenschaft nicht. In allen quantitativen Alterungsstudien, die bei der Literaturrecherche zur vorliegenden Arbeit aufgetaucht sind, kommen Potenzfunktionen dieser Art zum Einsatz.

Eine weitere Möglichkeit um die Verläufe zu beschreiben sind Grenzwertfunktionen, wie sie auch in der Reaktionskinetik verwendet werden [106]:

$$y(t) = A - \frac{1}{k_g \cdot t + \frac{1}{A}} \quad (6.32)$$

mit dem Grenzwert A und der Geschwindigkeitskonstante k_g .

Im Folgenden werden nur Potenzfunktionen verwendet, da so ausnahmslos alle Verläufe beschrieben werden können.

Abb. 6.35 zeigt das Vorgehen bei der Parametrierung. In einem ersten Schritt wird der zeitliche Verlauf jeder Zelleigenschaft bei einer Temperatur bzw. einer Stromrate mit Gleichung 6.31 beschrieben, um den Exponenten p zu bestimmen (Abb. 6.35a).

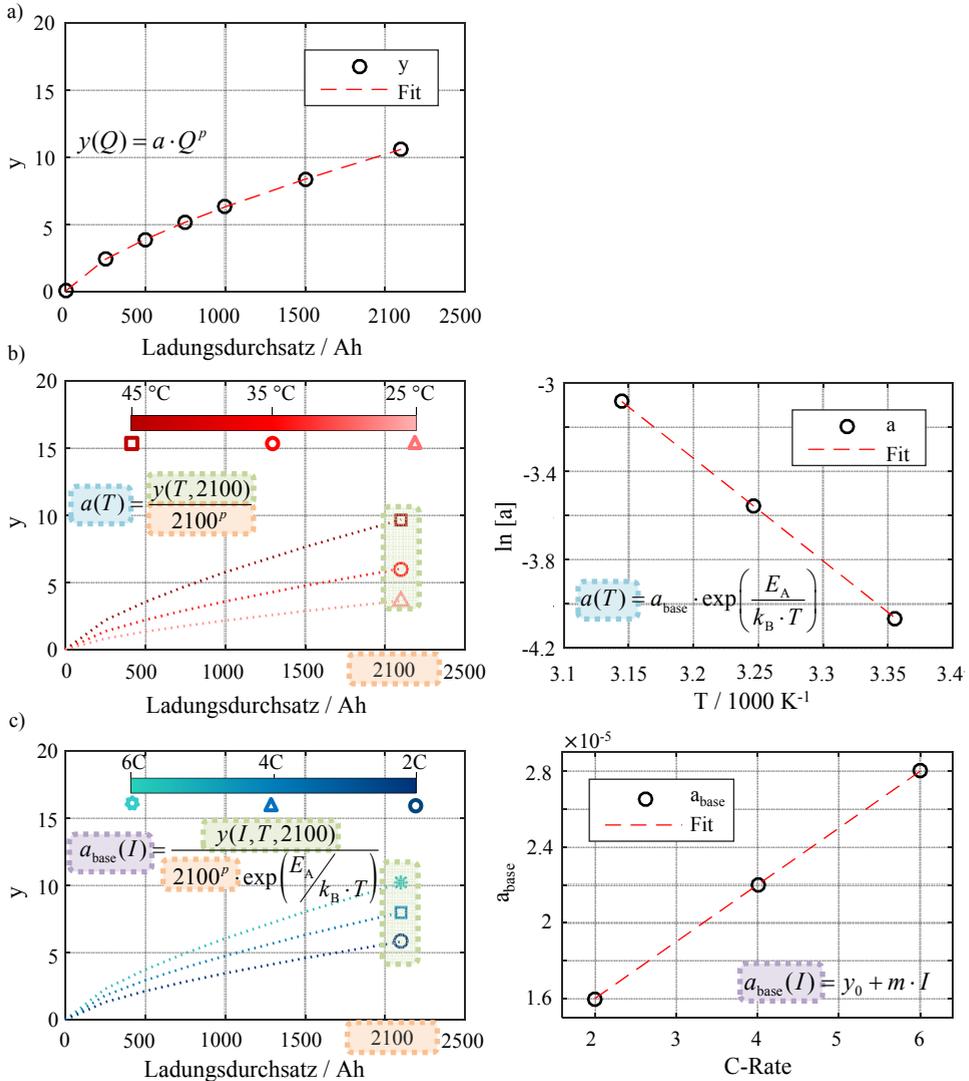


Abbildung 6.35: Allgemeines Vorgehen bei der Parametrierung des Alterungsmodells. a) Zeitabhängigkeit, b) Temperaturabhängigkeit, c) Stromabhängigkeit.

Bei der kalendarischen Alterung werden hierfür alle Messpunkte von 0 bis 12 Wochen (entspricht 84 Tagen) verwendet, bei der zyklischen Alterung alle Messpunkte von 0 bis 2100 Ah (entspricht ca. 500 Zyklen). Spätere Zeitpunkte dienen der Validierung durch Extrapolation.

Die Temperaturabhängigkeit wird über den Parameter a ausgedrückt. Um diese Abhängigkeit zu bestimmen, wird a für die verschiedenen Temperaturen berechnet (Abb. 6.35b links):

$$a(T) = \frac{y(T, 84 \text{ bzw. } 2100)}{84^p \text{ bzw. } 2100^p} \quad (6.33)$$

$y(T, 84 \text{ bzw. } 2100)$ ist der tatsächlich gemessene Wert bei der Temperatur T nach 84 Tagen bzw. 2100 Ah. Die Abhängigkeit des Parameters a von der Temperatur T wird dann mit der schon bekannten Arrheniusgleichung beschrieben, über einen Fit werden a_{base} und E_A bestimmt (Abb. 6.35b rechts):

$$a(T) = a_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (6.34)$$

Bei der zyklischen Alterung fließt die Stromabhängigkeit über den Parameter a_{base} ein. Um die Abhängigkeit zu ermitteln, wird a_{base} für verschiedene Stromstärken nach 2100 Ah berechnet (Abb. 6.35c links):

$$a_{\text{base}}(I) = \frac{y(I, T, 2100)}{2100^p \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right)} \quad (6.35)$$

Die Abhängigkeit des Parameters a_{base} vom Strom I kann dann über eine Gerade beschrieben werden (Abb. 6.35c rechts):

$$a_{\text{base}}(I) = y_0 + m \cdot I \quad (6.36)$$

Das Vorgehen ist bis auf wenige Ausnahmen für jede Zelleigenschaft dasselbe. Alle Formeln und die Werte der Parameter für die Beschreibung jeder Zelleigenschaft im Alterungsmodell sind in Anhang A.2 aufgeführt.

Wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben, müssen die kalendarischen und zyklischen Anteile getrennt voneinander betrachtet werden, um die Entwicklung der Zelleigenschaften korrekt modellieren zu können. Aus diesem Grund werden zunächst die Abhängigkeiten bei kalendarischer Alterung parametrieren. Mit dem kalendarischen Modell wird dann für jedes zyklische Alterungsprofil der kalendarische Anteil der Degradation berechnet und von der gesamten Degradation abgezogen. Im Anschluss werden die Abhängigkeiten bei rein zyklischer Alterung parametrieren. Abb. 6.36 beschreibt die Kombination von kalendarischem und betrieblichem Alterungsmodell.

Bei zwei Zelleigenschaften wird von dem oben beschriebenen Vorgehen abgewichen. In Kapitel 6.1.2 fällt der Verlauf des SEI- und Ladungstransferwiderstands $R_{\text{CT}/\text{SEI},A}$ und des Verlusts von aktivem Lithium ALL während der zyklischen Alterung besonders auf. Die Entwicklung beider Zelleigenschaften wird von mindestens zwei Degradationsmechanismen beeinflusst. Bei $R_{\text{CT}/\text{SEI},A}$ ändert sich der zeitliche Verlauf, der Widerstand sinkt zunächst und steigt dann wieder. Bei ALL ändert sich die Temperaturabhängigkeit, der Verlust sinkt

bei einer Erhöhung der Umgebungstemperatur von 25 °C auf 35 °C und steigt von 35 °C auf 45 °C wieder an.

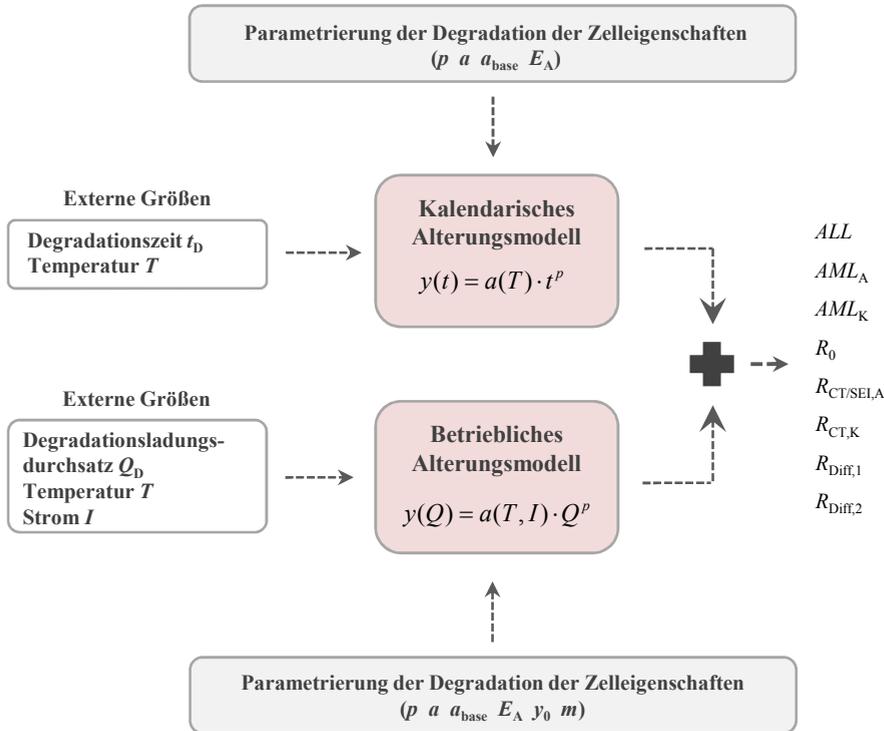


Abbildung 6.36: Aufteilung des Alterungsmodells in ein kalendarisches und ein betriebliches Modell.

Um die Temperaturabhängigkeit des ALL korrekt zu beschreiben, wird der Parameter a für alle Temperaturen mit Gleichung 6.33 berechnet. Die Abhängigkeit des Parameters von der Temperatur wird dann mit der Arrheniusgleichung beschrieben, allerdings geschieht dies im Unterschied zu allen anderen Zelleigenschaften für Temperaturen kleiner als 35 °C und für Temperaturen größer oder gleich 35 °C (siehe Abb. 6.37a):

$$a_1(T) = a_{\text{base},1} \cdot \exp\left(\frac{E_{A,1}}{k_B \cdot T}\right) \text{ für } T < 35^\circ\text{C} \quad (6.37)$$

$$a_2(T) = a_{\text{base},2} \cdot \exp\left(\frac{E_{A,2}}{k_B \cdot T}\right) \text{ für } T \geq 35^\circ\text{C} \quad (6.38)$$

Im Modell muss also eine Indikatorfunktion eingeführt werden, um abhängig von der Temperatur die korrekten Werte für a_{base} und E_A auszuwählen.

Das Überlagern von zwei temperaturabhängigen Mechanismen hat auch Auswirkungen auf die Beschreibung der Stromabhängigkeit. Die Experimente bei verschiedenen Stromraten

fanden alle bei 25 °C statt. Würde der Parameter $a_{\text{base},1}$, wie in Gleichung 6.36, durch eine stromabhängige Beschreibungsfunktion ersetzt werden, könnten nur Profile bei Temperaturen < 35 °C simuliert werden. Die Information des Parameters $a_{\text{base},2}$ für Temperaturen ≥ 35 °C ginge verloren. Darum werden $a_{\text{base},1}$ und $a_{\text{base},2}$ in der Gleichung belassen und es wird ein neuer Parameter D eingeführt. Mit diesem Parameter kann die Stromabhängigkeit beschrieben werden und die Information der Parameter $a_{\text{base},1}$ und $a_{\text{base},2}$ bleibt erhalten:

$$D(I) = \frac{ALL(I, T, 2100)}{2100^p \cdot a_{\text{base},1} \cdot \exp\left(\frac{E_{A,1}}{k_B \cdot T}\right)} \quad (6.39)$$

Die Experimente bei verschiedenen Stromraten finden zwar alle bei derselben Umgebungstemperatur von 25 °C statt, die jeweilige Zelltemperatur unterscheidet sich aber aufgrund der Eigenerwärmung. Die zwei Mechanismen sind aufgrund ihrer verschiedenen Temperaturabhängigkeit somit bei jedem der Experimente B252C, B254C und B256C unterschiedlich stark ausgeprägt. Die stromabhängige Degradation von ALL ist folglich eine Vermischung verschieden ausgeprägter Anteile und die Stromabhängigkeit des Parameters D folgt nicht, wie bei allen anderen Zelleigenschaften, einem linearen Verlauf, sondern muss mit einem Polynom zweiten Grades beschrieben werden (siehe Abb. 6.37b):

$$D(I) = y_0 + m \cdot I + m_2 \cdot I^2 \quad (6.40)$$

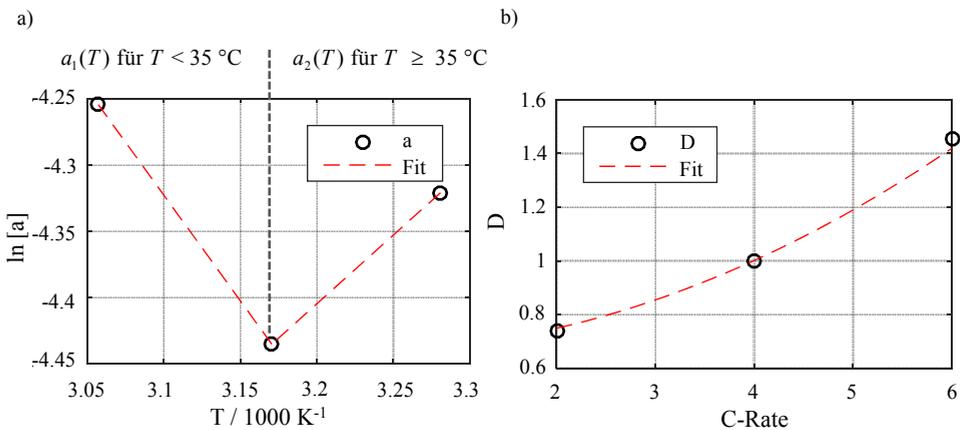


Abbildung 6.37: Vorgehen bei der Parametrierung des Verlusts von aktivem Lithium ALL bei zyklischer Alterung. a) Temperaturabhängigkeit, b) Stromabhängigkeit.

Um das anfängliche Absinken und den folgenden Anstieg des $R_{CT/SELA}$ korrekt zu beschreiben, wird zunächst das temperaturabhängige Absinken ($R_{CT/SELA,De(crease)}$) bis ca. 900 Ah mit der bekannten Methodik beschrieben (Abb. 6.38a und b).

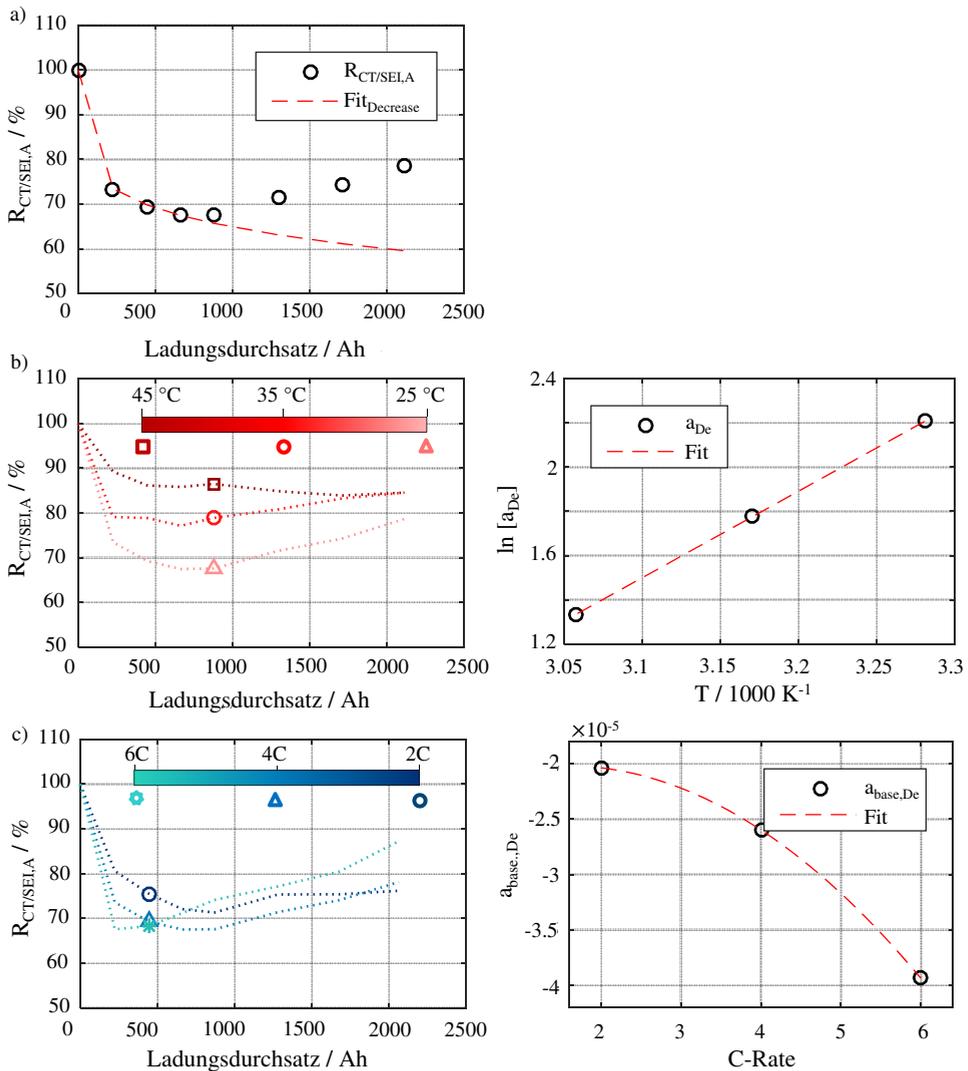


Abbildung 6.38: Vorgehen bei der Parametrierung des anfänglichen Absinkens des SEI- und Ladungstransferwiderstands der Anode $R_{CT/SELA}$. a) Zeitabhängigkeit, b) Temperaturabhängigkeit, c) Stromabhängigkeit.

Da das Absinken nur am Anfang, bis ca. 400 Ah, eine deutliche Stromabhängigkeit aufweist, wird dieser Zeitpunkt für die Quantifizierung der Abhängigkeit verwendet (Abb. 6.38c). Die Überlagerung mehrerer physikalischer Degradationsmechanismen führt auch in diesem Fall zu unsystematischen Verläufen, wie dem des Parameters $a_{base,De}$. Die Abhängigkeit vom Strom ist nicht linear und muss analog zu Gleichung 6.40 beschrieben werden. Basierend auf den Ergebnissen, die sich aus der Beschreibung des Absinkens ergeben, kann

dann die Beschreibung des Anstiegs ($R_{CT/SEI,A,In(crease)}$) erfolgen. Das Vorgehen ist dabei ähnlich wie bei allen anderen Zelleigenschaften, jedoch muss immer der Wert $R_{CT/SEI,A,De}$ beachtet werden, der sich aus der Beschreibung des Absinkens im vorherigen Schritt ergibt. $R_{CT/SEI,A,De}$ darf nicht nochmal in die Beschreibung einfließen, sondern es muss lediglich die Differenz zu $R_{CT/SEI,A}$ parametrieren werden:

$$R_{CT/SEI,A}(Q) = R_{CT/SEI,A,De} + a_{In} \cdot Q^{p,In} \quad (6.41)$$

In Summe ergibt dies die in Abb. 6.39a dargestellte Abhängigkeit vom Ladungsdurchsatz.

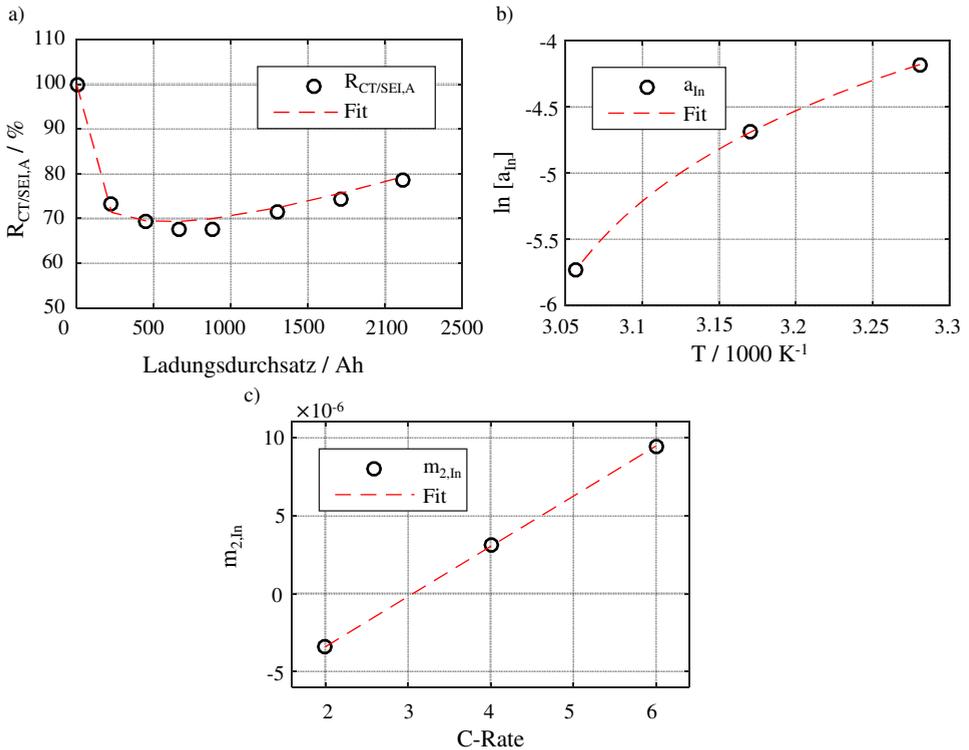


Abbildung 6.39: Vorgehen bei der Parametrierung des Anstiegs des SEI- und Ladungstransferwiderstands der Anode $R_{CT/SEI,A}$. a) Zeitabhängigkeit, b) Temperaturabhängigkeit, c) Stromabhängigkeit.

Die Temperaturabhängigkeit des Parameters a_{In} lässt sich nicht mit der Arrheniusgleichung modellieren, sondern muss mit einem Polynom zweiten Grades beschrieben werden (Abb. 6.39b):

$$a_{In}(T) = y_{0,In} + m_{1,In} \cdot T + m_{2,In} \cdot T^2 \quad (6.42)$$

Die Stromabhängigkeit muss dann über einen der Koeffizienten dieses Polynoms einfließen (Abb. 6.39c):

$$m_{2,\text{In}}(I) = \frac{R_{\text{CT/SEL,A}}(I, T, 2100) - R_{\text{CT/SEL,A,De}} - (y_{0,\text{In}} + m_{\text{In}} \cdot T) \cdot 2100^{p,\text{In}}}{2100^{p,\text{In}} \cdot T^2} \quad (6.43)$$

Simulation

In Abb. 6.36 ist der Aufbau des Alterungsmodells gezeigt, das in MATLAB implementiert ist. Die Ergebnisse der Parametrierung, d. h. a , p , a_{base} , E_{A} , y_0 und m , fließen für jede Zelleigenschaft in das Modell ein. Außerdem wird ein Degradationsprofil übergeben, das mindestens aus der Degradationsdauer t_{D} und einer Zelltemperatur T (bei kalendarischer Alterung) und zusätzlich aus dem Ladungsdurchsatz Q_{D} und der Entladestromrate I bei betrieblicher Alterung besteht.

Eine Alterungsphase ist ein Zeitraum, über den unveränderte Degradationsbedingungen vorliegen. Diese Bedingungen bestehen aus einer durchschnittlichen Zelltemperatur und einer durchschnittlichen Entladestromrate. Die mittlere Zelltemperatur muss gebildet werden, da diese sich bei betrieblicher Alterung kontinuierlich ändert. Das Mittel der Entladestromrate muss nur gebildet werden, wenn die Zelle nicht kontinuierlich mit einer konstanten Stromrate zyklert wird, sondern mit einem dynamischen Stromprofil (siehe Validierungsstufe 4). Soll nur eine Alterungsphase simuliert werden, müssen die Parameter und die externen Größen lediglich in die jeweilige Potenzfunktion eingesetzt werden. So wie im elektrischen Modell Lastwechsel mathematisch dargestellt werden müssen, besteht beim Alterungsmodell die Herausforderung darin, den Wechsel zwischen verschiedenen Alterungsphasen zu beschreiben. In Abb. 6.40 sind zwei Umsetzungsmöglichkeiten gezeigt. Der Parameter y entwickelt sich in Phase 1 der Zelldegradation, von t_1^0 bis t_1^{ende} wie dargestellt. Anschließend werden die Degradationsbedingungen verschärft und y entwickelt sich in Phase 2 weiter. Der Parameter y erreicht in Phase 1 den Wert $y_1(t_1^{\text{ende}})$ und es muss nun definiert werden, wie er sich weiter entwickeln wird.

Die zunächst am einfachsten erscheinende Möglichkeit ist, auszurechnen, zu welchem Zeitpunkt t_2^{start} der Parameter y in Phase 2 den Wert $y_1(t_1^{\text{ende}})$ erreicht hätte, und ihn ab diesem Zeitpunkt weiter zu entwickeln (siehe Abb. 6.40a). Bei diesem Vorgehen ist es egal, wie der Wert $y_1(t_1^{\text{ende}})$ erreicht wird, der Parameter y wird sich in Phase 2 immer gleich entwickeln. Eine weitere Möglichkeit ist, das Integral unter der Kurve, die den Degradationsverlauf darstellt, zu berechnen (siehe Abb. 6.40b). Dabei wird ausgerechnet, zu welchem Zeitpunkt t_2^{start} das Integral in Phase 2 den Wert des Integrals in Phase 1 erreicht hätte, und y ab diesem Zeitpunkt weiter entwickelt. Da hier die Werte $y_1(t_1^{\text{ende}})$ und $y_2(t_2^{\text{start}})$ voneinander abweichen können, muss noch eine Anpassung der Degradationskurve in y -Richtung erfolgen. Bei dieser Art der Umsetzung ist der Verlauf des Parameters y in Phase 2 abhängig von dem Weg, den er in Phase 1 zurückgelegt hat. Die meisten der untersuchten Zelleigenschaften weisen einen abflachenden Verlauf mit zunehmender Degradationszeit auf. Diesem Phänomen wird mit der zweiten Umsetzungsmethode Rechnung getragen. Im Bereich der untersuchten

Temperaturen und Stromraten gilt: Je länger die Degradationsdauer in Phase 1, desto größer das Integral, desto später wird der Verlauf in Phase 2 fortgesetzt und desto flacher ist folglich der Verlauf.

Da die erste Umsetzungsmethode zusätzlich zwar auf den ersten Blick simpler erscheint, aber die programmiertechnische Umsetzung bei nichtmonotonen Verläufen (z. B. $R_{CT/SEI,A}$) deutlich komplizierter ist, wird im Folgenden die zweite Methode angewendet.

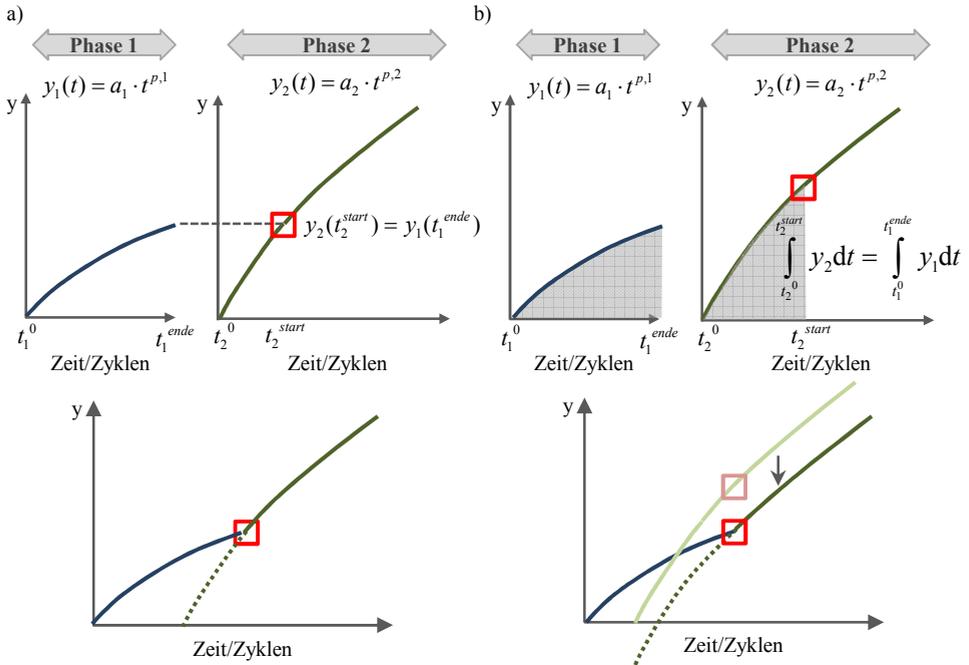


Abbildung 6.40: Möglichkeiten zur Beschreibung eines Wechsels zwischen zwei Alterungsphasen mit unterschiedlichen Degradationsbedingungen. a) Über den Endwert, b) über das Integral.

Mit der modellbasierten Beschreibung der Abhängigkeiten kann nun auch das Problem angegangen werden, Temperaturabhängigkeit von Stromabhängigkeit zu trennen. Wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben, war es aufgrund fehlender zellindividueller Kühlung nicht möglich bei der zyklischen Alterung den Strom zu variieren, ohne gleichzeitig die Zelltemperatur zu ändern. Nachdem ein temperaturabhängiges kalendarisches und betriebliches Modell aufgestellt ist, können damit, basierend auf der Kenntnis der Zelloberflächentemperatur, die Zelleigenschaften der Degradationsprofile B252C, B254C und B256C simuliert werden. Stimmt die Simulation, bei der die Stromrate ignoriert wird, mit den gemessenen Daten überein, weißt die entsprechende Zelleigenschaft keine Abhängigkeit von der Entladestromstärke auf. Ein unterschiedlicher Verlauf in den Alterungsexperimenten B252C, B254C und B256C ergibt sich dann nur aus der unterschiedlichen Zelltemperatur, die durch die Eigenerwärmung entsteht. In Abb. 6.41 ist zu sehen, dass für AML_A , AML_K , $R_{CT,K}$ und $R_{Diff,1}$ in dem für die

Parametrierung betrachteten Zeitraum bis 2100 Ah eine Beschreibung mit einem Modell möglich ist, das lediglich die Zelltemperatur und nicht die Stromrate berücksichtigt. Unter praktischen Gesichtspunkten wäre für eine geringe Degradation dieser Eigenschaften eine optimale Kühlung erforderlich. Für die restlichen Zelleigenschaften (ALL bzw. Q_{loss} , R_0 , $R_{\text{CT/SEI,A}}$, $R_{\text{Diff,2}}$) trifft dies nicht zu und eine höhere Stromstärke ist eindeutig schädlich.

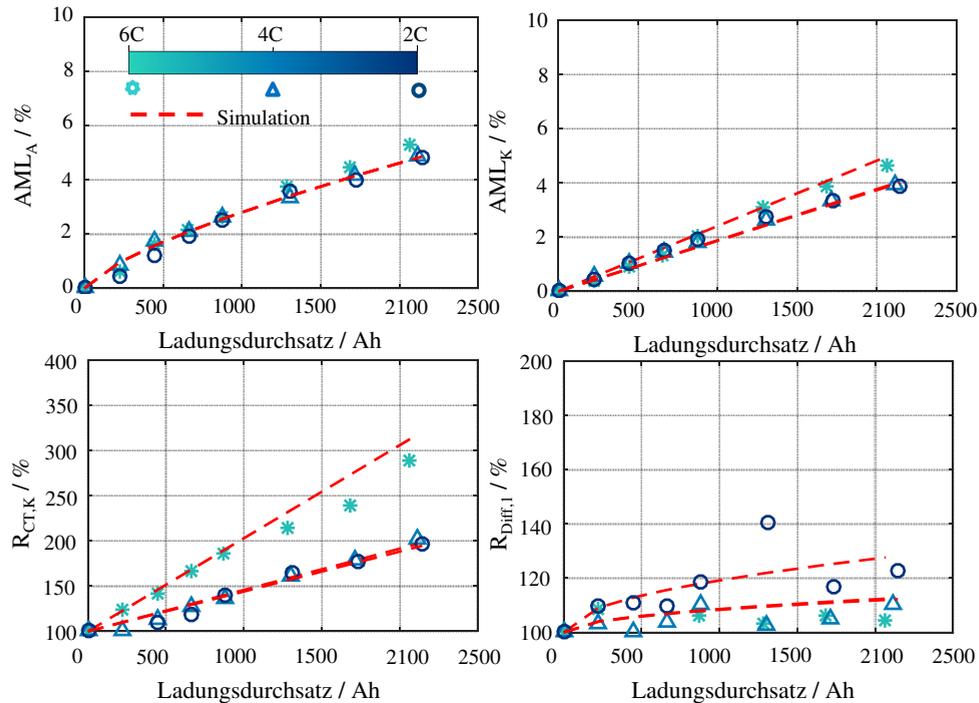


Abbildung 6.41: Simulation und tatsächliche Werte der Zelleigenschaften AML_A , AML_K , $R_{\text{CT,K}}$ und $R_{\text{Diff,1}}$ der Sony VTC5 Zelle bei den Alterungsprofilen B252C, B254C und B256C. Die Simulation basiert nur auf der Zelloberflächentemperatur, die sich aufgrund der Eigenerwärmung unterscheidet, und ignoriert die Stromrate.

Validierung und Modellgrenzen

Stufe 1:

Das aufgestellte Modell wird zunächst durch Extrapolation der für die Parametrierung verwendeten Daten validiert. Die Ergebnisse der zyklischen Alterungsprofile B254C, B354C, B454C, B252C und B256C fließen bis ca. 2100 Ah Ladungsdurchsatz in die Parametrierung ein. In Abb. 6.42 werden die Zelleigenschaften nach ca. 4000 Ah Ladungsdurchsatz präzidiert und mit den tatsächlichen Werten verglichen. In Tabelle 6.1 ist für jede Zelleigenschaft das Profil mit dem kleinsten und größten Simulationsfehler aufgeführt. Um die Absolutwerte besser einordnen zu können, wird der relative Wert bezogen auf die Kapazität (bei den Kapazitätsverlustanteilen) bzw. den Innenwiderstand (bei den Widerstandsanteilen) der Zelle

angegeben. So kann besser eingeschätzt werden, welche Auswirkung die Fehleinschätzung tatsächlich auf die Energie und die Leistungsfähigkeit der Zelle hat.

	Kleinsten Fehler			Größten Fehler		
	Profil	absolut	relativ	Profil	absolut	relativ
ALL	B254C	11,4 mAh	0,53 %	B256C	-38,1 mAh	-1,91 %
AML_A	B254C	4,0 mAh	0,18 %	B252C	40,2 mAh	1,77 %
AML_K	B254C	22,7 mAh	1,05 %	B252C	63,1 mAh	2,78 %
R_0	B252C	0,02 m Ω	0,03 %	B256C	-0,26 m Ω	-0,40 %
$R_{CT/SEI,A}$	B252C	0,10 m Ω	0,19 %	B256C	0,42 m Ω	0,63 %
$R_{CT,K}$	B254C	0,13 m Ω	0,21 %	B454C	-3,05 m Ω	-4,14 %
$R_{Diff,1}$	B354C	0,01 m Ω	0,01 %	B454C	-0,57 m Ω	-0,77 %
$R_{Diff,2}$	B252C	0,17 m Ω	0,30 %	B354C	1,23 m Ω	1,98 %
R_I	B254C	1,09 m Ω	1,82 %	B354C	5,29 m Ω	8,50 %
R_{Summe}	B252C	-0,01 m Ω	-0,01 %	B256C	-3,77 m Ω	-5,12 %

Tabelle 6.1: Simulationsfehler bei Validierungsstufe 1. Für jede Zelleigenschaft ist das Profil mit dem kleinsten und größten (absoluten und relativen) Fehler aufgeführt.

Die Zellkapazität wird bei allen Profilen durch den Verlust von aktivem Lithium ALL bestimmt (siehe Kapitel 6.1.2). Im besten Fall beträgt der Fehler bei der Vorhersage der Zellkapazität somit 0,53 %, im schlechtesten Fall 1,91 %. Die Werte für die Aktivmaterialverluste AML_A und AML_K befinden sich in derselben Größenordnung. Der prädiizierte Wert sämtlicher Innenwiderstandsanteile liegt im Profil mit dem kleinsten Fehler maximal 0,17 m Ω neben dem tatsächlichen Wert. Das entspricht einer Fehlinterpretation des Innenwiderstands und damit der Leistungsfähigkeit um 0,3 %. Im Profil mit dem größten Fehler werden die Widerstände um maximal 3,05 m Ω bzw. 4 % unter- oder überschätzt. Zu Vergleichszwecken wird auch die Degradation des Innenwiderstands R_I , der mit Zeitbereichsmessungen (Pulsmessungen) bestimmt wird, parametrierung und prädiiziert. So soll herausgefunden werden, wie gut, bei gleicher Methodik, ein Wert vorhergesagt werden kann, der aus einer Überlagerung verschiedenster Anteile besteht. Sowohl die Summe der einzelnen prädiizierten Innenwiderstandsanteile R_i , als auch der prädiizierte Innenwiderstand R_I , werden mit dem gemessenen Innenwiderstand verglichen. Es ist hervorzuheben, dass bis auf eine Ausnahme die Vorhersage des Innenwiderstands R_I aus der Summe der Innenwiderstandsanteile R_i immer besser ist, als die direkte Vorhersage des Innenwiderstands über eine separate Parametrierung. Eine direkte Beschreibung bzw. Prädiktion des R_I ignoriert die systematischen Verläufe der individuellen Anteile und ist deswegen meist schlechter als die Beschreibung bzw. Prädiktion über die Summe der Anteile. Die Ausnahme beim Profil B454C ergibt sich aus dem vergleichsweise großen Simulationsfehler des $R_{CT,K}$. Wie in Abb. 6.13 zu sehen, wird die Temperaturabhängigkeit zwischen 2100 und 4000 Ah noch ausgeprägter, fließt jedoch nicht in die Parametrierung ein.

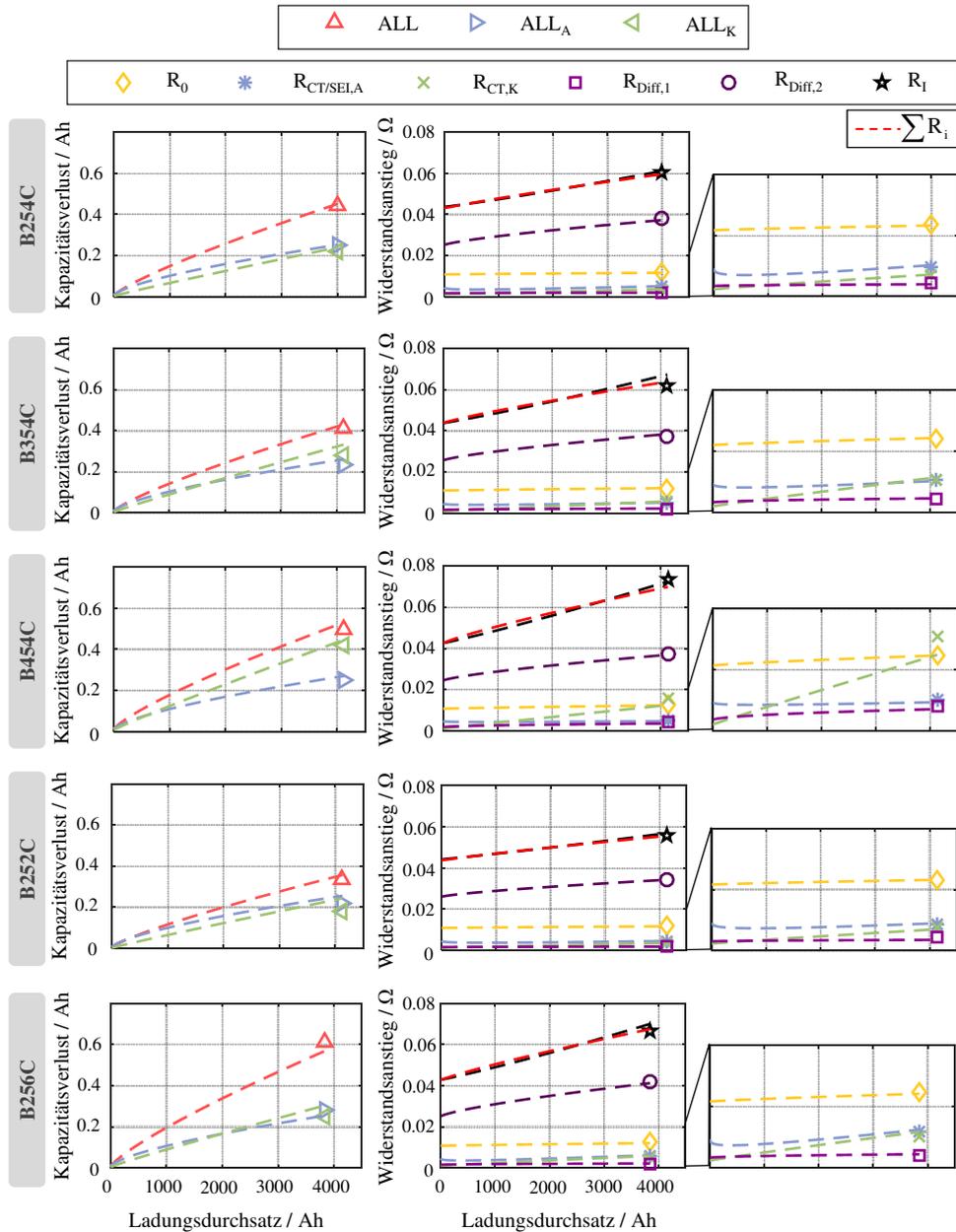


Abbildung 6.42: Validierung durch Extrapolation der für die Parametrierung verwendeten Alterungsprofile. Die Zelleigenschaften der Sony VTC5 Zelle werden präzidiert (gestrichelte Linien) und mit tatsächlichen Werten nach ca. 4000 Ah (Symbole) verglichen.

Stufe 2:

Bei der zweiten Validierungsstufe wurden Zellen innerhalb der für die Modellparametrierung verwendeten Betriebsgrenzen betrieben. Die Ergebnisse der Simulation und die tatsächlichen Werte sind in Abb. 6.43a zu sehen. Das Profil B404CK40 ist dabei über der Zeit aufgetragen, um die kalendarische Phase sichtbar zu machen. Wie im Fall der Extrapolation auch, sind in Tabelle 6.2 für jede Zelleigenschaft und jedes Profil die Simulationsfehler zu sehen. Die Fehler haben sich generell im Vergleich zur reinen Extrapolation nicht verschlechtert, d. h. das Modell kann die Degradation der Zelleigenschaften bei Betriebsbedingungen innerhalb des parametrisierten Bereichs sehr gut vorhersagen.

	Profil B40304C		Profil B404CK40	
	absolut	relativ	absolut	relativ
<i>ALL</i>	-1,08 mAh	-0,04 %	6,07 mAh	0,25 %
<i>AML_A</i>	-3,23 mAh	-0,13 %	16,37 mAh	0,67 %
<i>AML_K</i>	0,81 mAh	0,03 %	-3,21 mAh	-0,13 %
<i>R₀</i>	-0,03 mΩ	-0,08 %	-0,03 mΩ	-0,03 %
<i>R_{CT/SEL,A}</i>	-0,18 mΩ	-0,38 %	-0,22 mΩ	-0,46 %
<i>R_{CT,K}</i>	-0,24 mΩ	-0,51 %	0,66 mΩ	1,36 %
<i>R_{Diff,1}</i>	0,32 mΩ	0,67 %	0,61 mΩ	1,26 %
<i>R_{Diff,2}</i>	-0,24 mΩ	-0,51 %	0,23 mΩ	0,47 %
<i>R_I</i>	-0,86 mΩ	-1,84 %	0,08 mΩ	0,16 %
<i>R_{Summe}</i>	-0,14 mΩ	-0,31 %	1,40 mΩ	2,89 %

Tabelle 6.2: Simulationsfehler bei Validierungsstufe 2. Für jede Zelleigenschaft ist der absolute und relative Fehler bei den Profilen B40304C und B404CK40 angegeben.

Um die Wegabhängigkeit der Degradation zu überprüfen, wurden die beiden Phasen der Profile B40304C und B404CK40 vertauscht. In Abb. 6.43b sind die Ergebnisse der Simulation und die tatsächlichen Werte der Profile B30404C und K40B404C zu sehen. Außerdem sind zum Vergleich die tatsächlichen Werte der Profile B40304C und B404CK40 eingezeichnet. Die Kapazitätsverlustanteile scheinen im Gegensatz zu den Widerständen eine Wegabhängigkeit aufzuweisen, was insbesondere für den Verlust von aktivem Lithium gilt. In Abb. 6.44 sind die Ergebnisse auf eine andere Weise visualisiert: Der Wert in x-Richtung gibt den tatsächlichen Wert wieder, der Wert in y-Richtung den simulierten. Stimmt die Simulation mit der Messung überein, liegt der eingezeichnete Punkt auf der 45° Linie. Die Widerstandsanteile liegen für alle Profile sehr genau auf dieser Linie. Bei Betrachtung der Kapazitätsanteile fällt auf, dass sich der Simulationswert in y-Richtung zwischen den jeweils gespiegelten Profilen nur leicht unterscheidet, während der tatsächliche Wert in x-Richtung stärker abweicht. Das heißt, dass das Modell durch die Beschreibung eines Wechsels zweier Alterungsphasen mithilfe eines Integralvergleichs zwar eine Wegabhängigkeit berücksichtigt, dass die Realität jedoch mit dieser Methode nicht korrekt nachgebildet werden kann. Ohne genauere Kenntnisse über die physikalischen Vorgänge und ein Verständnis darüber, wieso

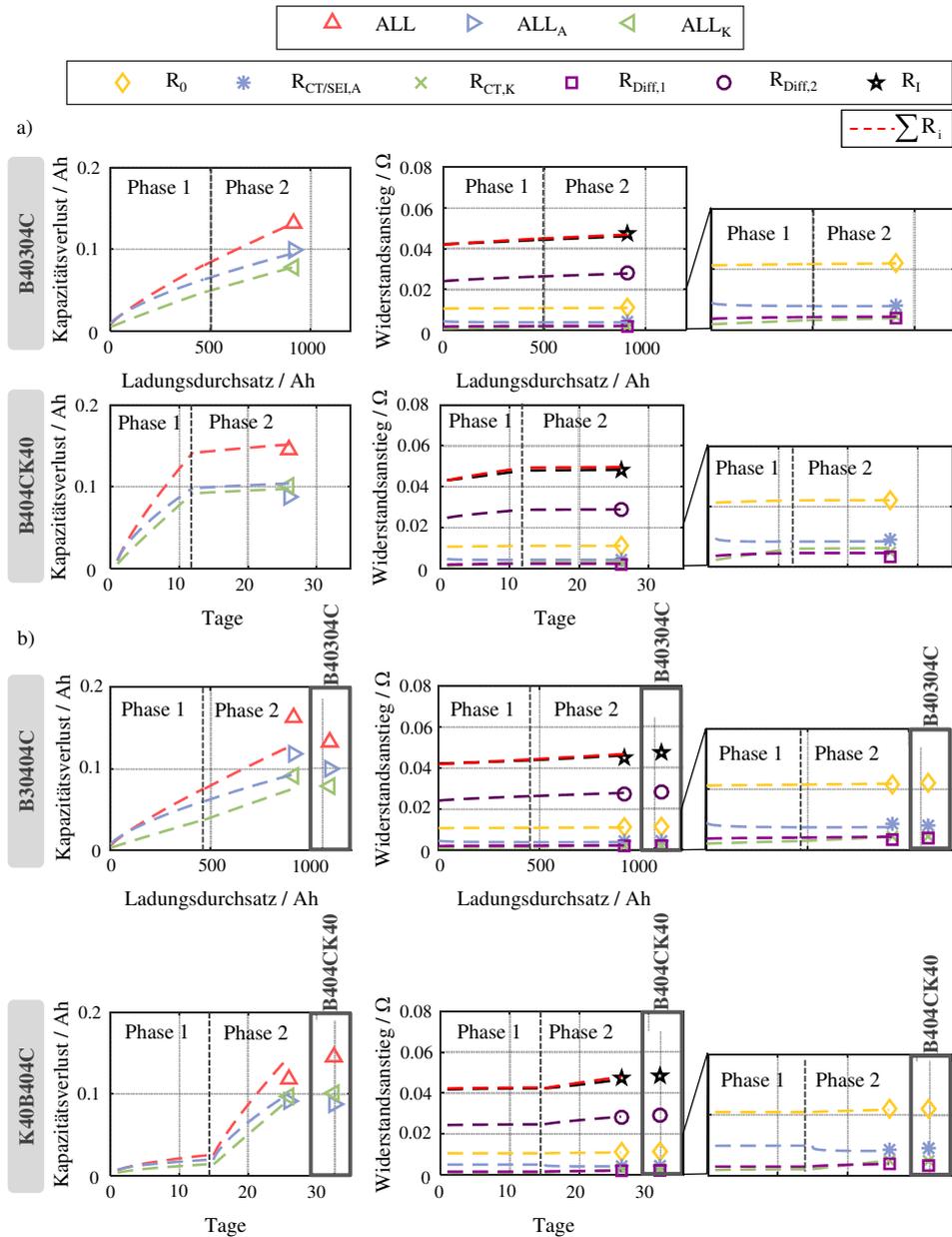


Abbildung 6.43: Validierung durch Profile mit Betriebsbedingungen innerhalb der für die Parametrierung verwendeten Betriebsgrenzen. Die Zelleigenschaften der Sony VTC5 Zelle werden präzidiert (gestrichelte Linien) und mit den tatsächlich gemessenen Werten am Ende der Alterung (Symbole) verglichen. a) Die Profile B40304C und B404CK40 bestehen jeweils aus zwei Alterungsphasen mit unterschiedlichen Betriebsbedingungen. b) Die Phasen der Profile in a) werden vertauscht und die Ergebnisse am Ende der Alterung mit denen der Profile aus a) verglichen.

eine Wegabhängigkeit besteht, kann keine korrekte Umsetzung erfolgen. Eine phänomenologische Parametrierung durch Messen aller möglichen Kombinationen übersteigt einen angemessenen Charakterisierungsaufwand.

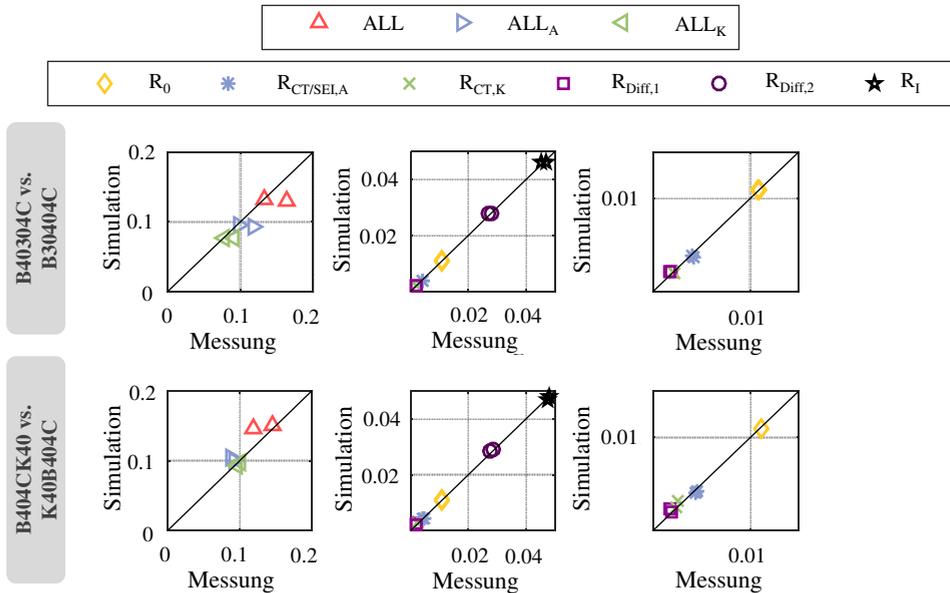


Abbildung 6.44: Vergleich der Mess- und Simulationsergebnisse aus Abb. 6.43. Liegen die Werte auf der 45° Linie, stimmen Simulation und Messung überein. Unterscheiden sich die Werte einer Zelleigenschaft in x-Richtung, ergibt eine Vertauschung zweier Alterungsphasen real unterschiedliche Ergebnisse. Unterscheiden sich die Werte einer Zelleigenschaft in y-Richtung, ergibt eine Vertauschung zweier Alterungsphasen unterschiedliche Simulationsergebnisse.

Stufe 3:

Bei der dritten Validierungsstufe werden Zellen außerhalb der für die Modellparametrierung verwendeten Betriebsgrenzen betrieben, um Rand- und Extrembedingungen zu testen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.45 und in Tabelle 6.3 dargestellt. Während die Zelleigenschaften beim Profil B504C sehr gut vorhergesagt werden können und die Fehler sich im Vergleich zu Stufe 1 und 2 nicht verschlechtern, treten bei der Simulation des Profils B604C größere Abweichungen auf. Insbesondere die Eigenschaften der Kathode AML_K und $R_{CT,K}$ können nicht mehr zuverlässig vorhergesagt werden. Das ist ein Hinweis darauf, dass bei hohen Umgebungstemperaturen $> 50^\circ\text{C}$ entweder zusätzliche physikalische Degradationsmechanismen an der Kathode ablaufen oder Degradationsmechanismen stark beschleunigt werden. Eine Modellparametrierung bis zu einer Umgebungstemperatur von 45°C kann diese Effekte nicht berücksichtigen. Es ist außerdem zu erkennen, dass beim Profil B604C der dominierende Anteil des Kapazitätsverlusts wechselt. Der Verlust von Kathodenaktivmaterial AML_K ist genauso groß wie der Verlust von aktivem Lithium ALL . Ein Modell,

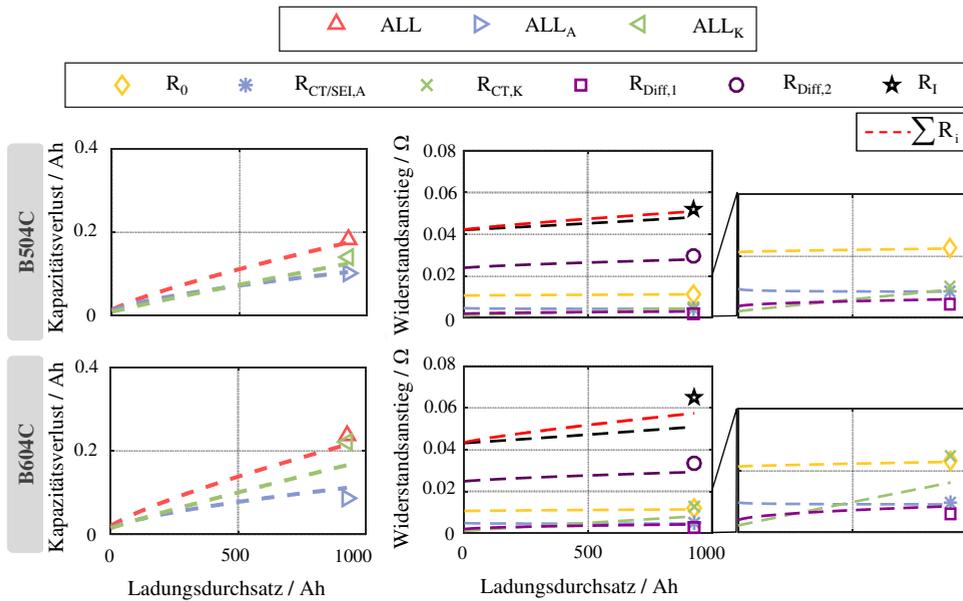


Abbildung 6.45: Validierung durch Profile mit Betriebsbedingungen außerhalb der für die Parametrierung verwendeten Betriebsgrenzen. Die Zelleigenschaften der Sony VTC5 Zelle werden präzidiert (gestrichelte Linien) und mit den tatsächliche gemessenen Werten am Ende der Alterung (Symbole) verglichen.

	Profil B504C		Profil B604C	
	absolut	relativ	absolut	relativ
<i>ALL</i>	-7,34 mAh	-0,30 %	-22,50 mAh	-0,95 %
<i>AML_A</i>	3,32 mAh	0,14 %	23,35 mAh	0,99 %
<i>AML_K</i>	-13,67 mAh	-0,57 %	53,72 mAh	-2,28 %
<i>R₀</i>	-0,03 mΩ	-0,06 %	-0,19 mΩ	-0,29 %
<i>R_{CT/SELA}</i>	-0,16 mΩ	-0,30 %	-0,21 mΩ	-0,33 %
<i>R_{CT,K}</i>	-0,41 mΩ	-0,79 %	-4,40 mΩ	-6,76 %
<i>R_{Diff,1}</i>	0,79 mΩ	1,52 %	1,15 mΩ	1,76 %
<i>R_{Diff,2}</i>	-1,40 mΩ	-2,70 %	-4,41 mΩ	-6,78 %
<i>R_I</i>	-3,78 mΩ	-7,29 %	-14,13 mΩ	-21,73 %
<i>R_{Summe}</i>	-0,95 mΩ	-1,84 %	-7,60 mΩ	-11,69 %

Tabelle 6.3: Simulationsfehler bei Validierungsstufe 3. Für jede Zelleigenschaft ist der absolute und relative Fehler bei den Profilen B504C und B604C angegeben.

das die Kapazitätsverlustanteile nicht getrennt betrachtet, sondern nur den globalen SoH Parameter Kapazitätsverlust, würde diesen Wechsel nicht bemerken. Da *AML_K* eine andere Aktivierungsenergie hat als *ALL*, würde die Degradation bei hohen Zelltemperaturen falsch vorhergesagt werden. Auch die Degradation des Widerstands *R_{Diff,2}*, der bei allen bisher

gezeigten Profilen immer sehr gut vorhergesagt werden konnte, wird beim Profil B604C unterschätzt. Die Fehler wirken sich in Folge auf den Innenwiderstand R_1 aus. Jedoch ist anzumerken, dass eine Vorhersage des R_1 über die Summe der individuellen Widerstandsanteile R_i immer noch deutlich besser funktioniert, als die direkte Vorhersage über eine separate Parametrierung.

Stufe 4

In der letzten Validierungsstufe wird getestet, wie gut ein Modell, dessen Parametrierung auf Rafftests basiert, die Zelleigenschaften beim realitätsnahen Anwendungsbetrieb vorhersagen kann. Dafür wurden Zellen 27 Wochen lang fünf Tage die Woche einmal am Tag ge- und entladen. Die 27 Wochen wurden aufgeteilt in drei Alterungsphasen mit unterschiedlichen Umgebungstemperaturen (25, 35 und 40 °C). Die relevante Temperatur für die Simulation des kalendarischen Alterungsanteils ist die in jeder der drei Alterungsphasen vorherrschende mittlere Zelltemperatur. Da die Zellen nicht durchgängig zyklisiert wurden, muss für den betrieblichen Degradationsanteil die mittlere Zelltemperatur während der Betriebsphasen ermittelt werden. Beim Langzeitprofil LKONT, in dem die Zelle mit einer Stromrate von 4C kontinuierlich entladen wurde, ist die mittlere Zelltemperatur während der gesamten ersten, zweiten bzw. dritten Alterungsphase jeweils 29, 39 bzw. 44 °C. Die mittlere Zelltemperatur während der einzelnen Betriebsphasen ist dagegen 34, 43 bzw. 48 °C. Beim Langzeitprofil LPULS wurde die Zelle mit dem dynamischen Stromprofil der Schraub Anwendung eines Akkuschraubers entladen. Die durchschnittliche Stromstärke ist mit ca. 7C (siehe Abb. 5.1) zwar höher als im Profil LKONT, aber durch die regelmäßigen vierminütigen Pausen erwärmt sich die Zelle insgesamt weniger stark. Der Spannungs- und Temperaturverlauf während einer Entladung mit dem Schraubprofil in den drei Phasen mit unterschiedlicher Umgebungstemperatur sind in Abb. 6.46 zu sehen. Die mittlere Zelltemperatur während der ersten, zweiten bzw. dritten Phase ist jeweils 28, 38 bzw. 43 °C. Die mittlere Zelltemperatur während der Betriebszeiten ist mit 29, 39 bzw. 44 °C nur geringfügig höher.

Die Ergebnisse sind in Abb. 6.47 dargestellt. Es ist der tatsächlich gemessene Wert nach jeder Alterungsphase gezeigt. Die Fehler in Tabelle 6.4 beziehen sich auf die Werte am Ende der drei Alterungsphasen. Beim Profil LKONT kann der SEI- und Ladungstransferwiderstand der Anode $R_{CT/SEI,A}$ nicht mehr gut vorhergesagt werden. Aufgrund der Zyklisierung über insgesamt 135 Zyklen wird ein Absinken vorhergesagt, ein Anstieg würde mit dem Modell erst bei weiter fortlaufender zyklischer Belastung eintreten. In der Realität sinkt der Widerstand zwar zunächst ab, steigt dann aber nach 135 Zyklen wieder bis über den BoL Wert an. Die langen Pausen zwischen zwei Zyklen scheinen das Zusammenspiel der beiden Alterungsmechanismen, die auf $R_{CT/SEI,A}$ wirken, zu beeinflussen. Davon abgesehen können alle individuellen Anteile mit derselben Güte vorhergesagt werden, wie bei der Validierung durch Rafftests. Bei gleicher Art der Entladung ist das Modell somit geeignet, die meisten Zelleigenschaften auch bei nicht durchgängiger Zyklisierung, d. h. bei Belastungspausen zwischen zwei Zyklen, zu präzisieren. Lediglich die Vorhersage des SEI- und Ladungstransferwiderstands der Anode bedarf weiterer Optimierung.

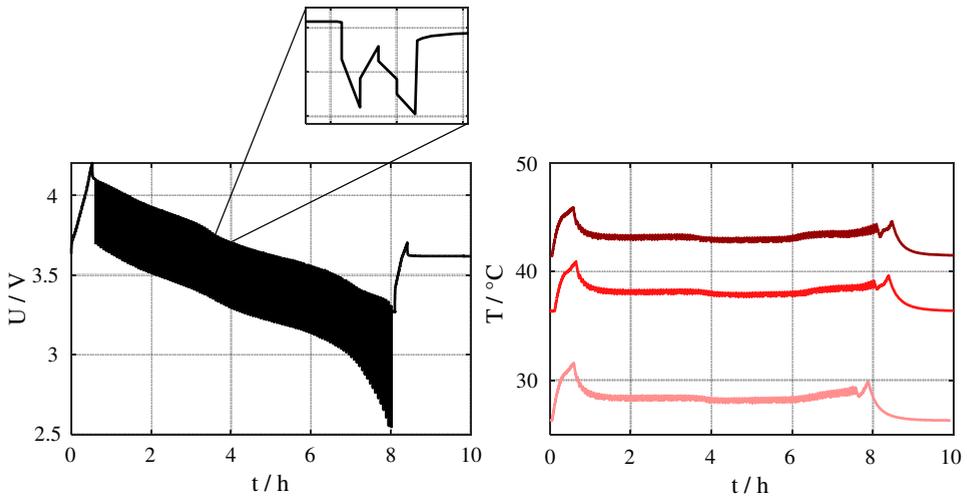


Abbildung 6.46: Spannungsverlauf (links) und Temperaturverlauf bei den Umgebungstemperaturen 25, 35 und 40 °C (rechts) während einer Entladung mit dem Stromprofil der Schraubanwendung eines Akkuschraubers. Der Spannungsverlauf während einer einzelnen Schraubanwendung ist als Zoom gezeigt.

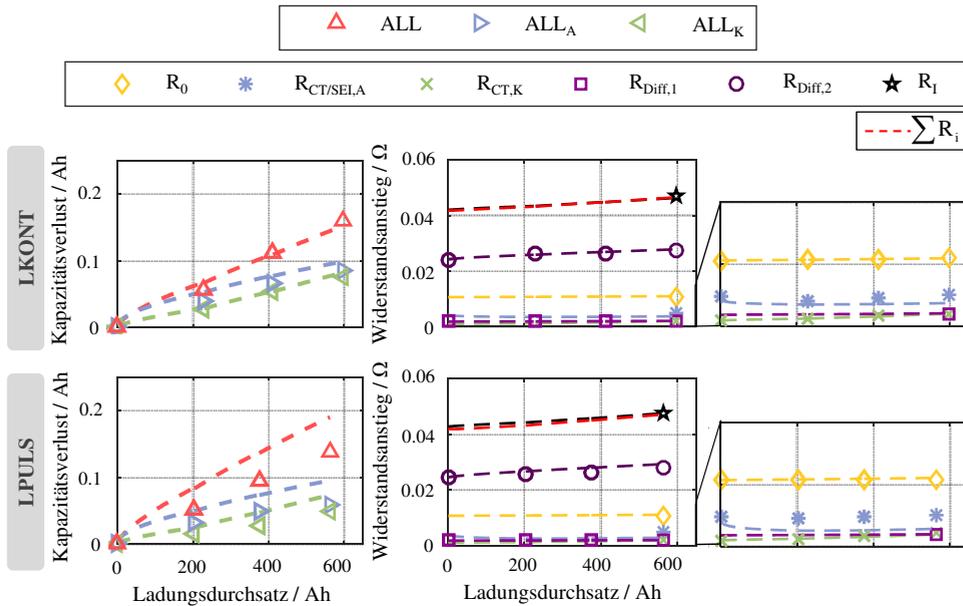


Abbildung 6.47: Validierung durch Langzeitprofile. Die Zelleigenschaften der Sony VTC5 Zelle werden prädiert (gestrichelte Linien) und mit den tatsächliche gemessenen Werten am Ende jeder Alterungsphase (Symbole) verglichen.

	Profil LKONT		Profil LPULS	
	absolut	relativ	absolut	relativ
<i>ALL</i>	-8,00 mAh	-0,33 %	51,76 mAh	2,10 %
<i>AML_A</i>	14,46 mAh	0,59 %	37,50 mAh	1,52 %
<i>AML_K</i>	6,66 mAh	0,27 %	24,52 mAh	1,00 %
<i>R₀</i>	0,03 mΩ	0,07 %	0,20 mΩ	0,42 %
<i>R_{CT/SEI,A}</i>	-1,36 mΩ	-2,90 %	-2,23 mΩ	-4,69 %
<i>R_{CT,K}</i>	-0,07 mΩ	-0,14 %	-0,35 mΩ	-0,72 %
<i>R_{Diff,1}</i>	0,20, mΩ	0,44 %	-0,03 mΩ	0,05 %
<i>R_{Diff,2}</i>	0,65 mΩ	1,39 %	1,29 mΩ	2,70 %
<i>R_I</i>	-0,47 mΩ	-1,00 %	-0,15 mΩ	-0,31 %
<i>R_{Summe}</i>	-0,24 mΩ	-0,52 %	-0,56 mΩ	-1,18 %

Tabelle 6.4: Simulationsfehler bei Validierungsstufe 4. Für jede Zelleigenschaft ist der absolute und relative Fehler bei den Langzeitprofilen LKONT und LPULS angegeben.

Dasselbe Verhalten ist beim Profil LPULS zu beobachten, $R_{CT/SEI,A}$ wird noch deutlicher unterschätzt. Außerdem können die Kapazitätsverlustanteile nicht mehr korrekt vorhergesagt werden, sie werden sämtlich überschätzt. Die häufigen und vergleichsweise langen Pausen zwischen den kurzen Schraubphasen während einer Entladephase scheinen das Degradationsverhalten zu begünstigen. In vielen Anwendungen in der Realität wird die Zelle nicht kontinuierlich, sondern über spezifische Belastungsprofile mit Pausen entladen. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Modelloptimierung für anwendungsnahe Vorhersagen nötig ist. Dafür muss zunächst systematisch experimentell bestimmt werden, welche Auswirkungen pausiertes Entladen auf die Degradation hat.

Zusammenfassend zeigen die Validierungsergebnisse folgenden zukünftigen Untersuchungsbedarf:

- Die Wegabhängigkeit der Degradation sollte besser verstanden werden. Da eine Zelle im Anwendungsbetrieb in der Regel keinen konstanten Degradationsbedingungen ausgesetzt ist und sich verschiedene Alterungsphasen abwechseln, sollte die Auswirkung der Zellvorgeschichte auf die Degradation bekannt sein.
- Soll eine Zelle in der Realität Extrembedingungen ausgesetzt sein, muss das bei der Parametrierung des Modells beachtet werden. Unter diesen Bedingungen können zusätzliche Degradationsmechanismen entstehen oder die Degradation stark beschleunigt werden. Da Extrembedingungen aus Gründen der Langlebigkeit aber meist vermieden werden, ist die Betrachtung nur in Ausnahmefällen relevant.
- Die Entladung über anwendungsspezifische Belastungsprofile mit Pausen führt zu einer veränderten Degradation im Vergleich zur kontinuierlichen Entladung. Da die Zelle in den meisten Anwendungen nicht kontinuierlich entladen wird, sollte dieses Verhalten weiter untersucht und im Modell integriert werden.

Optimale Alterungsdauer für die Parametrierung

Um den Verlauf der Zelleigenschaften während der Alterung parametrieren zu können, werden bisher bei der kalendarischen Alterung alle Messpunkte von 0 bis 12 Wochen und bei der zyklischen Alterung alle Messpunkte von 0 bis 2100 Ah verwendet. Dieser Bereich deckt, als Ausgangspunkt für die Modellbildung, ca. die Hälfte der gesamten Dauer der durchgeführten Alterungsexperimente ab. An dieser Stelle soll untersucht werden, ob eine Parametrierung mit weniger Messpunkten, d. h. mit weniger praktischem Messaufwand, zu einer Verschlechterung der Prädiktion führt. Dafür wird für jede Zelleigenschaft das in Abb. 6.35a vorgestellte Vorgehen für die Parametrierung des zeitlichen Verlaufs durchgeführt. Jedoch wird die Beschreibungsfunktion 6.31 an unterschiedlich viele Messpunkte angefitet, angefangen von den ersten drei bis zu den ersten $n - 1$, wobei n der Messpunkt ist, der prädiiziert werden soll. Ein Fit an zwei Messpunkte wird nicht evaluiert, da das Ergebnis immer eine Gerade ist. Es wird dann verglichen, wie gut der n -te Wert jedes Alterungsexperiments vorhergesagt werden kann. Dafür wird dasselbe relative Fehlerkriterium herangezogen wie im Validierungsteil dieses Kapitels. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.48 und 6.49 gezeigt.

In Abb. 6.48a sind die Verläufe der kalendarischen Beschreibungsfunktionen bei Parametrierung mit unterschiedlich vielen Messpunkten zu sehen. Die Werte der Zwischencharakterisierungen sind für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet, lediglich der zu prädiizierende Wert ist angegeben. Da der Diffusionswiderstand $R_{\text{Diff},1}$ bei kalendarischer Lagerung keine Degradation zeigt, wird er hier nicht betrachtet. Außerdem ist für einen schnellen, anschaulichen Vergleich Abb. 6.48b gegeben. Für jede Zelleigenschaft und jeden zusätzlichen Messpunkt, der in die Parametrierung einfließt, wird dem Prädiktionsfehler ein Farbwert zugeordnet. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass einige Zelleigenschaften nach 24 Wochen schon mit einer Parametrierung bis zum Zeitpunkt 6 Wochen sehr gut vorhergesagt werden können (AML_K , R_0 , $R_{CT,K}$). Der Verlauf der übrigen Zelleigenschaften ist jedoch zu Beginn noch nicht eindeutig und für eine gute Prädiktion ist eine längere Auswertung der Alterung nötig. Bei einer Parametrierung basierend auf 12 Wochen Alterungsdauer liegt der Fehlerwert bei sechs von sieben Eigenschaften im grünen bzw. hellgelben Bereich. Lediglich die Prädiktion von $R_{CT/SEL,A}$ verbessert sich bei Hinzunahme von Messpunkten nicht weiter.

In Abb. 6.49a sind die Verläufe der zyklischen Beschreibungsfunktionen bei Parametrierung mit unterschiedlich vielen Messpunkten zu sehen. Abb. 6.49b ermöglicht wiederum einen schnellen Überblick über die Prädiktionsfehler. Bei einer Parametrierung basierend auf einer Alterungsdauer von 1300 Ah (ca. 250 Zyklen, 14 Tage) verbessert sich der Fehlerwert bei der Hinzunahme von weiteren Messpunkten bei keiner Zelleigenschaft mehr wesentlich.

Übertragbarkeit

Die Alterung mit den Profilen K25, K45, B254C und B454C wurde auch mit der Sony VTC4 Zelle durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.50 und Abb. 6.51 verglichen mit denen der Sony VTC5 Zelle zu sehen. Um die Verläufe der zyklischen Degradation vergleichbar

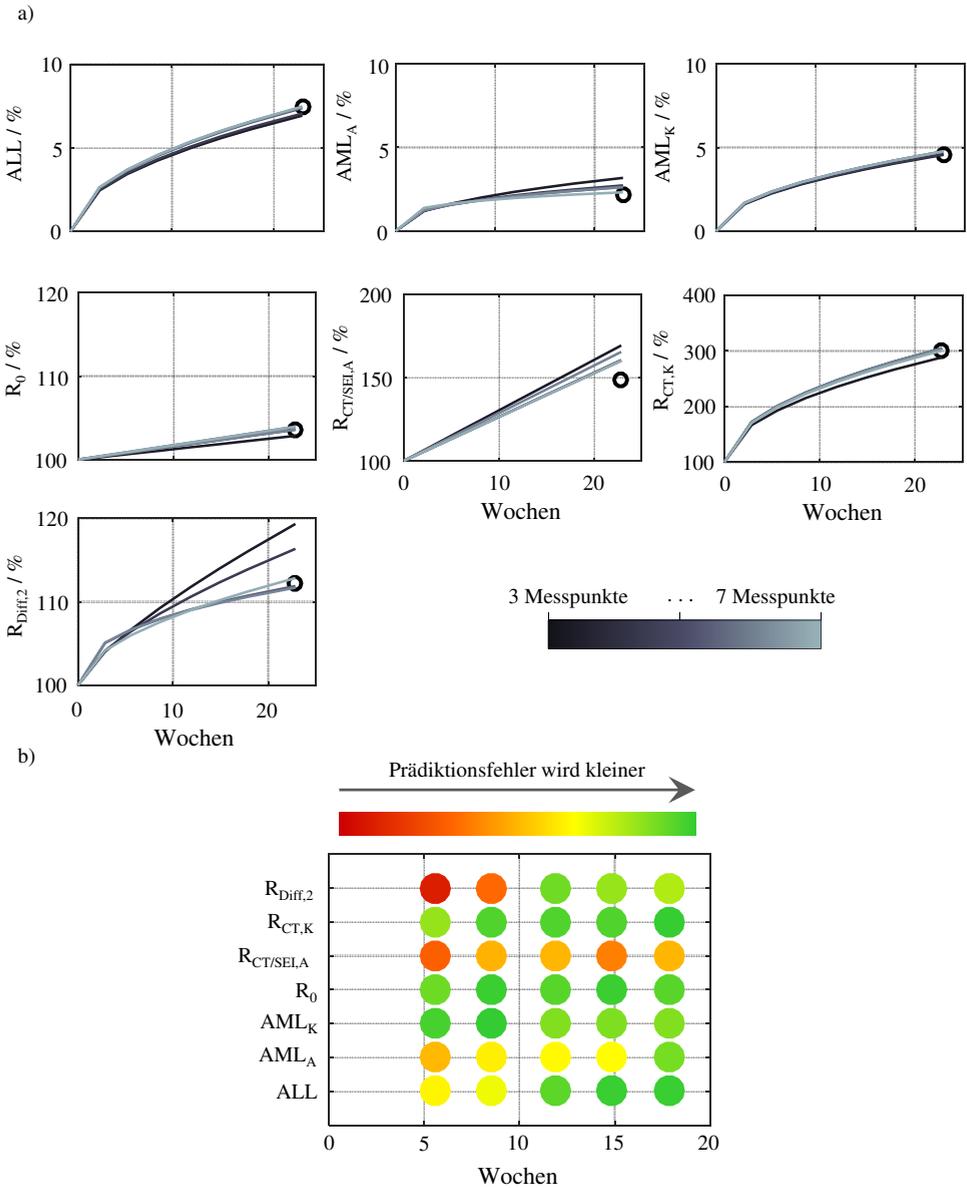


Abbildung 6.48: a) Verläufe der Beschreibungsfunktionen (Linien) für die kalendarische Degradation der Eigenschaften der Sony VTC5 Zelle bei der Parametrierung mit unterschiedlich vielen Messpunkten zwischen drei und $n - 1$ und zu präzisierender n -ter Messpunkt (Symbol). b) Darstellung der Prädiktionsfehler jeder Zelleigenschaft bei der Parametrierung mit unterschiedlich vielen Messpunkten mit einem Farbwert.

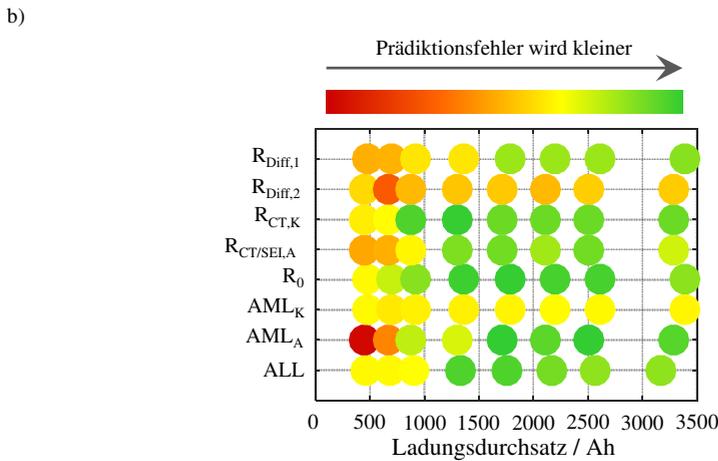
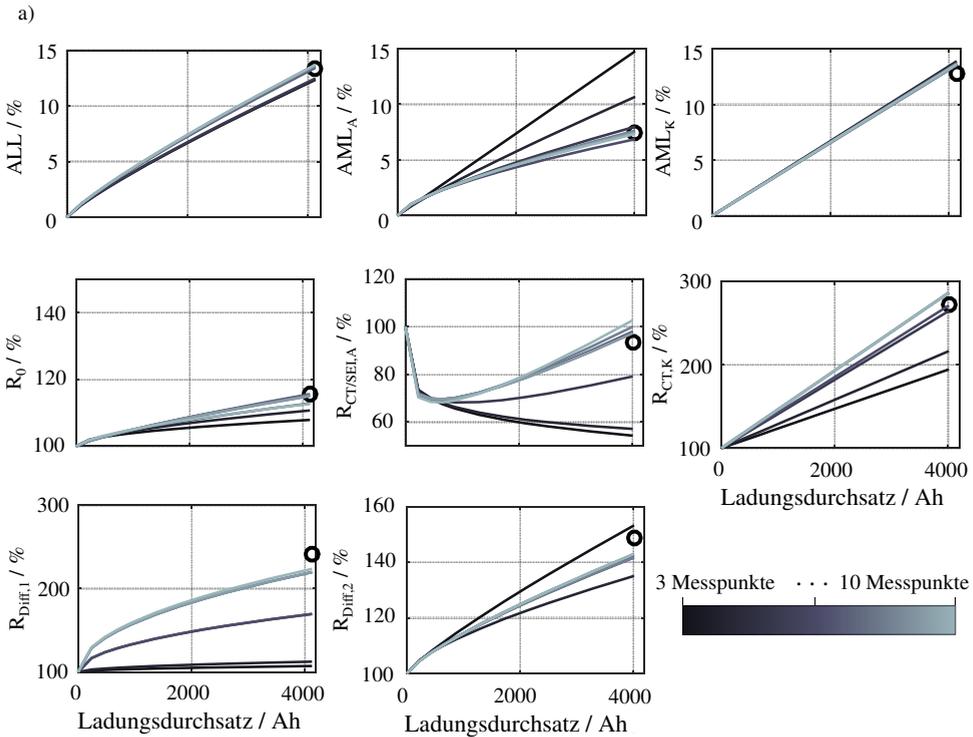


Abbildung 6.49: Verläufe der Beschreibungsfunktionen (Linien) für die zyklische Degradation der Eigenschaften der Sony VTC5 Zelle bei der Parametrierung mit unterschiedlich vielen Messpunkten zwischen drei und $n - 1$ und zu präziserer n -ter Messpunkt (Symbol). b) Darstellung der Prädiktionsfehler jeder Zelleigenschaft bei der Parametrierung mit unterschiedlich vielen Messpunkten mit einem Farbwert.

zu machen, ist der Ladungsdurchsatz auf die jeweilige Zellkapazität C_N normiert, die im Datenblatt des Herstellers angegeben ist. Die Verläufe der Zelleigenschaften sind bei den kalendarischen Profilen nahezu identisch, während sie bei den zyklischen Profilen qualitativ sehr ähnlich sind, quantitativ in den meisten Fällen jedoch abweichen. Insbesondere die Verläufe der Eigenschaften der Kathode AML_K und $R_{CT,K}$ zeigen Unterschiede. Während bei der VTC5 Zelle eine höhere Temperatur zu einer deutlich stärkeren Degradation führt, unterscheiden sich die Werte bei 25 °C und 45 °C Umgebungstemperatur bei der VTC4 Zelle kaum. Der Grund hierfür könnte das unterschiedliche Kathodenmaterial der beiden Zellen sein (NCA in der VTC5 Zelle, NMC in der VTC4 Zelle). Aber auch andere Faktoren, wie der verwendete Elektrolyt oder die Mikrostruktur der Elektroden, können einen Einfluss auf das Alterungsverhalten haben. Ein weiterer auffälliger Unterschied ist das Verhalten des SEI- und Ladungstransferwiderstands der Anode, der bei der VTC5 Zelle nach dem anfänglichen Absinken wieder ansteigt, während er sich bei der VTC4 Zelle im betrachteten Zeitraum auf einen konstanten Wert einpendelt. Da der Ladungstransferwiderstand nicht vom SEI Widerstand getrennt werden kann, ist unklar welcher Anteil für das unterschiedliche Verhalten verantwortlich ist.

Die Entwicklung der Zelleigenschaften während der Degradation hängt von zellspezifischen Faktoren, wie Aktivmaterial, Schichtdicken, Mikrostrukturparametern, ab und ist somit von Zelltyp zu Zelltyp individuell. Die qualitative Ähnlichkeit der Verläufe wirft jedoch die Frage auf, ob ein Modell für die VTC4 Zelle aufgestellt werden kann, indem die zeitlichen Verläufe der VTC5 Zelle übernommen werden und lediglich der Vorfaktor a für die verschiedenen Temperaturen bestimmt wird. So könnte der Mess- und Analyseaufwand reduziert werden. Das Vorgehen der Modellparametrierung ist in Abb. 6.52 am Beispiel des Verlusts von aktivem Lithium ALL während der kalendarischen Degradation dargestellt und entspricht im Wesentlichen dem aus Abb. 6.35 mit dem Unterschied, dass die zeitliche Beschreibungsfunktion aus der Parametrierung der VTC5 Zelle übernommen wird. Die Zeitpunkte für die Bestimmung des Parameters a sind 12 Wochen bzw. 1900 Ah (entspricht ca. 500 Zyklen).

Das aufgestellte Modell wird durch Extrapolation der für die Parametrierung verwendeten Daten validiert. In Abb. 6.53 werden die Zelleigenschaften bei ca. 3500 Ah Ladungsdurchsatz prädiert und mit den tatsächlichen Werten verglichen. In Tabelle 6.5 ist für jede Zelleigenschaft, jedes Profil und jeden Zelltyp der absolute Fehler sowie der Fehler bezogen auf die Zellkapazität und den Innenwiderstand zu sehen. Trotz des Übertrags der Abhängigkeiten und des Einfließens von lediglich zwei Messpunkten pro Alterungsprofil wird die Zellkapazität um maximal 22,1 mAh (1,2 % der Zellkapazität) verschätzt. Sämtliche Innenwiderstandsanteile werden im besten Fall um maximal 5,34 mΩ (7,77 % des Innenwiderstands und damit der Leistungsfähigkeit) verschätzt. Die Werte haben sich zwar, wie erwartet, gegenüber den Fehlern bei der Prädiktion der VTC5 Zelle etwas verschlechtert, jedoch muss diese Verschlechterung gegen den geringeren Mess- und Modellierungsaufwand abgewogen werden.

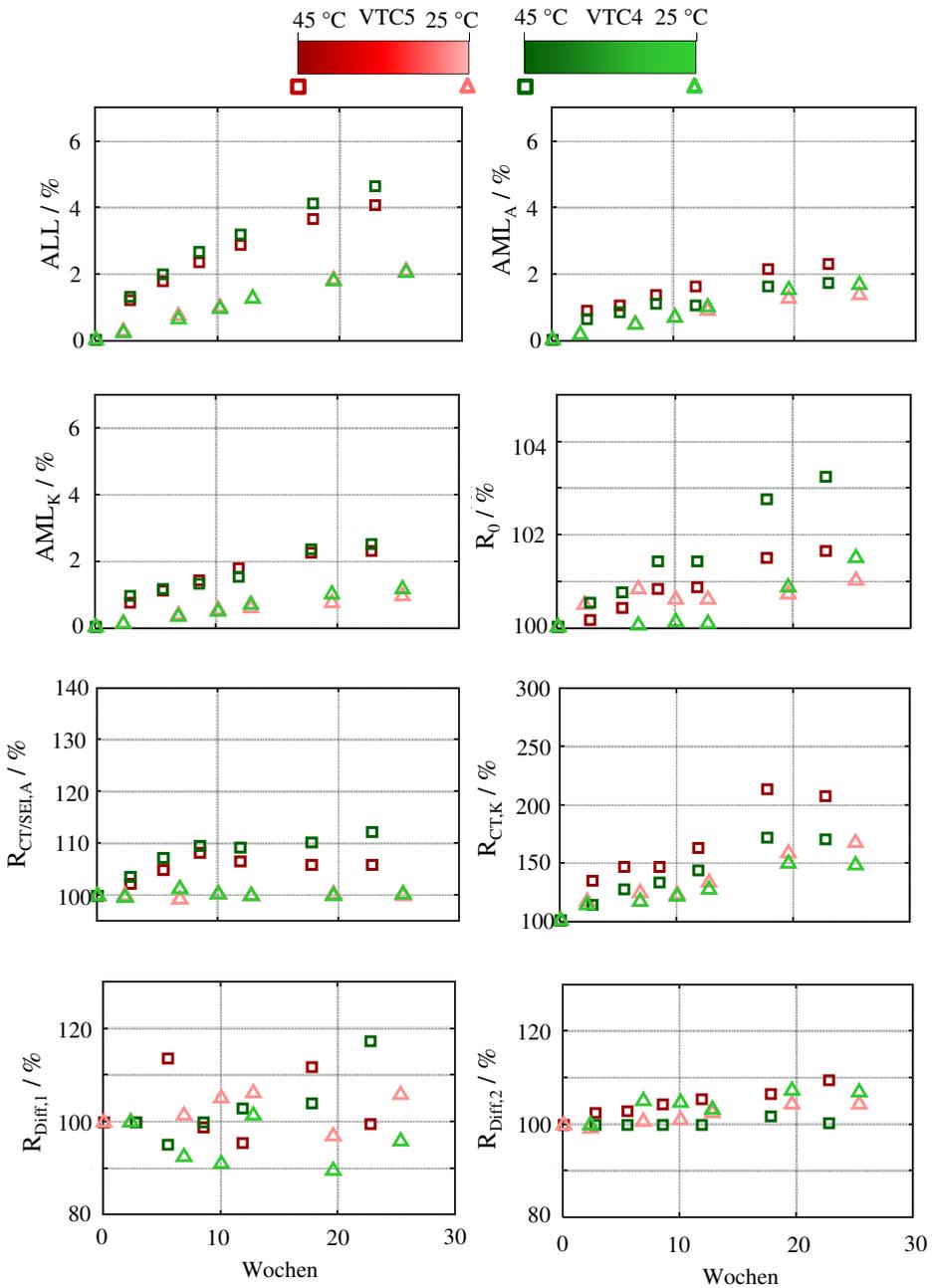


Abbildung 6.50: Kalendarische temperaturabhängige Degradation der Zelleigenschaften der Sony VTC5 und VTC4 Zelle (Alterungsprofile K25 und K45).

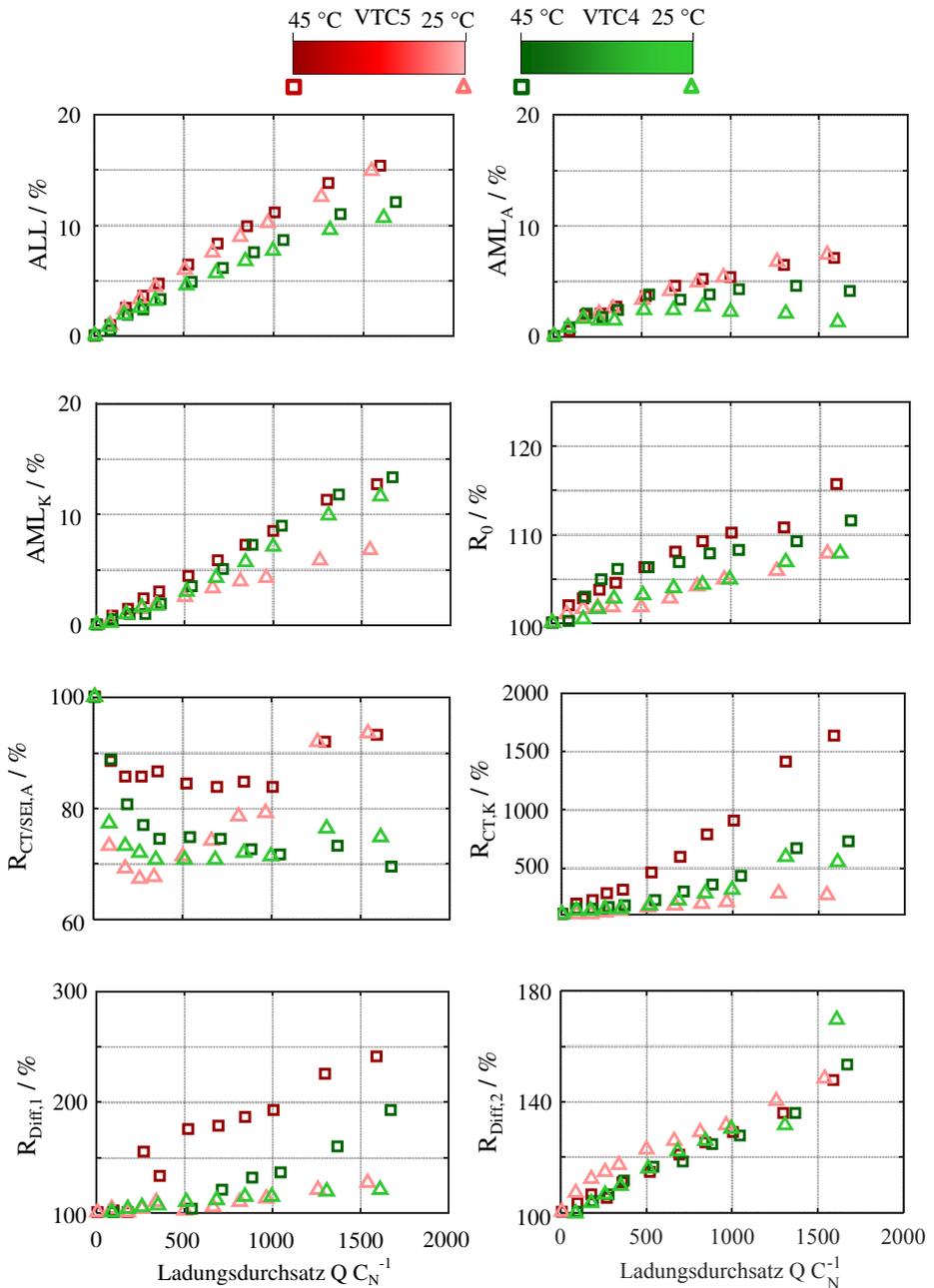


Abbildung 6.51: Zyklische temperaturabhängige Degradation der Zelleigenschaften der Sony VTC5 und VTC4 Zelle (Alterungsprofile B254C und B454C).

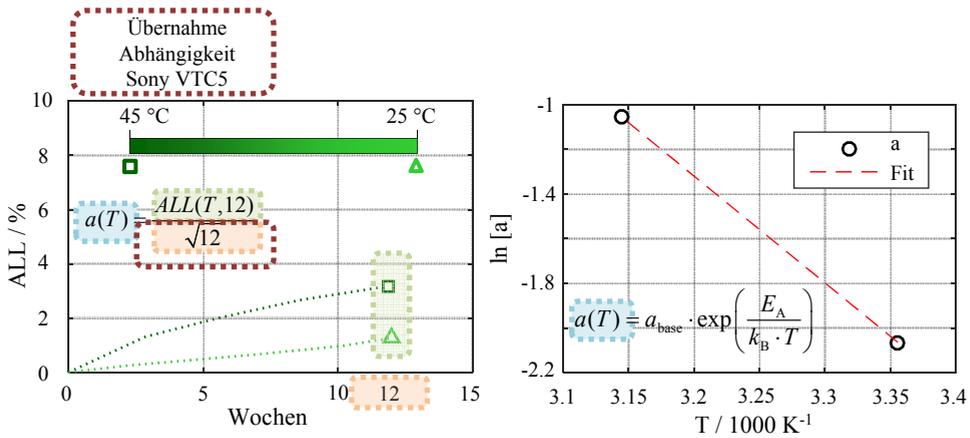


Abbildung 6.52: Allgemeines Vorgehen bei der Parametrierung des Alterungsmodells der Sony VTC4 Zelle.

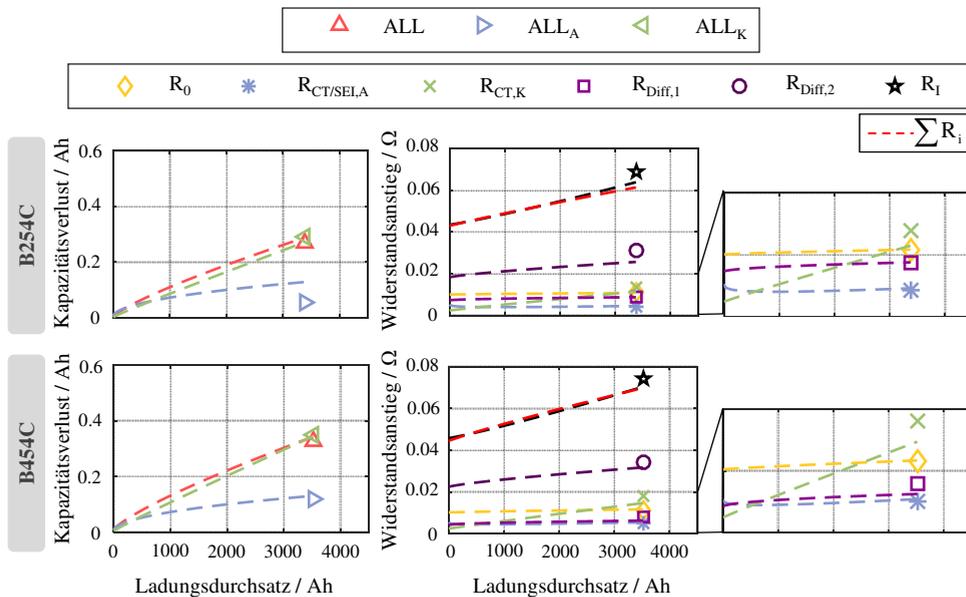


Abbildung 6.53: Validierung durch Extrapolation der für die Parametrierung verwendeten Alterungsprofile. Die Zelleigenschaften der Sony VTC4 Zelle werden präzidiert (gestrichelte Linien) und mit den tatsächlichen Werten nach ca. 3500 Ah (Symbole) verglichen.

Vor dem Übertrag von Abhängigkeiten von einem Zelltyp auf einen anderen muss ein Alterungsexperiment mit dem neuen Zelltyp ausführlich durchgeführt werden, um sicherzustellen, dass die qualitative Entwicklung ähnlich ist. Ist das der Fall, kann mit dem vorgestellten Verfahren der Mess- und Charakterisierungsaufwand für den neuen Zelltyp reduziert werden.

	Profil B254C				Profil B454C			
	absolut		relativ		absolut		relativ	
	VTC4	VTC5	VTC4	VTC5	VTC4	VTC5	VTC4	VTC5
<i>ALL</i>	22,10 mAh	11,38 mAh	1,20 %	0,53 %	18,58 mAh	37,40 mAh	1,05 %	1,78 %
<i>AML_A</i>	75,00 mAh	3,96 mAh	4,09 %	0,18 %	11,48 mAh	21,33 mAh	0,65 %	1,01 %
<i>AML_K</i>	-20,22 mAh	22,71 mAh	-1,10 %	1,05 %	-2,68 mAh	26,25 mAh	-0,15 %	1,25 %
<i>R₀</i>	-0,05 mΩ	-0,13 mΩ	-0,07 %	-0,21 %	0,14 mΩ	-0,09 mΩ	0,19 %	-0,13 %
<i>R_{CT/SEI,A}</i>	0,24 mΩ	0,27 mΩ	0,36 %	0,45 %	0,35 mΩ	-0,34 mΩ	0,47 %	-0,47 %
<i>R_{CT,K}</i>	-2,31 mΩ	0,13 mΩ	-3,35 %	0,21 %	-3,23 mΩ	-3,05 mΩ	-4,33 %	-4,14 %
<i>R_{Diff,1}</i>	-0,02 mΩ	-0,18 mΩ	-0,03 %	-0,30 %	-1,77 mΩ	-0,57 mΩ	-2,37 %	-0,77 %
<i>R_{Diff,2}</i>	-5,34 mΩ	-0,72 mΩ	-7,77 %	-1,20 %	-2,63 mΩ	-0,27 mΩ	-3,53 %	-0,37 %
<i>R_I</i>	-4,93 mΩ	1,09 mΩ	-7,17 %	1,82 %	-4,16 mΩ	-1,12 mΩ	-5,58 %	-1,53 %
<i>R_{Summe}</i>	-7,42 mΩ	-0,40 mΩ	-10,79 %	-0,67 %	-4,72 mΩ	-3,77 mΩ	-6,33 %	-5,12 %

Tabelle 6.5: Simulationsfehler bei der Validierung des Modells der Sony VTC4 Zelle durch Extrapolation. Für jede Zelleigenschaft ist der absolute und relative Fehler bei den Profilen B254C und B454C für die Sony VTC4 und VTC5 Zelle angegeben.

6.2.3. Kombination der Modelle

Durch eine Verschaltung des Alterungsmodells mit dem elektrischen Modell kann die Arbeitsspannung und damit die Leistungsfähigkeit gealterter Zellen vorhergesagt werden. Im Folgenden wird zunächst das Vorgehen bei der Simulation beschrieben. Im Anschluss werden Kennlinien gealterter Zellen präzidiert und mit Messergebnissen verglichen, um die Simulationsgüte zu diskutieren.

Simulation

Die Kombination von Alterungsmodell und elektrischem Modell ist in Abb. 6.54 dargestellt. Das Alterungsmodell präzidiert die Entwicklung der Zelleigenschaften bei einem definierten Alterungsprofil, bestehend aus t_D , Q_D , T und I . Aus diesen Werten können die für das elektrische Modell benötigten Zelleigenschaften berechnet werden. Diese werden im Anschluss an die Schnittstelle übergeben, deren Implementierung im Folgenden beschrieben wird.

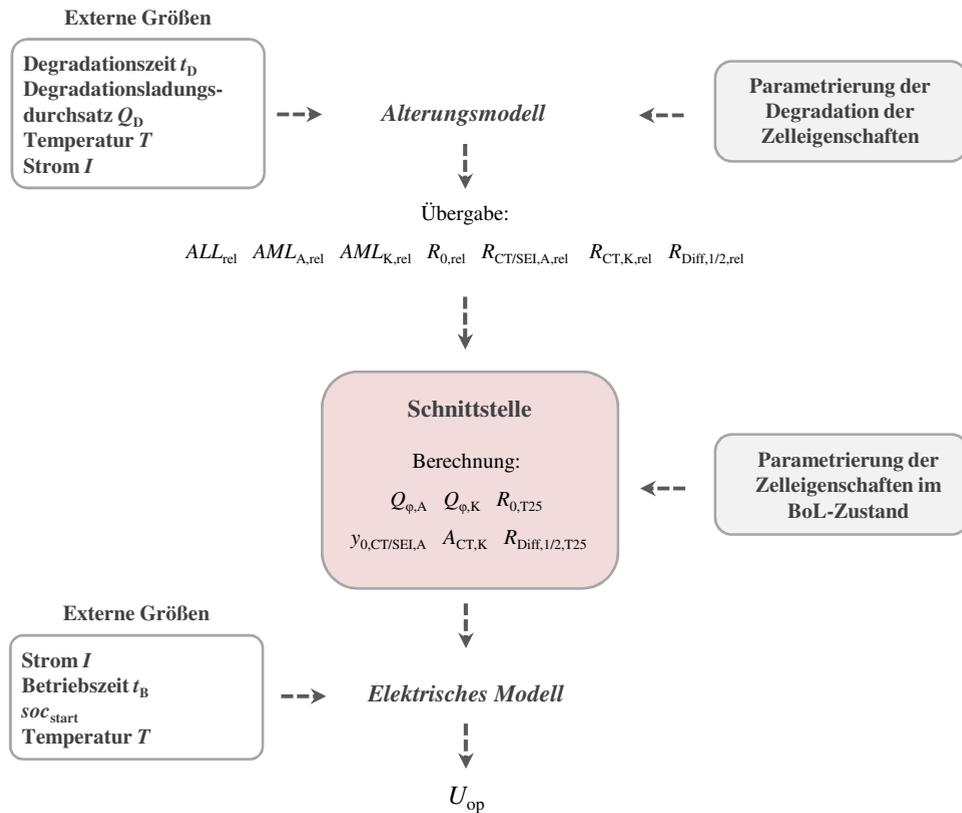


Abbildung 6.54: Aufbau des Gesamtmodells: Kombination des Alterungsmodells und elektrischen Modells über eine Schnittstelle.

Für die korrekte Gleichgewichtsspannung der Zelle müssen die Elektrodenpotentiale bekannt sein. Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, ändern sich die elektrochemischen Potentiale gegen Lithium $\varphi_{A/K}$ zwar während der Lebensdauer nicht, jedoch verändert sich deren Lage in der Zelle zueinander. Der SoC- bzw. Ladungsmengenbereich $Q_{\varphi,A/K}$ muss, basierend auf dem Verlust des jeweiligen Aktivmaterials $AML_{A/K}$, gestaucht werden. So ergibt sich für das Kathodenpotential:

$$Q_{\varphi,K} = Q_{\varphi,K,BoL} \cdot (1 - AML_{K,rel}) \quad (6.44)$$

Das Subskript rel steht dabei für die relative Veränderung der Zelleigenschaft im Zuge der Degradation. Der zu φ_A gehörende Ladungsmengenbereich muss zusätzlich basierend auf dem Verlust von aktivem Lithium ALL verschoben werden:

$$Q_{\varphi,A} = Q_{\varphi,A,BoL} \cdot (1 - AML_{A,rel}) - ALL_{rel} \cdot AL_{BoL} \quad (6.45)$$

AL_{BoL} ist das im BoL-Zustand quantifizierte aktive Lithium.

Alle Abhängigkeiten der Verluste von Ladezustand und Temperatur im elektrischen Modell bleiben unverändert, jedoch ändert sich der Referenzwert in Abhängigkeit von der Degradation. Der ohmsche Widerstand R_0 ist im elektrischen Modell ein konstanter Wert für jeden Ladezustand. Die Veränderung des Widerstands während der Alterung wird berücksichtigt, indem der BoL Wert mit dem relativen Anstieg multipliziert wird:

$$R_{0,T25} = R_{0,T25,BoL} \cdot R_{0,rel} \quad (6.46)$$

Der SEI- und Ladungstransferwiderstand der Anode $R_{CT/SEI,A}$ wird im elektrischen Modell mit einer Geraden in Abhängigkeit vom Ladezustand beschrieben. Um die Veränderung des Widerstands während der Alterung darzustellen, wird der konstante Wert der Geraden y_0 mit dem relativen Anstieg multipliziert:

$$y_{0,CT/SEI,A} = y_{0,CT/SEI,A,BoL} \cdot R_{CT/SEI,A,rel} \quad (6.47)$$

Die Degradation des Ladungstransferwiderstands der Kathode $R_{CT,K}$ wird berücksichtigt, indem die Proportionalitätskonstante $A_{CT,K}$ aus Gleichung 6.3 mit dem relativen Anstieg multipliziert wird:

$$A_{CT,K} = A_{CT,K,BoL} \cdot R_{CT,K,rel} \quad (6.48)$$

Die Diffusionswiderstände sind im elektrischen Modell in einer Lookup Tabelle in Abhängigkeit vom Ladezustand hinterlegt. Um die Veränderung des Widerstands während der Alterung zu implementieren, wird jeder Wert in der Lookup Tabelle mit dem relativen Anstieg multipliziert:

$$R_{Diff,1/2,T25} = R_{Diff,1/2,T25,BoL} \cdot R_{Diff,1/2,rel} \quad (6.49)$$

Mit dem elektrischen Modell kann dann, basierend auf den angepassten Werten, die Arbeitsspannung für ein vorgegebenes Stromprofil, bestehend aus I , t_B , soc_{start} und T , simuliert werden.

Validierung

Abb. 6.55a zeigt die 1C Entladekennlinien einer Zelle im Neuzustand und verschieden gealterter Zellen, aufgetragen über der Ladungsmenge. Die gealterten Zellen erreichen die untere Abbruchspannung beim Entladen früher als die Zelle im Neuzustand. Sowohl der Kapazitätsverlust als auch der Anstieg des Innenwiderstands und die damit verbundene Überspannung, welche die Zellspannung früher absinken lässt, sind dafür verantwortlich. In Abb. 6.55b sind die Kennlinien der gealterten Zellen über dem Ladezustand aufgetragen, normiert auf die tatsächliche (Rest-)Zellkapazität. In dieser Ansicht ist ein früheres Erreichen der unteren Abbruchspannung lediglich auf einen höheren Innenwiderstand zurückzuführen. Unterschiedliche Alterungsbedingungen führen dazu, dass sich die Zelleigenschaften unterschiedlich entwickeln. Folglich ist auch die Form der Arbeitsspannung verschieden, je

nachdem wie die Zelle gealtert wurde. Das aufgestellte Gesamtmodell sollte alle Zelleigenschaften bei jedem Alterungsprofil korrekt vorhersagen und die Arbeitsspannung jeweils gut nachbilden können.

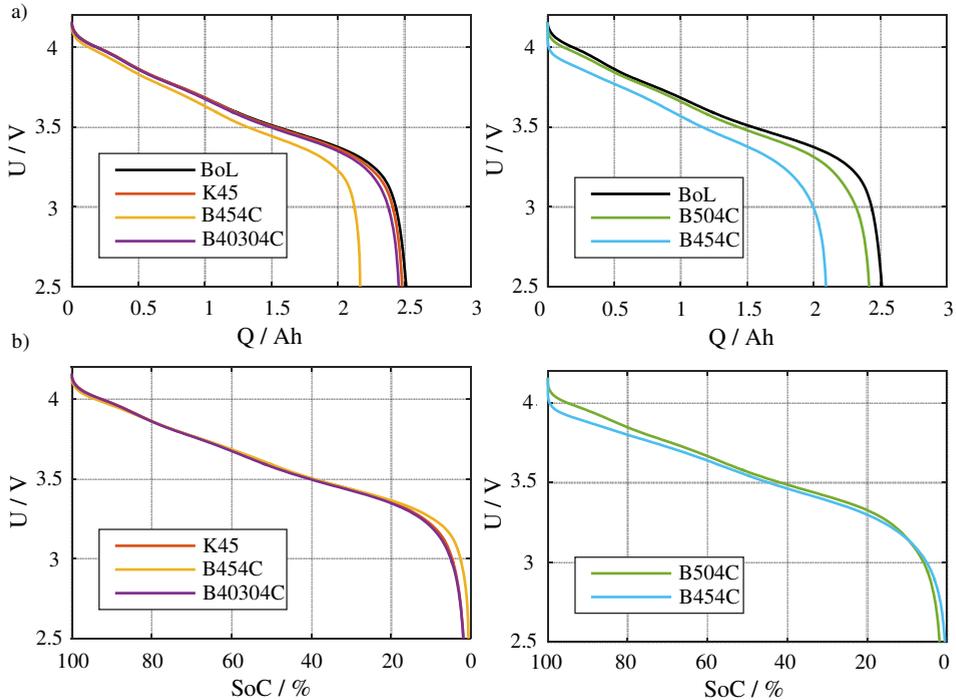


Abbildung 6.55: Entladekennlinien der Sony VTC5 Zelle mit $I = 1C$ bei 25 °C im BoL-Zustand und nach der Alterung mit verschiedenen Alterungsprofilen. a) Aufgetragen über der Ladungsmenge, b) aufgetragen über dem Ladezustand.

In Abb. 6.56 ist die Simulation aller 1C Entladekennlinien zu sehen. Im SoC-Bereich 20-100 % können alle Kennlinien gealterter Zellen mit gleicher Qualität simuliert werden wie die Kennlinie der Zelle im Neuzustand. Bei Ladezuständen kleiner als 20 % steigt der Simulationsfehler jedoch bei allen gealterten Zellen deutlich an und die untere Abbruchspannung wird zu früh erreicht. Der Fehler kann nicht durch eine fehlerhafte Einschätzung der Zellkapazität verursacht sein. Der Ladezustand der gemessenen Kennlinie wird jeweils auf Basis der tatsächlich gemessenen (Rest-) Zellkapazität berechnet und der Ladezustand der simulierten Kennlinie auf Basis der prädizierten (Rest-) Zellkapazität. Bei Auftragung der Kennlinien über dem Ladezustand ist ein Fehler in der prädizierten Zellkapazität somit nicht sichtbar. Der Fehler bei niedrigen Ladezuständen entsteht folglich durch eine deutliche Überschätzung eines oder mehrerer Innenwiderstandsanteile.

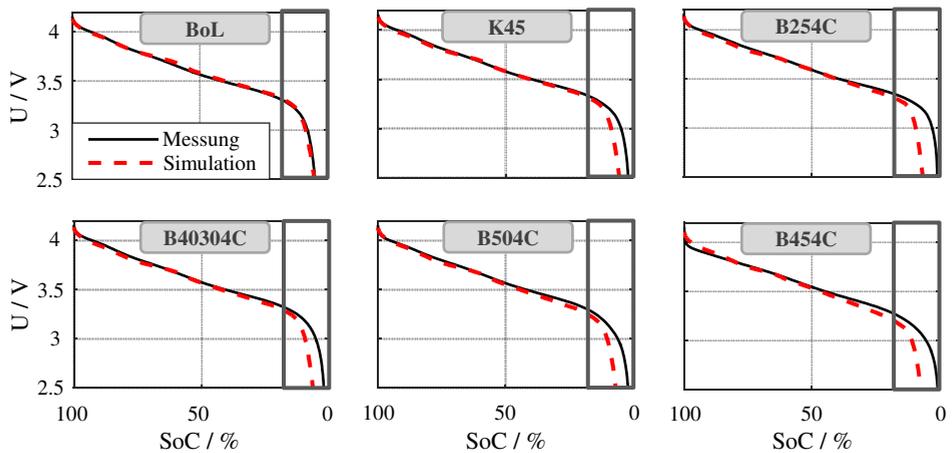


Abbildung 6.56: Simulation und tatsächliche Messung von Entladekennlinien der Sony VTC5 Zelle mit $I = 1C$ bei 25 °C im BoL-Zustand und nach der Alterung mit verschiedenen Alterungsprofilen. Erhöhte Fehler treten im Bereich niedriger Ladezustände auf.

Die Erklärung dieses Effekts findet sich in Abb. 6.57 am Beispiel der Profile K45 und B254C. Während der Alterung verschiebt sich aufgrund des Verlusts von aktivem Lithium das Anodenpotential im Vergleich zum Kathodenpotential nach links. Teile der Kathode, die im Neuzustand noch genutzt werden, rücken während der Alterung somit in einen Bereich, der nicht mehr an der Zellreaktion teilnimmt. Anders ausgedrückt: Kathodenaktivmaterial, das im Neuzustand bei niedrigen Zellladezuständen noch mit Lithium befüllt wird, wird am Ende der Alterung nicht mehr befüllt, weil nicht mehr genug aktives Lithium vorhanden ist. Wie groß der nicht genutzte Bereich der Kathode am Ende der Alterung ist hängt hauptsächlich vom Verhältnis ALL/AML_K ab. Je mehr aktives Lithium verloren geht – d. h. je mehr sich das Anodenpotential im Vergleich zum Kathodenpotential nach links verschiebt – und je weniger Kathodenaktivmaterial verloren geht – d. h. je weniger das Kathodenpotential gestaucht wird – desto größer ist der ungenutzte Bereich der Kathode. Während im Neuzustand ca. 5 % der Kathode im unteren Potentialbereich nicht aktiv sind, vergrößert sich der Bereich beim Profil K45 auf 7 % und beim Profil B254C auf knapp 15 %. Im niedrigen Potentialbereich der Kathode zeigt der Ladungstransferwiderstand $R_{CT,K}$ eine starke SoC-Abhängigkeit und steigt deutlich an. Die Tatsache, dass dieser Bereich bei gealterten Zellen nicht mehr aktiv ist, ist im Modell aktuell nicht implementiert. Der Ladezustand einer gealterten Zelle wird berechnet, indem die Ladungsmenge auf die Restkapazität der Zelle normiert wird, d. h. es ergibt sich immer ein SoC-Bereich von 0-100 % und die SoC-Abhängigkeit aller Widerstände wird unverändert übernommen. Da die SoC-Abhängigkeit nur bei geringen Ladezuständen zum Tragen kommt, ist bei allen anderen Ladezuständen eine zuverlässige Simulation der Arbeitsspannung gealterter Zellen möglich. Um den Fehler im niedrigen SoC-Bereich zu beheben, müsste die Abhängigkeit der Widerstände an den jeweils tatsächlich genutzten Bereich der zugehörigen Elektrode angepasst werden.

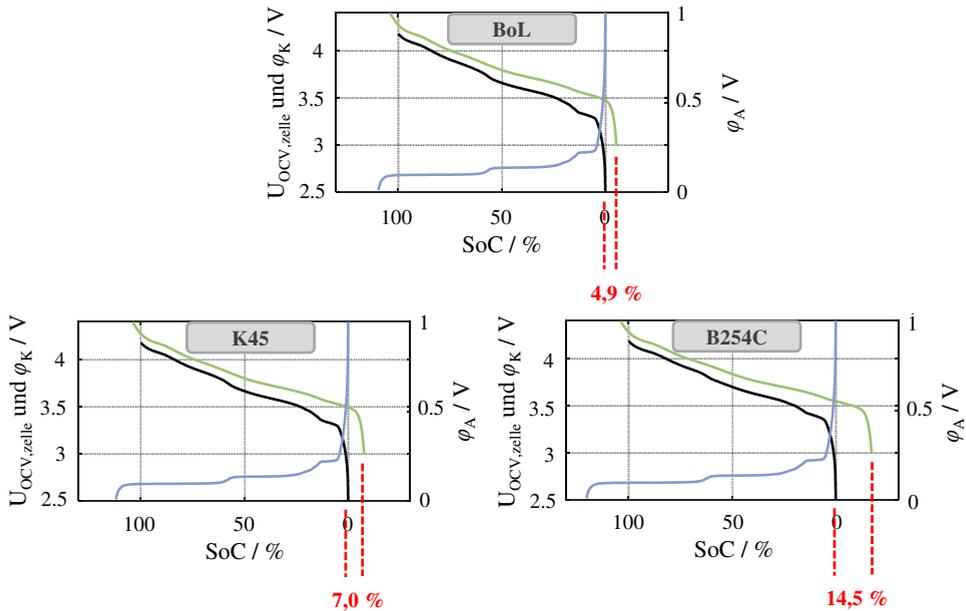


Abbildung 6.57: Lage der Elektrodenpotentiale in der Sony VTC5 Zelle im BoL-Zustand und nach der Alterung mit verschiedenen Alterungsprofilen. Der nicht genutzte Potentialbereich der Kathode bei niedrigen Ladezuständen vergrößert sich abhängig von ALL und AML_K .

6.3. Modellanwendung

Sowohl für das elektrische Modell als auch für das Alterungsmodell werden Anwendungsfälle beschrieben, die den Nutzen und die Möglichkeiten, die sich durch diese Form der Modellierung eröffnen, verdeutlichen.

Elektrisches Modell

Die individuellen Verlustanteile bauen sich während des Betriebs unterschiedlich schnell auf. Ladungstransferverluste haben eine kleine Zeitkonstante und sind meist innerhalb von einer Sekunde nach Beginn der Belastung vollständig aufgebaut, während Diffusionsverluste mehrere Sekunden bis Minuten benötigen, um ihre volle Höhe zu erreichen. Abhängig von der Dauer der Belastung ist also die Verteilung der Verluste auf die einzelnen Prozesse unterschiedlich. In Abb. 6.58 werden mit dem elektrischen Modell und den Parametern der Kokam Hochleistungszelle unterschiedlich lange Belastungsphasen simuliert und die Verteilung der Verlustprozesse am Ende der Belastung berechnet. Dabei sind die Stromstärke, die Temperatur und der Endladezustand jeweils identisch. Aufgrund ihrer großen Zeitkonstante sind die Diffusionsverluste η_{Diff} , im Gegensatz zu allen anderen Verlustprozessen,

nach einer Sekunde nur zu einem geringen Teil aufgebaut. Ihre Bedeutung steigt jedoch mit zunehmender Belastungsdauer von 10 % auf fast 50 % der gesamten Verluste an.

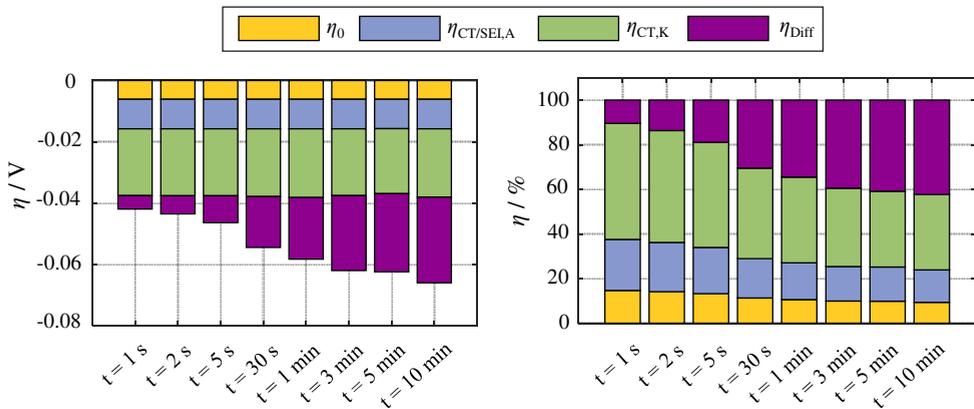


Abbildung 6.58: Simulation des elektrischen Verhaltens der Kokam Hochleistungszelle bei unterschiedlich langen Belastungsphasen mit $I = 1\text{ C}$ bei 25°C und einem Endladezustand von 50 %. Verteilung der Verluste auf die einzelnen Prozesse am Ende der Belastung absolut (links) und relativ (rechts).

Diese Beobachtung führt zu der Überlegung, dass mit einer pulsweisen Entladung einer Zelle Diffusionsverluste während des Betriebs teilweise vermieden werden können. In Abb. 6.59 wird eine kontinuierliche Entladung (I_{kont}) und eine pulsweise Entladung (I_{puls}) simuliert. Dabei sind die Stromstärke und die Temperatur jeweils identisch. Die Betrachtung der einzelnen Überpotentiale zeigt, dass das Diffusionsüberpotential η_{Diff} bei der pulsweisen Entladung nie dieselbe Höhe wie bei der kontinuierlichen Entladung erreicht, sondern nur ca. halb so groß ist. Die Überpotentiale η_0 , $\eta_{CT/SELA}$ und $\eta_{CT,K}$ sind bei beiden Formen der Entladung vergleichbar. Die Zeitkonstante des Ladungstransferprozesses der Kathode steigt bei niedrigen Ladezuständen stark an, weswegen in dem Bereich leichte Unterschiede bei $\eta_{CT,K}$ zwischen kontinuierlicher und pulsweiser Entladung zu sehen sind. Die insgesamt geringere Überspannung führt zu einer höheren durchschnittlichen Arbeitsspannung U_{op} und somit gemäß Gleichung 2.3 zu mehr nutzbarer Energie E . Außerdem führt die geringere Überspannung zu einem späteren Erreichen der unteren Abbruchspannung und damit zu einer größeren Ladungsmenge Q , die dem Nutzer zur Verfügung steht. Auch dieser Effekt führt nach Gleichung 2.3 zu einer höheren Energie. Insgesamt resultiert die pulsweise Entladung in einer um 3,16 % größeren nutzbaren Energie der Zelle, verglichen mit der kontinuierlichen Entladung. Jedoch muss beachtet werden, dass, wie in Kapitel 6.2.1 angemerkt, die Berücksichtigung des Konzentrationsüberpotentials η_C bei kurzen, wechselnden Belastungsphasen nicht im Modell implementiert ist. Da sich in den Pausephasen der pulsweisen Entladung Konzentrationsgradienten wieder abbauen können, ist davon auszugehen, dass das Konzentrationsüberpotential, ebenso wie das Diffusionsüberpotential, bei der pulsweisen Entladung geringer ist als bei der kontinuierlichen Entladung. Würde bei der pulsweisen Entladung ein

Konzentrationsüberpotential bestehen, das so groß ist wie bei der kontinuierlichen Entladung, würde das die zusätzlich nutzbare Energie um die Hälfte verringern. Die tatsächlich zusätzlich nutzbare Energie der Zelle liegt somit zwischen ca. 1,5 % und 3,16 %.

Im realen Betrieb müssen für eine pulsweise Entladung mindestens zwei Zellen verschaltet werden, um einen dauerhaften Stromfluss zu gewährleisten. Die Nachteile zusätzlicher Steuerelektronik (z. B. Kosten, Gewicht, Verluste) müssen abgeschätzt und in Relation zu den Vorteilen einer höheren nutzbaren Energie der Zelle gesetzt werden.

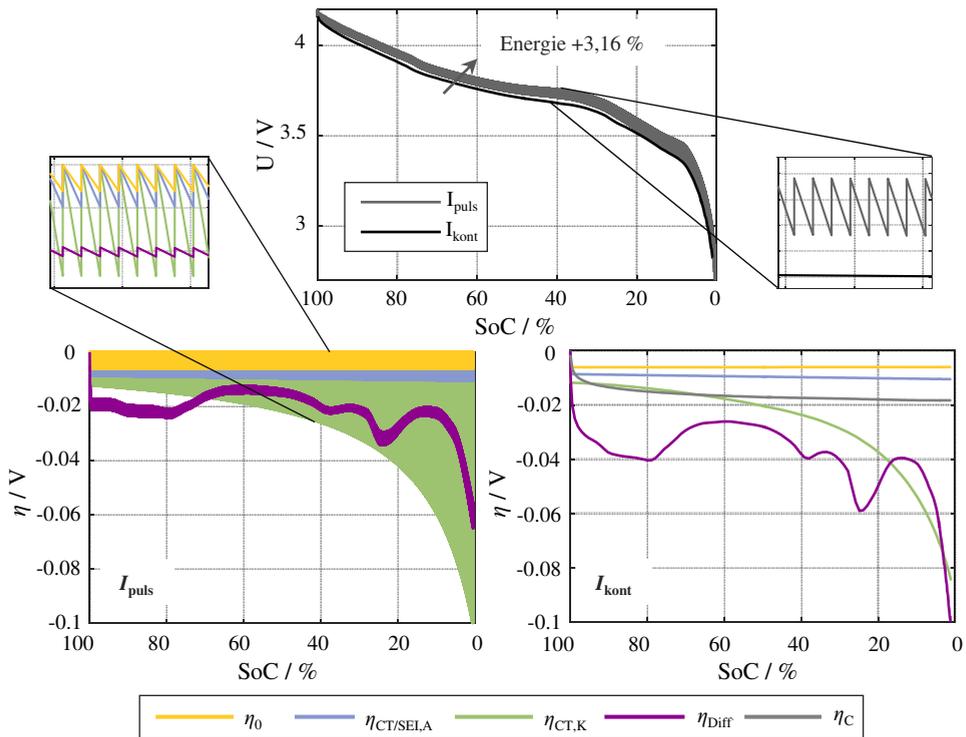


Abbildung 6.59: Simulation des elektrischen Verhaltens der Kokam Hochleistungszelle bei einer kontinuierlichen (I_{kont}) und einer pulsweisen (I_{puls} , eine Sekunde Belastung, eine Sekunde Pause) Entladung mit $I = 1C$ bei $25^\circ C$. Vergleich der Arbeitsspannung (oben) und der Verluste (unten).

Durch das pulsweise Laden einer Zelle können, verglichen mit der pulsweisen Entladung, weitere Vorteile entstehen. In Abb. 6.60 wird eine kontinuierliche (I_{kont}) und eine pulsweise Ladung (I_{puls}) simuliert. Wieder sind die Stromstärke und die Temperatur jeweils identisch. Wie beim Entladen auch, ist das Diffusionsüberpotential η_{Diff} bei der pulsweisen Ladung kleiner. Durch die niedrigere Arbeitsspannung kann dieselbe Ladungsmenge wie bei der kontinuierlichen Ladung mit einer um 1,1 % geringeren Energie in die Zelle eingebracht werden. Beim Laden wird nur die Energieeinsparung durch die niedrigere Arbeitsspannung

bei identischer Ladungsmenge betrachtet, während beim Entladen auch der Energiegewinn durch die größere nutzbare Ladungsmenge einbezogen wird. Dieses Vorgehen ist sinnvoll, da dem Nutzer die zusätzliche Ladungsmenge beim Entladen tatsächlich zur Verfügung steht. Der Ladevorgang in realen Anwendungen folgt dagegen immer einem definierten Protokoll. Die Ladungsmenge, die bei der kontinuierlichen Ladung im Vergleich zur pulsweisen Ladung nicht in die Zelle eingebracht werden kann, weil die obere Abbruchspannung früher erreicht wird, wird im realen Anwendungsfall mit einer anschließenden Konstantspannungsphase geladen. Auch hier muss beachtet werden, dass die Konzentrationsüberspannung bei der pulsweisen Ladung nicht berücksichtigt wird.

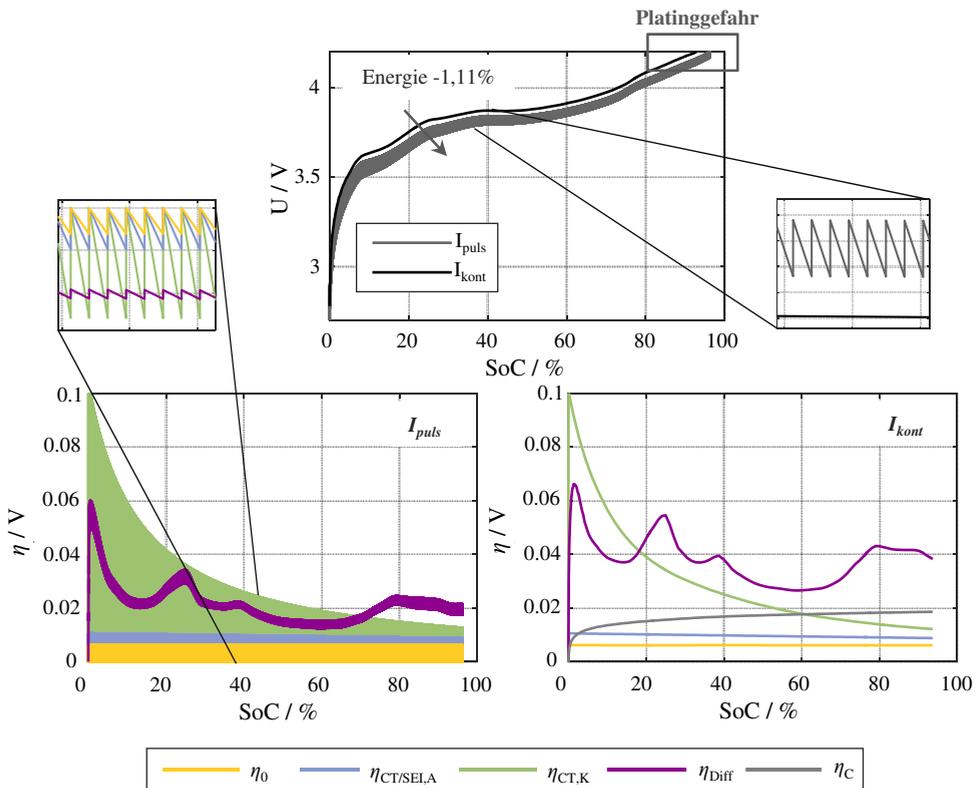


Abbildung 6.60: Simulation des elektrischen Verhaltens der Kokam Hochleistungszelle bei einer kontinuierlichen (I_{kont}) und einer pulsweisen (I_{puls} , eine Sekunde Belastung, eine Sekunde Pause) Ladung mit $I = 1C$ bei $25^\circ C$. Vergleich der Arbeitsspannung (oben) und der Verluste (unten).

Die Energieeinsparung ist dabei nicht der einzige Vorteil. Im Bereich hoher Zellspannung, d. h. bei einem Anodenpotential nahe $0V$ gegen Lithium, steigt die Gefahr, dass Lithium sich in metallischer Form auf der Anodenoberfläche absetzt. Lithiumplating kann nicht nur zu

Kapazitätsverlust führen, sondern stellt auch ein Sicherheitsrisiko dar, falls Lithiumdendriten wachsen, die zu einem internen Kurzschluss führen können. Durch die Simulation kann gezeigt werden, dass die Zellspannung durch pulsweises Laden und die damit einhergehenden Ausgleichsprozesse in den Betriebspausen erst später in kritische Bereiche gelangt.

Aus diesen Erkenntnissen kann geschlossen werden, dass für Anwendungen mit kurzen Belastungsphasen die schnellen Verlustprozesse (η_0 , η_{Co} , $\eta_{CT/SEI,A}$, $\eta_{CT,K}$) optimiert werden sollten. Langsame Diffusionsprozesse (η_{Diff}) haben dagegen in dem Fall eine geringere Auswirkung, da sie aufgrund ihrer großen Zeitkonstante bei kurzer Belastungsdauer nur zu einem kleinen Teil aufklingen. So kann für jeden gewünschten Anwendungsfall die optimale Zelle ausgewählt werden. In Abb. 6.61 wird jeweils eine kontinuierliche und eine pulsweise Entladung mit den Parametern der Kokam Hochleistungszelle einer Entladung mit den Parametern der Kokam Hochenergiezelle gegenüber gestellt.

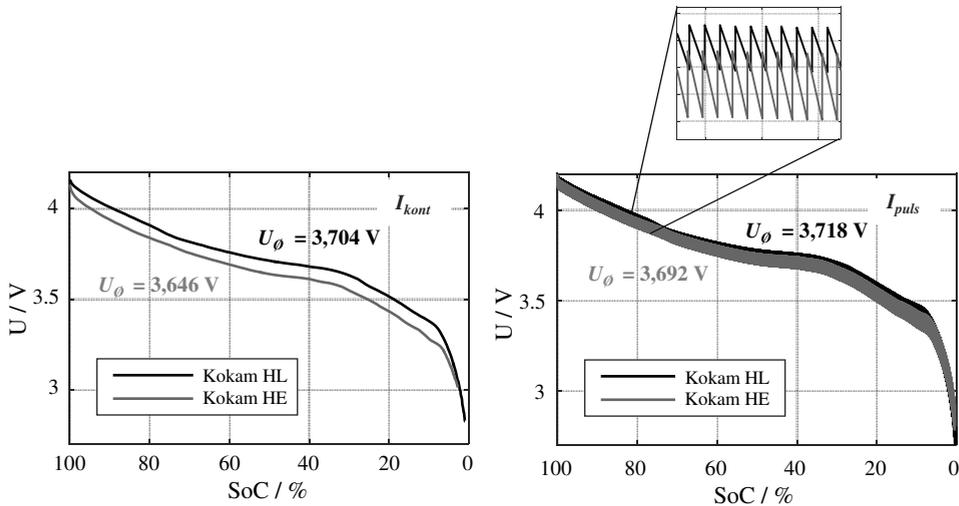


Abbildung 6.61: Simulation des elektrischen Verhaltens der Kokam Hochleistungszelle (HL) und der Kokam Hochenergiezelle (HE) bei einer kontinuierlichen und einer pulsweisen Entladung mit $I = 1C$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vergleich der Arbeitsspannung und Angabe der durchschnittlichen Arbeitsspannung während jeder Entladung.

Die Hochenergiezelle weist bei der kontinuierlichen Entladung aufgrund ihrer deutlich dickeren Aktivmaterialschichten größere Konzentrationsgradienten und Diffusionsverluste und damit eine um 58 mV niedrigere mittlere Arbeitsspannung auf. Bei einer pulsweisen Entladung, bei der die langsamen Verlustprozesse eine kleinere Rolle spielen, liegt der Unterschied nur noch bei 26 mV . In diesem Anwendungsfall kann somit die Hochenergiezelle mit der größeren Ladungsmenge genutzt werden, ohne die vollen Leistungseinbußen in Kauf nehmen zu müssen.

Die individuellen Verlustanteile unterscheiden sich nicht nur in ihrer Zeitkonstante, sondern auch in ihrer Temperaturabhängigkeit. Je nach Zelltemperatur ist somit die Verteilung der Verluste auf die einzelnen Prozesse unterschiedlich. In Abb. 6.62 werden Belastungsphasen bei unterschiedlicher Temperatur simuliert und die Verteilung der Verlustprozesse am Ende der Belastung berechnet. Dabei sind die Stromstärke, die Belastungsdauer und der Endladezustand jeweils identisch. Aufgrund ihrer starken Temperaturabhängigkeit wachsen die Ladungstransferverluste der Kathode $\eta_{CT,K}$ bei niedrigen Temperaturen deutlich an und verursachen bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ fast 80 % der gesamten Verluste. Auch die Temperaturabhängigkeit der SEI- und Ladungstransferverluste der Anode $\eta_{CT/SEI,A}$ ist vergleichsweise groß. Durch die starken Abhängigkeiten im Vergleich zu den ohmschen Verlusten η_0 und zu den Diffusionsverlusten η_{Diff} ändert sich die relative Verteilung der Verluste mit der Umgebungstemperatur.

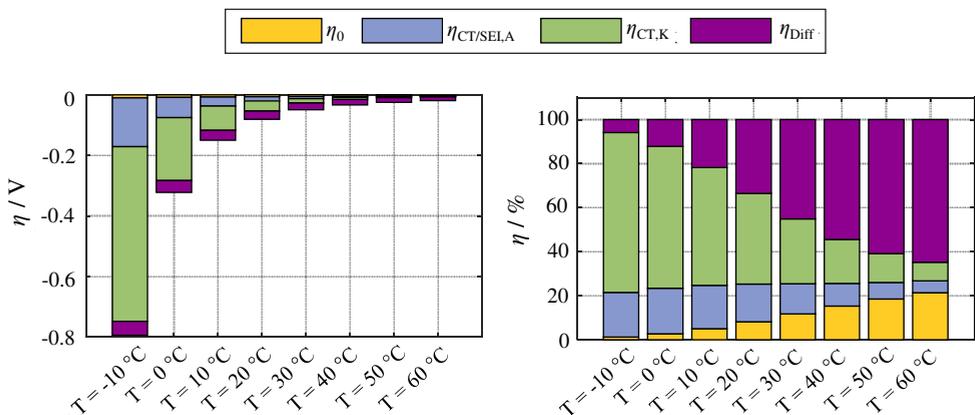


Abbildung 6.62: Simulation des elektrischen Verhaltens der Kokam Hochleistungszelle bei unterschiedlicher Temperatur mit $I = 1\text{ C}$, $t = 3\text{ min}$ und einem Endladezustand von 50 %. Verteilung der Verluste auf die einzelnen Prozesse am Ende der Belastung absolut (links) und relativ (rechts).

Das Modell kann folglich dazu dienen, für eine bestimmte Anwendung, deren Betriebsbedingungen (z. B. Belastungsdauer, Temperatur) bekannt sind, eine geeignete Zelle auszuwählen, die den jeweiligen Anforderungen gerecht wird.

Alterungsmodell und Gesamtmodell

Für eine optimale Performance der batteriebetriebenen Anwendung zählt nicht nur die Auswahl der passenden Zelle im BoL-Zustand, sondern auch eine möglichst geringe Degradation der Verlustparameter, die für die jeweilige Anwendung relevant sind.

In Abb. 6.63 ist mittig das elektrische Verhalten einer Zelle im Neuzustand bei kontinuierlicher und gepulster Entladung dargestellt. Während der kontinuierlichen Entladung liefert

die Zelle eine mittlere Leistung von 9,34 W. Links und rechts in Abb. 6.63 wird dieses Ergebnis mit der Leistungsfähigkeit gealterten Zellen verglichen. Mit dem Gesamtmodell wird die Degradation der Zelleigenschaften und im Anschluss das elektrische Verhalten der gealterten Zellen simuliert. Beim Degradationsprofil A wird eine Zelle während einer dreijährigen Degradationsphase insgesamt 645 mal bei 30 °C mit einer Stromrate von 1C geladen und mit einer Stromrate von 8C entladen. Der dominierende Diffusionswiderstand $R_{\text{Diff},2}$ degradiert bei solch hohen Entladeströmen stark und steigt um ca. 100 % an. Zwar steigt der Ladungstransferwiderstand der Kathode $R_{\text{CT},K}$ relativ gesehen stärker an, jedoch ist der absolute BoL Wert dieses Parameters deutlich kleiner als der des Diffusionswiderstands, so dass die Auswirkung gering ist. Die so gealterte Zelle liefert bei einer kontinuierlichen Entladung nur noch eine mittlere Leistung von 8,86 W, was hauptsächlich dem Anstieg der Verlustleistung $P_{\text{loss,Diff}}$ zuzuschreiben ist. Diese Verlustleistung ist bei der gealterten Zelle 3,5 mal so groß wie bei der Zelle im Neuzustand. Wird die Zelle in der realen Anwendung aber nicht kontinuierlich entladen, sondern in Pulsen, ist der Anstieg des Diffusionswiderstands weniger kritisch. Da die langsamen Diffusionsprozesse bei kurzen Belastungsphasen nur zu einem Teil aufgeklungen, ist die Verlustleistung $P_{\text{loss,Diff}}$ der gealterten Zelle nur 1,4 mal so groß wie die der Zelle im Neuzustand. Beim Degradationsprofil B in Abb. 6.63 rechts wird eine Zelle wie beim Degradationsprofil A gealtert, mit dem Unterschied, dass die Temperatur 55 °C beträgt und die Entladestromrate 2C. Bei hohen Temperaturen degradiert der Ladungstransferwiderstand der Kathode $R_{\text{CT},K}$ stark und steigt um ca. 1500 % an. Die gealterte Zelle liefert bei kontinuierlicher Entladung nur noch eine mittlere Leistung von 8,49 W. Dieses Ergebnis wird durch die Verlustleistung $P_{\text{loss,CT,K}}$ verursacht, die 27 mal größer ist als im Neuzustand.

Sind die Betriebsbedingungen in einer zukünftigen Anwendung bekannt, kann mit dem Modell die Degradation der Zelleigenschaften in dieser Anwendung und folglich die Entwicklung der Leistungsfähigkeit vorhergesagt werden. Es kann außerdem festgestellt werden, welcher Verlustprozess durch seine Degradation für Leistungseinbußen sorgen wird. So können bei der Entwicklung bzw. der Auswahl einer Zelle für eine bestimmte Anwendung Anforderungen spezifiziert werden, die eine optimale Entwicklung der einzelnen Prozessparameter ermöglichen. Auch während des Anwendungsbetriebs kann mit dem Modell Optimierungspotential realisiert werden. Durch die Kenntnis über den physikalischen Hintergrund des Zellzustands und die limitierenden Faktoren für die Lebensdauer der Zelle erlaubt das Gesamtmodell die Ableitung vorteilhafter, anwendungsspezifischer Betriebsbedingungen für eine lang andauernde hohe Performance.

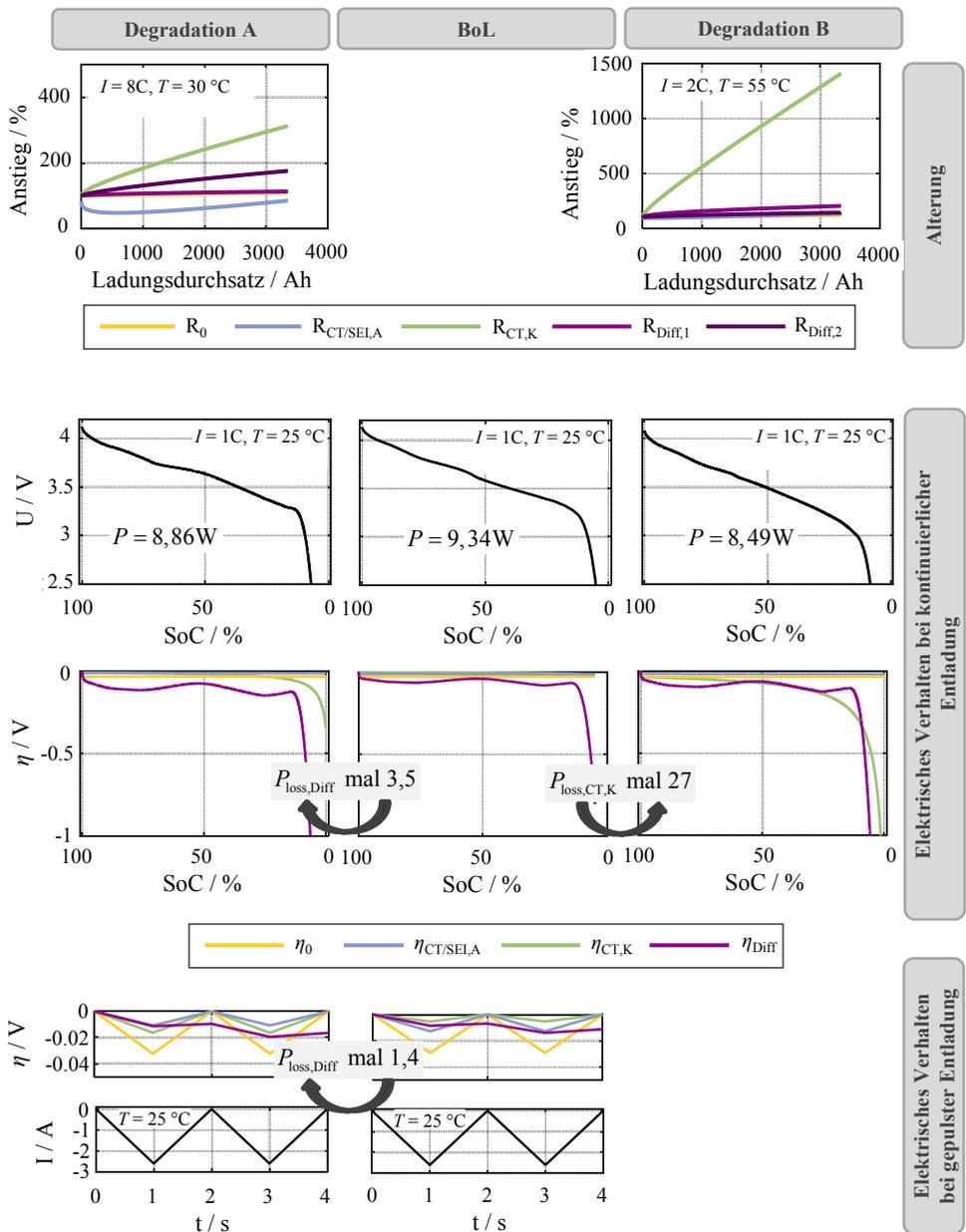


Abbildung 6.63: Vergleich der Leistungsfähigkeit und der leistungslimitierenden Faktoren der Sony VTC5 Zelle im Neuzustand (Mitte) und der Zellen die mit dem Degradationsprofil A (links) bzw. B (rechts) gealtert wurden. Degradationsprofil A bzw. B entspricht einer dreijährigen Degradationsphase mit $I_{Ch} = 1C$ und $I_{DCh} = 8C$ bzw. $I_{DCh} = 2C$ bei $30^\circ C$ bzw. $55^\circ C$. Simulation der Entwicklung der Zelleigenschaften und des elektrischen Verhaltens bei einer kontinuierlichen und einer pulswisen Entladung mit $I = 1C$ bei $25^\circ C$, Vergleich der Verlustanteile.

7. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Modells, das die Stromspannungscharakteristik einer Lithium-Ionen Zelle simulieren, den State of Health (SoH) präzisieren und so in Summe das Zellverhalten während der gesamten Lebensdauer nachbilden kann. Eine Anforderung des Modells war, die Komplexität durch die Verwendung von einfachen mathematischen Operationen gering zu halten, um eine schnelle Berechnung zu ermöglichen. Gleichzeitig sollten die Modellparameter physikalisch interpretierbar sein und den elektrochemischen Zustand der Zelle widerspiegeln.

Nachdem in Kapitel 2 die notwendigen Grundlagen eingeführt wurden, erfolgte in Kapitel 3 die Abgrenzung des Stands der Technik von den Inhalten dieser Arbeit. Darauf aufbauend wurde in Kapitel 4 der theoretische Modellaufbau dargelegt. Der Experimententeil in Kapitel 5 stellte die Messobjekte, den Messaufbau sowie die durchgeführten Messungen und angewendeten Methoden vor. Beim experimentellen Vorgehen wurde besonders darauf geachtet alle relevanten Messparameter korrekt einzustellen, um die Vergleichbarkeit aller Ergebnisse untereinander sicherzustellen und die Interpretierbarkeit von Abhängigkeiten zu ermöglichen. In Kapitel 6 wurde zunächst die Charakterisierung des elektrischen Verhaltens und des Degradationsverhaltens behandelt, um damit die Basis für die Modellparametrierung zu bilden. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend verwendet, um ein elektrisches Modell und ein Alterungsmodell zu entwickeln. Nach der Beschreibung des Vorgehens bei Parametrierung und Simulation wurden die Modellierungsergebnisse mehrstufig validiert, um Möglichkeiten und Grenzen der Modelle aufzuzeigen. Die Vorstellung von Anwendungsfällen und die Verdeutlichung des praktischen Nutzens der entwickelten Modelle bildeten den Abschluss des Ergebnisteils.

In den folgenden Abschnitten werden die beiden Modelle mit den wichtigsten Anforderungen und Erkenntnissen sowie dem zukünftigen Optimierungsbedarf zusammengefasst.

Das **elektrische Modell** basiert auf der Berechnung der Zellarbeitsspannung U_{op} durch die Differenz zwischen der Gleichgewichtsspannung U_{OCV} und den Überpotentialen η_i , die durch physikalische Verlustprozesse verursacht werden. Diese Überpotentiale verringern bzw. erhöhen die Gleichgewichtsspannung beim Entladen bzw. Laden:

$$U_{op} = U_{OCV} \pm \sum \eta_i \quad (7.1)$$

Zunächst wurden folgende relevante Verlustprozesse definiert:

- Ohmsche Verluste η_0 aufgrund der limitierten elektronischen und ionischen Leitfähigkeit der Materialien.
- Kontaktverluste η_{Co} , die auftreten, wenn Elektronen den Übergang zwischen Partikeln oder zum metallischen Ableiter überwinden müssen.
- Ladungstransferverluste an der Grenzfläche zwischen Anode oder Kathode und Elektrolyt $\eta_{CT,A/K}$, wenn Lithium Ionen vom Elektrolyt in die Elektrode übergehen oder umgekehrt.
- Solid Electrolyte Interface (SEI) Verluste $\eta_{SEI,A}$ durch den Widerstand, den Lithium Ionen beim Durchtritt durch die SEI erfahren.
- Diffusionsverluste $\eta_{Diff,E/A/K}$ durch den Transport von Lithium im Elektrolyt oder in den Elektroden an die Reaktionsgrenzfläche.

Für die Parametrierung wurden Impedanzmessungen bei verschiedenen Ladezuständen und Temperaturen durchgeführt, um die hochfrequenten Verlustprozesse η_0 , η_{Co} , $\eta_{CT,A/K}$ und $\eta_{SEI,A}$ aufzuzeichnen. Die Quantifizierung erfolgte durch ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbildmodell. Die niederfrequenten Diffusionsprozesse $\eta_{Diff,E/A/K}$ wurden mit einem Puls-Relaxationsverfahren im Zeitbereich gemessen und mit der vorgestellten Methode des e-Funktionen Fits quantifiziert. Auch hier wurden Abhängigkeiten von Ladezustand und Temperatur berücksichtigt, um die Arbeitsspannung bei jeder Betriebsbedingung korrekt simulieren zu können.

Die Gleichgewichtsspannung U_{OCV} wurde aus der Differenz der Elektrodenpotentiale gebildet. So können Änderungen der Gleichgewichtsspannung im Zuge der Alterung im elektrischen Modell berücksichtigt und auch die Arbeitsspannung gealterter Zellen korrekt vorhergesagt werden.

Im Verlauf der experimentellen Arbeiten und analytischen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die oben aufgeführten, stationär messbaren Verlustbeiträge nicht ausreichen, um das Stromspannungsverhalten im Dauerbetrieb zu beschreiben. Zwei weitere Effekte müssen im Modell berücksichtigt werden, um die Arbeitsspannung einer Lithium-Ionen Zelle korrekt zu simulieren:

- I) Die inhomogene Verteilung von Ladungsträgern im Elektrolyt während des Betriebs verursacht Konzentrationsgradienten, die sich in einem zusätzlichen Spannungsabfall über dem Elektrolytvolumen äußern. Dieser Effekt wurde schon im früh entwickelten Zellmodell von Fuller, Doyle und Newman [46] berücksichtigt.
- II) In realen Elektroden führt die Größenverteilung der Partikel und die unterschiedlich gute Anbindung einzelner Partikel an den ionischen bzw. elektronischen Fluss zu einer inhomogenen Verteilung von Ladung. Das wiederum hat, wie schon in [5] durch Simulationen untersucht, im Betrieb Auswirkungen auf die Potentiallage der Elektroden

und damit auf die Arbeitsspannung der Zelle. Bspw. werden in Graphitelektroden die typischen Stufen im Potentialverlauf geglättet.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass ein Modellansatz, der lediglich stationäre Verluste berücksichtigt, beim Versuch die Zellarbeitsspannung korrekt zu simulieren, versagt. Der Simulationsfehler liegt, je nach Betriebszustand (Temperatur, Ladezustand, Stromstärke, Betriebsdauer), im Bereich von 10-50 mV. Die Effekte von Inhomogenitäten, die sich während des Betriebs auf die Arbeitsspannung auswirken, wurden im Modell mit dem Parameter η_C integriert. Die Implementierung erfolgte in einem Maß, mit dem die Anforderung an die Modellkomplexität nicht verletzt wurde.

Die festgestellten Abhängigkeiten der physikalischen Modellparameter von den Betriebsbedingungen, wie Belastungsdauer, Temperatur, Ladezustand und Strom, wurden mit der Theorie verglichen. Sofern eine vollständige Trennung der einzelnen physikalischen Prozesse möglich war, entsprach die experimentell bestimmte Abhängigkeit der theoretischen Herleitung. Darauf basierend wurden im Modell geeignete Funktionen hinterlegt, so dass jeder Parameter entsprechend der aktuellen Betriebsbedingung korrekt gewählt wird. Anschließend wurde die Berechnung aller individuellen Überpotentiale hergeleitet. Dabei wurde nicht nur auf die Berechnung im Fall einfacher kontinuierlicher Kennlinien eingegangen, sondern auf jeden möglichen Wechsel der Belastungsart und die damit verbundenen Rechenoperationen. Die Validierung der Simulationsergebnisse mit realen Messungen hat gezeigt, dass das Modell die charakteristische Zellspannung sowohl bei kontinuierlichen Lade- und Entladekennlinien als auch bei Stromprofilen mit beliebigen Belastungswechseln korrekt vorhersagen kann. Bei einer kontinuierlichen Entladung bzw. Ladung mit der Stromrate 1C bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C liegt der Simulationsfehler in 95 % des SoC-Bereichs unter 30 mV. Bei hohen Strömen $\geq 4C$ und niedrigen Zelltemperaturen ≤ 7 °C nimmt die Simulationsqualität ab. Es hat sich gezeigt, dass die Berücksichtigung der Zelloberflächentemperatur bei der Simulation vermutlich nicht ausreicht, um das Verhalten der Verlustprozesse im Zellinneren bei jeder Betriebsbedingung korrekt zu beschreiben. Die begrenzte Wärmeleitfähigkeit der unterschiedlichen Materialien sorgt dafür, dass bei hohen Strömen und der damit einhergehenden starken Eigenerwärmung der Zelle große Temperaturgradienten zwischen dem Zellinneren und der Oberfläche vorherrschen. Die Erweiterung des Modells um ein thermisches Zellmodell, das die Temperaturverteilung in der Zelle beschreibt, könnte dieses Problem lösen. Allerdings müssen dabei die Komplexitätsanforderungen kritisch geprüft werden. Die Untersuchung des stromabhängigen Verhaltens der Ladungstransferprozesse bei hohen Strömen entsprechend der Butler-Volmer Gleichung und eine vertiefte Betrachtung des Niedertemperaturverhaltens könnten weitere Modellverbesserungen mit sich bringen. Der große Vorteil des Modells ist die Trennung der Überspannung in die individuellen physikalischen Verlustanteile. In Kapitel 6.3 konnte so bspw. gezeigt werden, dass Diffusionsverluste die Leistungsfähigkeit der Zelle bei kurzen Belastungsphasen deutlich weniger einschränken als bei lang andauernder Belastung. Diese Erkenntnis gibt neue Denkanstöße zur Auslegung von Batteriepacks, deren Steuerelektronik inkl. softwareseitiger Ansteuerung und motiviert die Optimierung von Ladeverfahren. Außerdem wurde gezeigt, dass der

Einsatz von Hochenergiezellen im Vergleich zu Hochleistungszellen zwar aufgrund langer Diffusionswege zu höheren Diffusionswiderständen führt, dieser Nachteil sich aber beim Einsatz in Anwendungen mit typischerweise kurzen Belastungsphasen wieder relativiert. So kann der Vorteil der größeren Zellkapazität von Hochenergiezellen genutzt werden, ohne die vollen Leistungseinbußen durch hohe Diffusionsverluste in Kauf nehmen zu müssen.

Eine Schwachstelle des Modells ist die fehlende Zuordnung der Diffusionswiderstände zu den verschiedenen Diffusionsprozessen in den Festkörpern von Anode und Kathode sowie im Elektrolyt. Die experimentelle Untersuchung der Prozesse in Laborzellen hat gezeigt, dass diese bei ähnlicher Zeitkonstante ablaufen und deswegen in der Zelle nicht getrennt werden können.

Im Gegensatz zu reinen Verhaltensmodellen erlaubt die physikalische Basis des entwickelten Modells unter bestimmten Bedingungen einen Übertrag von Modellparametern zwischen verschiedenen Zelltypen. Im Abschnitt „Übertragbarkeit“ in Kapitel 6.2.1 wurde gezeigt, dass der Parametrierungsaufwand pro Zelltyp so reduziert werden kann.

Das **Alterungsmodell** prädiziert die Entwicklung der Zelleigenschaften während der Degradation. Es wurde so ausgelegt, dass es sämtliche zellspezifische Parameter berücksichtigt, die das elektrische Modell für die Simulation der Arbeitsspannung benötigt. Gegenstand der Alterungsstudie war die kalendarische Degradation bei unterschiedlicher Temperatur und die zyklische Degradation bei unterschiedlicher Temperatur und Entladestromstärke.

Die individuellen Innenwiderstandsanteile, die jeweils einem physikalischen Verlustprozess zuzuordnen sind, wurden im Verlauf der Alterung mit denselben experimentellen und analytischen Methoden bestimmt, wie oben für das elektrische Modell beschrieben. Während der gesamten Alterungsdauer kommen Impedanz- und Zeitbereichsmessungen zum Einsatz

Um die alterungsbedingte Veränderung der charakteristischen Form der Gleichgewichtsspannung im elektrischen Modell berücksichtigen zu können, wurde nicht nur der gesamte Kapazitätsverlust der Zelle ermittelt, sondern die einzelnen Kapazitätsverlustanteile. Durch die Anwendung eines Gleichgewichtsspannungsmodells konnten die Aktivmaterialverluste von Anode und Kathode sowie der Verlust von aktivem Lithium quantifiziert werden. Das Zusammenspiel dieser Verluste definiert die Lage der Elektrodenpotentiale zueinander und somit die Gleichgewichtsspannung.

Bei der Beobachtung des Degradationsverhaltens der einzelnen Innenwiderstands- und Kapazitätsverlustanteile hat sich gezeigt, dass jeder Anteil eine individuelle Entwicklung aufweist. Sie steigen unterschiedlich stark und zeigen verschiedene Abhängigkeiten von den Degradationsbedingungen. Aktuelle Verhaltensmodelle fassen die einzelnen Anteile zu einem globalen SoH Parameter, wie dem Innenwiderstand oder dem Kapazitätsverlust, zusammen. Dieses Vorgehen ignoriert die individuellen Verläufe und spiegelt nur den Verlauf des aktuell dominierenden Anteils wider. Da sich der dominierende Anteil je nach Degradationsbedingung ändern kann, ist der Verlauf des globalen Parameters nicht unbedingt systematisch. Eine Extrapolation über die gemessenen Bedingungen hinaus kann zu Prädiktionsfehlern führen, solange keine systematischen Abhängigkeiten hinterlegt sind.

Zwei Parameter zeigten ein Degradationsverhalten, das nicht erwartet wurde. Der SEI- und

Ladungstransferwiderstand der Anode sinkt bei zyklischer Belastung zunächst ab und steigt im weiteren zeitlichen Verlauf wieder an. Der Verlust von aktivem Lithium bei zyklischer Belastung ist bei einer Umgebungstemperatur von 45 °C und 25 °C gleich groß und weist bei 35 °C ein Minimum auf. Auf die möglichen Ursachen wurde in Kapitel 6.1.2 eingegangen. Auf beide Parametern scheinen sich jeweils zwei Alterungsmechanismen auszuwirken, die im zeitlichen bzw. temperaturabhängigen Verlauf wechseln. Der Problematik unsystematischer Abhängigkeiten globaler Parameter wurde in der vorliegenden Arbeit durch die Auftrennung der Widerstands- und Kapazitätsverlustanteile entgegengewirkt. Allerdings besteht das Problem noch auf kleinerer Ebene: Die Entwicklung dieser Anteile wird nicht jeweils von einem einzigen physikalischen Mechanismus verursacht. In der Zelle laufen zahlreiche komplexe Degradationsmechanismen ab und je nach Degradationsbedingung kann ein anderer Mechanismen dominieren. Dadurch können unsystematische Abhängigkeiten der Widerstands- und Kapazitätsverlustanteile entstehen, die sich nur schwer modellieren lassen. Eine Auftrennung bis auf die unterste Ebene der individuellen Mechanismen und die physikalische Beschreibung jedes einzelnen Mechanismus könnte auch dieses Problem lösen. Allerdings steht der damit verbundene Parametrierungs- und Modellierungsaufwand im Konflikt mit den Anforderungen an die Komplexität eines schnell zu berechnenden Modells. Nachdem das Vorgehen bei der Parametrierung und die Hinterlegung aller Abhängigkeiten im Modell beschrieben wurde, folgte die Implementierung der Simulation. Dabei wurde auch auf den Umgang mit einem Wechsel zwischen Alterungsphasen mit verschiedenen Degradationsbedingungen eingegangen.

Die Validierung der Simulationsergebnisse erfolgte in vier Stufen. In Stufe 1 wurden die für die Parametrierung verwendeten Daten mit dem Modell extrapoliert. Um die Fehlergröße einordnen zu können und Fehler miteinander vergleichen zu können, wurde der relative Wert bezogen auf die Zellkapazität bzw. auf den Zellinnenwiderstand berechnet. So kann besser eingeschätzt werden, welche Auswirkung eine Fehleinschätzung tatsächlich auf die Energie und die Leistungsfähigkeit der Zelle hat. In Stufe 1 wurde die Kapazität um maximal 1,91 % fehlgeschätzt und die Leistungsfähigkeit um maximal 4 %. In den meisten Fällen funktionierte die Vorhersage des Innenwiderstands aus der Summe der Anteile besser als die direkte Vorhersage über eine separate Parametrierung. Das ist dem Umstand geschuldet, dass eine direkte Beschreibung bzw. Prädiktion des Innenwiderstands die systematischen Verläufe der individuellen Anteile ignoriert und deswegen meist schlechter ist als die Beschreibung bzw. Prädiktion über die Summe der Anteile.

In der zweiten Stufe wurden Zellen innerhalb der für die Modellparametrierung verwendeten Grenzen betrieben. Dabei wurden Phasen mit unterschiedlichen Degradationsbedingungen nacheinander ausgeführt. Zusätzlich wurde die Wegabhängigkeit der Degradation geprüft, indem diese Phasen bei einer zweiten Zelle vertauscht wurden. Die Fehler in Stufe 2 haben sich im Vergleich zu Stufe 1 nicht verschlechtert. Es hat sich außerdem gezeigt, dass die Entwicklung der Kapazitätsverlustanteile von der Reihenfolge abhängt, in der die Phasen ausgeführt werden. Dieser Effekt stellt eine Herausforderung für die Modellierung dar. Ohne genauere Kenntnisse über die physikalischen Vorgänge und ein Verständnis der Systematik

der Wegabhängigkeit kann keine korrekte Umsetzung im Modell erfolgen.

In Stufe 3 wurden Zellen außerhalb der für die Modellparametrierung verwendeten Grenzen betrieben, indem sie bei einer Umgebungstemperatur von 50 °C bzw. 60 °C zyklert wurden. Die Prädiktionsfehler haben sich prinzipiell bei beiden Alterungsbedingungen im Vergleich zu Stufe 1 und 2 nicht verschlechtert. Eine Ausnahme stellen die Parameter der Kathode bei 60 °C dar. Sowohl ihr Aktivmaterialverlust als auch ihr Ladungstransferwiderstand steigen deutlich stärker an als vom Modell vorhergesagt. Das ist ein Hinweis darauf, dass bei hohen Umgebungstemperaturen > 50 °C entweder zusätzliche physikalische Degradationsmechanismen an der Kathode ablaufen oder Degradationsmechanismen stark beschleunigt werden. Es wurde weiterhin beobachtet, dass bei einer Umgebungstemperatur von 60 °C der dominierende Anteil des Kapazitätsverlusts wechselt. Während bei niedrigeren Temperaturen der Verlust von aktivem Lithium ausschlaggebend ist, dominiert nun der Verlust von Kathodenaktivmaterial. Ein Modell, das die Kapazitätsverlustanteile nicht getrennt betrachtet, sondern nur den globalen SoH Parameter Kapazitätsverlust, würde diesen Wechsel nicht bemerken und fehlerhaft präzisieren.

Die vierte Validierungsstufe beschäftigte sich abschließend damit, wie gut ein Modell, dessen Parametrierung auf Rafftests basiert, die Zelleigenschaften beim realitätsnahen Anwendungsbetrieb vorhersagen kann. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Eigenschaften einer Zelle, die nicht durchgängig zyklert wird, sondern nur einmal am Tag ge- und entladen wird, mit dem Modell gut vorhergesagt werden können. Lediglich die Vorhersage des SEI- und Ladungstransferwiderstands der Anode $R_{CT/SEI,A}$ bedarf weiterer Optimierung. Die langen Pausen zwischen zwei Zyklen scheinen das Zusammenspiel der beiden Alterungsmechanismen, die auf $R_{CT/SEI,A}$ wirken, zu beeinflussen. Wird die Entladephase jedoch nicht mehr kontinuierlich ausgeführt, sondern über anwendungsspezifische Belastungsprofile mit Pausen, führt das zu einem veränderten Degradationsverhalten. Dieser Effekt wurde bei der Alterung einer Zelle mit einem realitätsnahen Schraubprofil beobachtet, bei dem die Zelle während einer Entladung immer wieder Belastungspausen ausgesetzt ist.

Zusammenfassend zeigen die Validierungsergebnisse den folgenden zukünftigen Untersuchungsbedarf:

- Die Wegabhängigkeit der Degradation sollte besser verstanden werden. Da eine Zelle im Anwendungsbetrieb in der Regel keinen konstanten Degradationsbedingungen ausgesetzt ist und sich verschiedene Alterungsphasen abwechseln, sollte die Auswirkung der Vorgeschichte der Zelle auf die tatsächliche Degradation bekannt sein.
- Soll eine Zelle in der Realität Extrembedingungen ausgesetzt sein, muss das bei der Parametrierung des Modells beachtet werden. Unter diesen Bedingungen können zusätzliche Degradationsmechanismen entstehen oder die Degradation stark beschleunigt werden. Da Extrembedingungen aus Gründen der Langlebigkeit aber meist vermieden werden, ist die Betrachtung nur in Ausnahmefällen relevant.
- Die Entladung über anwendungsspezifische Belastungsprofile mit Pausen führt zu einer veränderten Degradation im Vergleich zur kontinuierlichen Entladung. Da die Zelle in den

meisten Anwendungen nicht kontinuierlich entladen wird, sollte dieses Verhalten weiter untersucht und im Modell integriert werden.

Um den Parametrierungsprozess zu optimieren, wurde anschließend untersucht, ab welcher Alterungsdauer eine ausreichende Datenbasis für die Parametrierung vorliegt. Dafür wurde der Punkt bestimmt, ab dem eine Hinzunahme weiterer Messpunkte in den Parametrierungsprozess zu keiner Verbesserung der Simulation mehr führt.

Auch beim Alterungsmodell ermöglicht die Trennung der einzelnen physikalischen Parameter und die Hinterlegung systematischer Abhängigkeiten den bedingten Übertrag von Parametern von einem Zelltyp auf einen anderen. Auf diese Art kann Zeit- und Ressourcenaufwand gespart werden.

Für die **Kombination der Modelle** wurde eine Schnittstelle gebildet, welche die vom Alterungsmodell gelieferten Parameter verarbeitet und an das elektrische Modell weitergibt. Zur Validierung des Gesamtmodells wurde die Arbeitsspannung gealterter Zellen simuliert und mit realen Messungen verglichen. In einem weiten SoC-Bereich ist die Simulationsqualität vergleichbar mit der einer Zelle im Neuzustand. Bei Ladezuständen kleiner als 20 % wird die Überspannung aller gealterter Zellen überschätzt. Als Ursache wurde die Veränderung des aktiven Kathodenbereichs während der Alterung identifiziert. Je nachdem wie sich die Lage der Elektrodenpotentiale zueinander verändert, wird ein Bereich der Kathode, in dem der Ladungstransferwiderstand und folglich das Überpotential stark ansteigt, nicht mehr für die Zellreaktion genutzt. Für eine Verbesserung der Simulationsqualität bei niedrigen Ladezuständen muss diese Tatsache im Modell implementiert werden.

In Kapitel 6.3 wurde durch die Anwendung des Gesamtmodells gezeigt, dass je nach Degradationsbedingung in einer Anwendung unterschiedliche Verlustprozesse für Leistungseinbußen im Zuge der Alterung verantwortlich sind. Sind diese Bedingungen in einer zukünftigen Anwendung bekannt, kann das Modell genutzt werden, um die Degradation der Zelleigenschaften und folglich die Entwicklung der Leistungsfähigkeit vorherzusagen. Da festgestellt werden kann welcher Verlustprozess die Leistungseinbußen verursacht, kann bei der Optimierung der Fokus auf anwendungsspezifische Anforderungen gesetzt werden.

Zusammenfassend können durch den Einsatz des entwickelten Modells sowohl Entwicklung als auch Betrieb optimiert werden.

Während der Entwicklung bzw. des Auswahlprozesses einer Zelle für eine batteriebetriebene Anwendung ermöglicht das **elektrische Modell** die Simulation der Leistungsfähigkeit verschiedener Zelltypen unter den relevanten Betriebsbedingungen. Das Modell stellt Informationen darüber bereit, in welchem Ausmaß jeder Verlustprozess die Leistung in der Realität beschränken wird und setzt den Fokus für weitere Optimierungsstrategien, um die Leistungsanforderungen zu erreichen. So kann sichergestellt werden, dass für jede Anwendung der optimale Zelltyp ausgewählt wird. Bei Einsatz des Modells in einem Batteriemanagementsystem (BMS) kann durch Beobachtung des Zellzustands sichergestellt werden, dass die Zelle immer in einem günstigen Bereich betrieben wird und kein Prozess die Leistungsfähigkeit erheblich einschränkt. Das BMS kann diese Informationen nutzen,

um Korrekturmaßnahmen einzuleiten und bspw. die Lastverteilung zwischen den einzelnen Zellen eines Batteriepacks anzupassen und dadurch die Leistungsabgabe zu maximieren. Durch die Kenntnis über die limitierenden Faktoren für die Lebensdauer der Zelle durch das **Alterungsmodell** können bei der Entwicklung oder der Auswahl einer Zelle für eine bestimmte Anwendung Anforderungen spezifiziert werden, die eine optimale Entwicklung der einzelnen Prozessparameter ermöglichen. Auch während des Anwendungsbetriebs kann mit dem Modell Optimierungspotential realisiert werden, indem vorteilhafte, anwendungsspezifische Betriebsbedingungen für eine lang andauernde hohe Performance entwickelt werden. Darüber hinaus können Erkenntnisse für die nächste Zellgeneration abgeleitet werden.

Mit dem vorgestellten Gesamtmodell können somit Anforderungen

- an die Zelle selbst für eine bestimmte Anwendung und
- an den Betrieb der Zelle für eine optimale Performance und eine geringe Degradation der relevanten Zelleigenschaften

formuliert werden.

A. Appendix

A.1. SoC-Bereiche während der zyklischen Alterung

In Tabelle A.1 sind die während der Zyklisierung erreichten oberen und unteren Ladezustände gegeben. Bei der Konstantstromzyklisierung in den Spannungsgrenzen 2,5 V - 4,2 V wird die Zelle nicht bis 0 % entladen und bis 100 % geladen, weil die Spannungsgrenzen aufgrund der Überspannung früher erreicht werden. Die Überspannung sinkt mit steigender Temperatur, sinkender Stromrate und sinkendem Innenwiderstand.

Beim ersten Zyklus sind die Innenwiderstände der Zellen identisch, somit haben nur Temperatur und Stromrate einen Einfluss auf die erreichten Ladezustände. Der obere (bzw. untere) erreichte Ladezustand steigt (bzw. sinkt) von Profil B254C zu B354C zu B454C, weil die Umgebungstemperatur steigt, die Überspannung sinkt und die Abbruchspannung deswegen später erreicht wird. Der obere Ladezustand ist bei den Profilen B254C, B252C und B256C (fast) identisch, da sowohl Umgebungstemperatur als auch Ladestromrate identisch sind. Der untere erreichte Ladezustand steigt von Profil B256C zu B254C zu B252C an. Die Stromrate sinkt zwar und damit sollte die Überspannung absinken und die Abbruchspannung später erreicht werden. Allerdings bewirkt eine niedrigere Stromrate auch eine geringere Eigenerwärmung, d. h. die Zelltemperatur am Ende der Entladung sinkt von Profil B256C (70 °C) zu B254C (50 °C) zu B252C (40 °C). Damit steigt die Überspannung und die Abbruchspannung wird früher erreicht. Der Temperatureffekt überwiegt in diesem Fall den Stromeffekt.

Beim letzten Zyklus unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlich starken Degradation die Innenwiderstände der Zellen. Ein Anstieg des Innenwiderstands beeinflusst nicht nur direkt die Überspannung, indem er diese ansteigen lässt, sondern auch indirekt, da die Eigenerwärmung der Zelle ansteigt und die Überspannung deswegen absinkt. Die oberen und unteren erreichten Ladezustände werden also durch eine Überlagerung von Strom-, Temperatur- und Innenwiderstandseffekten, die sich wiederum gegenseitig beeinflussen, bestimmt.

	1. Zyklus	1000. Zyklus
B254C	90,0 % / 1,1 %	87,5 % / 0,8 %
B354C	91,5 % / 0,8 %	90,0 % / 0,7 %
B454C	94,0 % / 0,4 %	92,0 % / 1,0 %
B252C	90,5 % / 2,4 %	88,0 % / 1,0 %
B256C	90,0 % / 1,0 %	88,5 % / 1,1 %

Tabelle A.1: Obere und untere erreichte Ladezustände während der zyklischen Alterung.

A.2. Übersicht aller Modellfunktionen des Alterungsmodells

Kalendarisches Alterungsmodell

Gleichungen zur Beschreibung der Entwicklung aller Zelleigenschaften der Sony VTC5 Zelle während der kalendarischen Alterung. t ist die Zeit in Tagen, k_B die Boltzmannkonstante in eV, T die Temperatur in K, die Ergebnisse liegen in Prozent relativ zum BoL Wert vor.

$$ALL(t, T) = a_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot \sqrt{t} \quad (\text{A.1})$$

mit $a_{\text{base}} = 2,53 \cdot 10^5$, $E_A = -0,37$

$$AML_A(t, T) = a_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot t^p \quad (\text{A.2})$$

mit $p = 0,37$, $a_{\text{base}} = 1,29 \cdot 10^3$, $E_A = -0,23$

$$AML_K(t, T) = a_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot \sqrt{t} \quad (\text{A.3})$$

mit $a_{\text{base}} = 7,10 \cdot 10^6$, $E_A = -0,48$

$$R_0(t, T) = 100 + a_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot t \quad (\text{A.4})$$

mit $a_{\text{base}} = 3,96 \cdot 10^4$, $E_A = -0,42$

$$R_{\text{CT/SEI,A}}(t, T) = 100 + a_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot t \quad (\text{A.5})$$

mit $a_{\text{base}} = 3,03 \cdot 10^{12}$, $E_A = -2,50$

$$R_{\text{CT,K}}(t, T) = 100 + a_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot \sqrt{t} \quad (\text{A.6})$$

mit $a_{\text{base}} = 1,77 \cdot 10^7$, $E_A = -0,41$

$$R_{\text{Diff,1}}(t, T) = 100 \quad (\text{A.7})$$

$$R_{\text{Diff,2}}(t, T) = 100 + a_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot t^p \quad (\text{A.8})$$

mit $p = 0,41$, $a_{\text{base}} = 5,11 \cdot 10^5$, $E_A = -0,37$

$$R_I(t, T) = 100 + a_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot \sqrt{t} \quad (\text{A.9})$$

mit $a_{\text{base}} = 6,15 \cdot 10^5$, $E_A = -0,38$

Betriebliches Alterungsmodell

Gleichungen zur Beschreibung der Entwicklung aller Zelleigenschaften der Sony VTC5 Zelle während der betrieblichen Alterung. Q ist der Ladungsdurchsatz in Ah, k_B die Boltzmannkonstante in eV, T die Temperatur in Kelvin, I der Strom in C-Rate, die Ergebnisse liegen in Prozent relativ zum BoL Wert vor.

$$\begin{aligned} ALL(Q, T, I) = & (1 - i) \cdot (m_2 \cdot I^2 + m \cdot I + y_0) \cdot a_{\text{base},1} \cdot \exp\left(\frac{E_{A,1}}{k_B \cdot T}\right) \cdot Q^p \\ & + i \cdot (m_2 \cdot I^2 + m \cdot I + y_0) \cdot a_{\text{base},2} \cdot \exp\left(\frac{E_{A,2}}{k_B \cdot T}\right) \cdot Q^p \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

mit $i = 1$ für $T_{\text{zelle}} \geq 315$ und $i = 0$ sonst, $p = 0,85$, $a_{\text{base},1} = 1,85$, $a_{\text{base},2} = 4,44 \cdot 10^{-4}$, $E_{A,1} = -0,14$, $E_{A,2} = -0,09$, $m_2 = 0,02$, $m = 0,003$, $y_0 = 0,66$

$$AML_A(Q, T, I) = a \cdot Q^p \quad (\text{A.11})$$

mit $p = 0,72$, $a = 0,02$

$$AML_K(Q, T, I) = a_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot Q \quad (\text{A.12})$$

mit $a_{\text{base}} = 6,94$, $E_A = -0,22$

$$R_0(Q, T, I) = 100 + \left((1 - i) \cdot (m \cdot 4 + y_0) + i \cdot (m \cdot I + y_0) \right) \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot Q^p \quad (\text{A.13})$$

mit $i = 1$ für $I \geq 4$ und $i = 0$ sonst, $p = 0,78$, $E_A = -0,30$, $m = 88,12$, $y_0 = 465,63$

$$\begin{aligned} R_{\text{CT/SEL,A}}(Q, T, I) = & 100 + (m_{I,2,\text{De}} \cdot I^2 + m_{I,\text{De}} \cdot I + y_{I,0,\text{De}}) \cdot \exp\left(\frac{E_{A,\text{De}}}{k_B \cdot T}\right) \cdot Q^{p,\text{De}} \\ & + \left((m_{I,\text{In}} \cdot I + y_{I,0,\text{In}}) \cdot T^2 + m_{T,\text{In}} \cdot T + y_{T,0,\text{In}} \right) \cdot Q \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

mit $p_{\text{De}} = 0,22$, $E_{A,\text{De}} = 0,34$, $m_{I,2,\text{De}} = -9,75 \cdot 10^{-7}$, $m_{I,\text{De}} = 3,04 \cdot 10^{-6}$, $y_{I,0,\text{De}} = -2,25 \cdot 10^{-5}$, $m_{T,\text{In}} = -8,07 \cdot 10^{-4}$, $y_{T,0,\text{In}} = 0,04$, $m_{I,\text{In}} = 3,22 \cdot 10^{-6}$, $y_{I,0,\text{In}} = -9,85 \cdot 10^{-6}$

$$R_{CT,K}(Q, T, I) = 100 + a_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot Q \quad (\text{A.15})$$

mit $a_{\text{base}} = 2,77 \cdot 10^{10}$, $E_A = -0,71$

$$R_{\text{Diff},1}(Q, T, I) = 100 + a_{\text{base}} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot \sqrt{Q} \quad (\text{A.16})$$

mit $a_{\text{base}} = 1,04 \cdot 10^{11}$, $E_A = -0,70$

$$R_{\text{Diff},2}(Q, T, I) = 100 + (m \cdot I + y_0) \cdot Q^p \quad (\text{A.17})$$

mit $p = 0,77$, $m = 0,02$, $y_0 = 0,02$

$$R_I(Q, T, I) = 100 + (m \cdot I + y_0) \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot Q^p \quad (\text{A.18})$$

mit $p = 1,18$, $E_A = -0,20$, $m = 0,79$, $y_0 = 1,77$

A.3. Verwendete Zellen

Kommerzielle Zellen

Zell ID	Zelltyp	Messung
AG-A04K-5954	Kokam HE SL-PB353452	Parametrierung elektrisches Modell
AG-A04K-6049	Kokam HE SL-PB353452	Parametrierung und Validierung elektrisches Modell
AG-B04K-5955	Kokam HL SLB283452H	Parametrierung elektrisches Modell
AG-B04K-6050	Kokam HL SLB283452H	Parametrierung und Validierung elektrisches Modell
AG-B02K-3143	Kokam HL SLB283452H	0,025C Ladekennlinien bei var. Temperatur
AG-B01K-3075	Kokam HL SLB283452H	0,025C Entladekennlinien bei var. Temperatur
AJ-G02K-5953	Sony VTC4 US18650	Parametrierung elektrisches Modell
AJ-G02K-6048	Sony VTC4 US18650	Parametrierung und Validierung elektrisches Modell
AJ-G02K-5938	Sony VTC4 US18650	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T45

AJ-G02K-5939	Sony US18650	VTC4	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T45
AJ-G02K-5940	Sony US18650	VTC4	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T25
AJ-G02K-5941	Sony US18650	VTC4	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T25
AJ-G02K-5942	Sony US18650	VTC4	Parametrierung Alterungsmodell: zykl. SOC0- 100 T45 1C/4C
AJ-G02K-5943	Sony US18650	VTC4	Parametrierung Alterungsmodell: zykl. SOC0- 100 T45 1C/4C
AJ-G02K-5944	Sony US18650	VTC4	Parametrierung Alterungsmodell: zykl. SOC0- 100 T25 1C/4C
AJ-G02K-5945	Sony US18650	VTC4	Parametrierung Alterungsmodell: zykl. SOC0- 100 T25 1C/4C
AJ-G02K-6059	Sony US18650	VTC4	Zellöffnung, Bestimmung Elektrodenfläche und Schichtdicken
AJ-E02K-4434	Sony US18650	VTC5	Zellöffnung, Bestimmung Schichtdicken
AJ-E03K-4494	Sony US18650	VTC5	Zellöffnung, Bestimmung Elektrodenfläche
AJ-E05K-5952	Sony US18650	VTC5	Parametrierung elektrisches Modell
AJ-E05K-6047	Sony US18650	VTC5	Parametrierung und Validierung elektrisches Modell
AJ-E05K-5910	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T60
AJ-E05K-5911	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T60
AJ-E05K-5912	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T45
AJ-E05K-5913	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T45
AJ-E05K-5914	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T35
AJ-E05K-5915	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T35
AJ-E05K-5916	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T25
AJ-E05K-5917	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T25

AJ-E05K-5918	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC90 T60
AJ-E05K-5919	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC90 T60
AJ-E05K-5920	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC65 T60
AJ-E05K-5921	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC65 T60
AJ-E05K-5922	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC5 T60
AJ-E05K-5923	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC5 T60
AJ-E05K-5934	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC100 T60
AJ-E05K-5935	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC100 T60
AJ-E05K-5936	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T80
AJ-E05K-5937	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: kal. SOC50 T80
AJ-E05K-5924	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: zyk: SOC0- 100 T45 1C/4C
AJ-E05K-5925	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: zyk: SOC0- 100 T45 1C/4C
AJ-E05K-5926	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: zyk: SOC0- 100 T35 1C/4C
AJ-E05K-5927	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: zyk: SOC0- 100 T35 1C/4C
AJ-E05K-5928	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: zyk: SOC0- 100 T25 1C/4C
AJ-E05K-5929	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: zyk: SOC0- 100 T25 1C/4C
AJ-E05K-5930	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: zyk: SOC0- 100 T25 1C/2C
AJ-E05K-5931	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: zyk: SOC0- 100 T25 1C/2C
AJ-E05K-5932	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: zyk: SOC0- 100 T25 1C/6C
AJ-E05K-5933	Sony US18650	VTC5	Parametrierung Alterungsmodell: zyk: SOC0- 100 T25 1C/6C

AJ-E05K-6071	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 200 Zyk. SOC0-100 T50 1C/4C
AJ-E05K-6072	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 200 Zyk. SOC0-100 T50 1C/4C
AJ-E05K-6073	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 200 Zyk. SOC0-100 T60 1C/4C
AJ-E05K-6074	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 200 Zyk. SOC0-100 T60 1C/4C
AJ-E05K-6076	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 100 Zyk. SOC0-100 T40 1C/4C, 100 Zyk. SOC0-100 T30 1C/4C
AJ-E05K-6077	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 100 Zyk. SOC0-100 T30 1C/4C, 100 Zyk. SOC0-100 T40 1C/4C
AJ-E05K-6078	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 2 Wochen kal. SOC50 T50, 2 Wochen kal. SOC50 T40
AJ-E05K-6080	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 2 Wochen kal. SOC50 T40, 2 Wochen kal. SOC50 T50
AJ-E05K-6079	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 2 Wochen kal. SOC50 T40, 200 Zyk. SOC0-100 T40 1C/4C
AJ-E05K-6082	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 200 Zyk. SOC0-100 T40 1C/4C, 2 Wochen kal. SOC50 T40
AJ-E05K-6081	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 200 Zyk. SOC25-75 T25 1C/4C
AJ-E05K-6087	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 200 Zyk. SOC0-100 T25 1C/30A
AJ-E05K-6088	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 200 Zyk. SOC0-100 T25 1C/30A
AJ-E05K-6104	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 200 Zyk. SOC0-100 T25 1C/7C
AJ-E05K-6146	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: 200 Zyk. SOC0-100 T25 1C/0,5C
AJ-E05K-6141	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: Langzeit, 27 Wochen 1 Zyk./Tag 5 Tage/Woche, SOC0-100, 9 Wochen @ T25 9 Wochen @ T35 9 Wochen @ T40, 1C/4C
AJ-E05K-6142	Sony US18650	VTC5	Validierung Alterungsmodell: Langzeit, 27 Wochen 1 Zyk./Tag 5 Tage/Woche, SOC0-100, 9 Wochen @ T25 9 Wochen @ T35 9 Wochen @ T40, 1C/4C

AJ-E05K-6143	Sony VTC5 US18650	Validierung Alterungsmodell: Langzeit, 27 Wochen 1 Zykl./Tag 5 Tage/Woche, SOC0-100, 9 Wochen @ T25 9 Wochen @ T35 9 Wochen @ T40, 1C/Schraubanwendung
AJ-E05K-6144	Sony VTC5 US18650	Validierung Alterungsmodell: Langzeit, 27 Wochen 1 Zykl./Tag 5 Tage/Woche, SOC0-100, 9 Wochen @ T25 9 Wochen @ T35 9 Wochen @ T40, 1C/Schraubanwendung

Experimentalzellen

Zell ID	Zelltyp	Herkunft und Chemie	Messung
AG-A04E-5881	EL-CELL ECC-PAT- Core	Kokam HE SLPB353452, NCA-LCO	0,025C Entlade- und Lade- kennlinien, zur Verfügung ge- stellt von Michael Dippon
AG-A04E-5882	EL-CELL ECC-PAT- Core	Kokam HE SL- PB353452, C6	0,025C Entlade- und Lade- kennlinien, zur Verfügung ge- stellt von Michael Dippon
AG-B04E-5963	EL-CELL ECC-PAT- Core	Kokam HL SLB283452H, NCA-LCO	0,025C Entlade- und Lade- kennlinien
AG-B04E-5988	EL-CELL ECC-PAT- Core	Kokam HL SLB283452H, C6	0,025C Entlade- und Lade- kennlinien
AG-B04E-6013	IAM-WET Zelle	Kokam HL SLB283452H, NCA-LCO	EIS bei var. SOC
AG-B04E-6015	IAM-WET Zelle	Kokam HL SLB283452H,C6	EIS bei var. SOC
AJ-G02E-6016	EL-CELL ECC-PAT- Core	Sony VTC4 US18650, NMC	0,025C Entlade- und Lade- kennlinien
AJ-G02E-6022	EL-CELL ECC-PAT- Core	Sony VTC4 US18650, C6	0,025C Entlade- und Lade- kennlinien
AJ-E02E-4492	EL-CELL ECC-PAT- Core	Sony VTC5 US18650, C6	0,025C Entlade- und Lade- kennlinien

AJ-E05E-5639	EL-CELL ECC-PAT- Core	Sony VTC5 US18650, NCA	0,025C Entlade- und Lade- kennlinien
AJ-E05E-6035	IAM-WET Zelle	Sony VTC5 US18650, C6	EIS bei var. SOC
AJ-E05E-6054	IAM-WET Zelle	Sony VTC5 US18650, NCA	EIS bei var. SOC

A.4. Betreute Arbeiten

- Bernd Freudenmann, *Zeitbereichsmodellierung von Lithium-Ionen Batterien auf Elektrodenoberfläche*, Masterarbeit, 15.06.2015 - 15.12.2015.
- Michael Dippon, *Untersuchung von Degradationsmechanismen bei zyklischer Belastung von Li-Ionen Batterien*, Masterarbeit, 15.06.2015 - 15.12.2015.
- Kreshnik Ramici, *Entwicklung einer Best-Practice für den Aufbau von Lithium-Ionen Laborzellen zur Analyse der Batterieimpedanz*, Bachelorarbeit, 18.04.2016 - 18.10.2016.
- Jonas Jahn, *Untersuchung der niederfrequenten Impedanz einer Lithium-Ionen Batterie*, Bachelorarbeit, 18.04.2016 - 18.10.2016.
- Martin Rapierski, *Alterung von Lithium-Ionen Batterien bei Belastung in definierten Potentialbereichen*, Masterarbeit, 15.08.2016 - 15.02.2017.
- Christian Joos, *Entwicklung eines Prädiktionsmodells für die Alterung von Lithium-Ionen Batterien*, Masterarbeit, 10.11.2016 - 10.05.2017.
- Kevin Palacin, *Niederfrequenzcharakterisierung von Lithium-Ionen Batterieelektroden*, Masterarbeit, 01.10.2017 - 31.03.2018.
- Thorsten Timmerevers, *Entwicklung einer Methodik zur Ableitung eines statistischen Zellalterungsmodells aus Batterieversuchen*, Masterarbeit (extern bei Deutsche ACCUMOTIVE GmbH & Co. KG), 26.10.2017 - 26.04.2018.
- Marino Margeta, *Ladeverfahren für Lithium-Ionen Batterien*, Seminararbeit, Juni 2018.
- Yazan Almahmoud, *Analyse der Performance von Lithium-Ionen Batterien mit einem impedanzgestützten Zellmodell*, Bachelorarbeit, 05.06.2018 - 05.12.2018.
- Daniel Goldbach, *A physics-based Model for cyclic and calendar Aging of Lithium-Ion Batteries using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Time Domain Measurements*, Masterarbeit, 01.05.2018 - 30.10.2018.

A.5. Veröffentlichungen

Journal Paper

- S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, „Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 379, pp. 317-327, 2018.

Konferenzbeiträge

- M. Weiss, S. Gantenbein, M. Dippon, E. Ivers-Tiffée, „Lifetime analysis of high-energy Lithium-Ion Batteries by impedance measurements”, *Kraftwerk Batterie 2016 (Münster, Germany)*, 26.04.-27.04.2016.
- S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, „Impedance based Time-Domain Modeling of Lithium-Ion Batteries”, *15th UECT 2016 (Ulm, Germany)*, 20.07.-21.07.2016.
- M. Dippon, M. Weiss, S. Gantenbein, E. Ivers-Tiffée, „Lifetime analysis of high-energy Lithium-Ion Batteries by impedance measurements”, *15th UECT 2016 (Ulm, Germany)*, 20.07.-21.07.2016.
- S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, „Impedance based Time-Domain Modeling of Lithium-Ion Batteries”, *9th IWIS 2016 (Chemnitz, Germany)*, 26.09.-28.09.2016.
- M. Dippon, M. Weiss, S. Gantenbein, E. Ivers-Tiffée, „Lifetime analysis of high-energy Lithium-Ion Batteries by impedance measurements”, *9th IWIS 2016 (Chemnitz, Germany)*, 26.09.-28.09.2016.
- S. Gantenbein, E. Ivers-Tiffée, „Lifetime prediction for lithium-ion batteries: an impedance based approach”, *7th aabc europe 2017 (Mainz, Germany)*, 30.01.-02.02.2017.
- S. Gantenbein, E. Ivers-Tiffée, „Lifetime prediction for lithium-ion batteries: an impedance based approach”, *14th ModVal 2017 (Karlsruhe, Germany)*, 02.03.-03.03.2017.
- S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, „Electrochemical characterization and physically based modeling of lithium-ion batteries”, *VDI-Berichte*, vol. 2292, pp. 157-169, 2017.
- S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, „Electrochemical characterization and physically based modeling of lithium-ion batteries”, *Autoreg 2017 (Berlin, Germany)*, 05.07.-06.07.2017.
- M. Dippon, M. Weiss, S. Gantenbein, E. Ivers-Tiffée, „Separation of cyclic aging from calendar aging of lithium-ion batteries by an advanced impedance study”, *3rd GIBS 2017 (Hadera, Israel)*, 10.09.-13.09.2017.
- S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, „Impedance based Time-Domain Modeling of Lithium-Ion Batteries”, *3rd GIBS 2017 (Hadera, Israel)*, 10.09.-13.09.2017.

- S. Gantenbein, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, „Analyzing the performance limitations of a commercial lithium-ion battery by an impedance based cell model”, *8th abc europe 2018 (Mainz, Germany)*, 29.01.-01.02.2018.
- S. Gantenbein, M. Schönleber, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, „Capacity Fade in Lithium-Ion Batteries and Cyclic Aging over various SOC Ranges”, *Kraftwerk Batterie 2018 (Münster, Germany)*, 10.04.-11.04.2018.

A.6. Symbolverzeichnis

Symbole

a	Vorfaktor zur Berechnung der Degradation
a_{base}	Präexponentialfaktor zur Berechnung a
a_C	Vorfaktor zur Berechnung r_C
$a_{C,\text{base}}$	Präexponentialfaktor zur Berechnung a_C
A	Grenzwert in der Kinetik
$A_{CT,K}$	Proportionalitätsfaktor zur Berechnung $R_{CT,K}$
A_{Akt}	Aktive Oberfläche
A_{el}	Fläche des Elektrolytraums
AL	Speicherkapazität aktives Lithium
ALL	Verlust von aktivem Lithium
AM	Speicherkapazität Aktivmaterial
AML	Aktivmaterialverlust
b_C	Korrekturfaktor zur Berechnung r_C
c	Konzentration
C	Kapazität eines Kondensators
C_N	Nennkapazität einer Zelle
D	Vorfaktor zur Berechnung der Degradation ALL
E	Energie
E_A	Aktivierungsenergie
f	Frequenz
F	Faradaykonstante
I	Strom
k_B	Boltzmann-Konstante
k_g	Geschwindigkeitskonstante
L	Induktivität einer Spule
L_{el}	Länge des Elektrolytraums
m	Steigung einer Geraden
m_2	Vorfaktor eines Polynoms zweiten Grades
p	Exponent zur Berechnung der Degradation

$p_{1/2}$	Parameter zur Umrechnung soc zu soc_K
P	Leistung
P_{loss}	Verlustleistung
Q	Ladungsmenge
Q_D	Degradationsladungsdurchsatz
Q_{loss}	Kapazitätsverlust
Q_{zelle}	Tatsächliche Kapazität einer Zelle
r_C	Vorfaktor zur Berechnung η_C
R	Widerstand
R_{base}	Präexponentieller Faktor zur Berechnung R_i
R_I	Innenwiderstand
R_{Pol}	Polarisationswiderstand
R_U	Universelle Gaskonstante
soc	Ladezustand – State of Charge
t	Zeit
t_B	Betriebszeit
t_D	Degradationszeit
t_0^+	Transportzahl
T	Temperatur
U	Spannung
U_N	Nennspannung einer Zelle
U_{OCV}	Gleichgewichtsspannung - Open Circuit Voltage
U_{op}	Arbeitsspannung - Operating Voltage
U_{zelle}	Zellspannung
y_0	y-Achsenabschnitt einer Gerade
z	Ladungszahl
z_D	Degradationszyklen
Z	Impedanz

Griechische Symbole

α	Symmetriefaktor zur Berechnung $R_{CT,K}$
γ	Verteilungsfunktion
η	Überpotential bzw. Überspannung
σ	Leitfähigkeit
τ	Zeitkonstante
$\varphi_{A/K}$	Elektrisches Potential von Anode/Kathode gegen Lithium
φ_P	Phasenwinkel
ω	Kreisfrequenz

Häufige Indizes

0	ohmsch
A	Anode
Al	Aluminium
BoL	Begin of Life
C	Konzentration - Concentration
Ch	Lade - Charge
Co	Kontakt - Contact
CT	Ladungstransfer - Charge Transfer
DCh	Entlade - Discharge
De	Absinken - Decrease
Diff	Diffusion
E	Elektrolyt
In	Ansteigen - Increase
K	Kathode
kont	kontinuierlich
Ku	Kupfer
SEI	Solid Electrolyte Interface
SoC	Ladezustand - State of Charge

A.7. Abkürzungsverzeichnis

AL	Aktives Lithium
ALL	Verlust von aktivem Lithium - Active Lithium Loss
AM	Aktivmaterial
AML	Aktivmaterialverlust - Active Material Loss
CC	Konstantstrom – Constant Current
Co	Kontakt - Contact
CPE Element	Konstantphasenelement
CT	Ladungstransfer - Charge Transfer
CV	Konstantspannung – Constant Voltage
BMS	Batteriemanagementsystem
BoL	Begin of Life
Diff	Diffusion
DRT	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten – Distribution of Relaxation Times
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EoL	End of Life

ESB	Ersatzschaltbild
FLW	Finite-Length Warburg
FSW	Finite-Space Warburg
HE	Hochenergiezelle
HL	Hochleistungszelle
LCO	LiCoO_2
NCA	$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$
NMC	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$
NTC	Negative Temperature Coefficient
OCV	Leerlaufspannung - Open Circuit Voltage
Pr	Prozess
RC Element	Parallelschaltung aus Widerstand und Kapazität
RQ Element	Parallelschaltung aus Widerstand und Konstantphasenelement
SEI	Solid Electrolyte Interface
SoC	Ladezustand – State of Charge
SoH	Gesundheitszustand – State of Health
SoP	Leistungsfähigkeit - State of Power
TDM	Zeitbereichsmessverfahren – Time Domain Measurement

Literaturverzeichnis

- [1] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin Heidelberg: Springer, 2013.
- [2] A. Jossen and W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Leipzig München: Reichardt Verlag, 2006.
- [3] K. S. Hariharan, P. Tagade, and S. Ramachandran, *Mathematical Modeling of Lithium Batteries*. Cham: Springer, 2018.
- [4] A. Farmann, W. Waag, and D. U. Sauer, “Adaptive approach for on-board impedance parameters and voltage estimation of lithium-ion batteries in electric vehicles,” *Journal of Power Sources*, vol. 299, pp. 176–188, 2015.
- [5] M. Ender, “An extended homogenized porous electrode model for lithium-ion cell electrodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 282, pp. 572–580, 2015.
- [6] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, and R. J. Staniewicz, “Main aging mechanisms in Li ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 146, pp. 90–96, 2005.
- [7] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, “Li-ion battery materials: Present and future,” *Materials Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [8] M. Noel and R. Santhanam, “Electrochemistry of graphite intercalation compounds,” *Journal of Power Sources*, vol. 72, no. 1, pp. 53–65, 1998.
- [9] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, and R. Kostecki, “Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3655–3660, 2010.
- [10] B. Stiaszny, F. Maglia, S. F. Lux, P. Lamp, S.-J. Kim, O. Paschos, and D. Andre, “Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 13, pp. 6709–6732, 2015.
- [11] M. Ender, “Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen,” Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.

- [12] J. P. Schmidt, H. Y. Tran, J. Richter, E. Ivers-Tiffée, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Analysis and prediction of the open circuit potential of lithium-ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 696–704, 2013.
- [13] J. N. Illig, "Physically based Impedance Modelling of Lithium-ion Cells," Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [14] A. Jossen, "Fundamentals of battery dynamics," *Journal of Power Sources*, vol. 154, pp. 530–538, 2006.
- [15] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, and D. Riu, "A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications," *Journal of Power Sources*, vol. 241, pp. 680–689, 2013.
- [16] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, and R. J. Staniewicz, "Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions," *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, pp. 13–21, 2001.
- [17] I. A. J. Gordon, S. Grugeon, H. Takenouti, B. Tribollet, M. Armand, C. Davoisne, A. Débart, and S. Laruelle, "Electrochimica Acta Electrochemical Impedance Spectroscopy response study of a commercial graphite-based negative electrode for Li-ion batteries as function of the cell state of charge and ageing," *Electrochimica Acta*, vol. 223, pp. 63–73, 2017.
- [18] R. Hausbrand, G. Cherkashinin, H. Ehrenberg, M. Gröting, K. Albe, C. Hess, and W. Jaegermann, "Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials : Methodology , insights and novel approaches," *Materials Science & Engineering B*, vol. 192, pp. 3–25, 2015.
- [19] M. Lang, M. S. Dewi Darma, K. Kleiner, L. Riekehr, L. Mereacre, M. Avila Perez, V. Liebau, and H. Ehrenberg, "Post mortem analysis of fatigue mechanisms in Li-Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ - LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ - LiMn₂O₄/graphite lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 326, pp. 397–409, 2016.
- [20] B. Stiaszny, J. C. Ziegler, E. E. Krauß, J. P. Schmidt, and E. Ivers-tiffée, "Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn₂O₄-Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O₂/graphite lithium ion batteries. Part I: Cycle aging," *Journal of Power Sources*, vol. 251, pp. 439–450, 2014.
- [21] J. Vetter, P. Novák, M. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouche, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 147, pp. 269–281, 2005.
- [22] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and J. Garche, "Aging mechanisms of lithium cathode materials," *Journal of Power Sources*, vol. 127, pp. 58–64, 2004.
- [23] J. P. Schmidt, "Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen," Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.

- [24] M. Dubarry, C. Truchot, and B. Y. Liaw, "Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model," *Journal of Power Sources*, vol. 219, pp. 204–216, 2012.
- [25] "DIN ISO 12405-1:2011-08 Elektrische Straßenfahrzeuge - Prüfspezifikation für Lithium-Ionen Antriebsbatteriesystem und Batterieteilsysteme - Teil 1: Hochleistungssysteme."
- [26] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*. New Jersey: Wiley, 2017.
- [27] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Emphasizing solid materials and systems*. New Jersey: Wiley, 1987.
- [28] M. Schönleber, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée, "A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests," *Electrochimica Acta*, vol. 131, pp. 20–27, 2014.
- [29] H. Schichlein, A. C. Muller, M. Voigts, A. Krugel, and E. Ivers-Tiffée, "Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, no. 8, pp. 875–882, 2002.
- [30] E. Ivers-Tiffée and A. Weber, "Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 125, no. 4, pp. 193–201, 2017.
- [31] J. Illig, M. Ender, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Modeling graphite anodes with serial and transmission line models," *Journal of Power Sources*, vol. 282, pp. 335–347, 2015.
- [32] E. Markevich, M. D. Levi, and D. Aurbach, "Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 580, no. 2, pp. 231–237, 2005.
- [33] J. P. Schmidt and E. Ivers-Tiffée, "Pulse-fitting - A novel method for the evaluation of pulse measurements, demonstrated for the low frequency behavior of lithium-ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 315, pp. 316–323, 2016.
- [34] D. Klotz, M. Schönleber, J. P. Schmidt, and E. Ivers-Tiffée, "New approach for the calculation of impedance spectra out of time domain data," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 24, pp. 8763–8769, 2011.
- [35] M. Schönleber, "Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen Batterien," Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [36] V. Pop, "Universal State-of-Charge Indication for Portable Applications," Dissertation, Universiteit Twente, 2007.

- [37] V. Pop, H. J. Bergveld, J. H. G. Op het Veld, P. P. L. Regtien, D. Danilov, and P. H. L. Notten, "Modeling Battery Behavior for Accurate State-of-Charge Indication," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 11, pp. A2013–A2022, 2006.
- [38] A. Seaman, T. S. Dao, and J. McPhee, "A survey of mathematics-based equivalent-circuit and electrochemical battery models for hybrid and electric vehicle simulation," *Journal of Power Sources*, vol. 256, pp. 410–423, 2014.
- [39] W. Waag, C. Fleischer, and D. U. Sauer, "Adaptive on-line prediction of the available power of lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 242, pp. 548–559, 2013.
- [40] X. Hu, S. Li, and H. Peng, "A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 198, pp. 359–367, 2012.
- [41] S. Buller, "Impedance-Based Simulation Models for Energy Storage Devices in Advanced Automotive Power Systems," Dissertation, RWTH Aachen, 2003.
- [42] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, C. Wimmer, T. Soczka-Guth, and D. U. Sauer, "Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 5334–5341, 2011.
- [43] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth, and D. U. Sauer, "Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 5349–5356, 2011.
- [44] W. Waag, C. Fleischer, and D. U. Sauer, "On-line estimation of lithium-ion battery impedance parameters using a novel varied-parameters approach," *Journal of Power Sources*, vol. 237, pp. 260–269, 2013.
- [45] M. Eckert, "Modellbasierte Identifikation fraktionaler Systeme und ihre Anwendung auf die Lithium-Ionen-Zelle," Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [46] T. F. Fuller, M. Doyle, and J. Newman, "Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, no. 1, p. 1, 1994.
- [47] M. Doyle, T. F. Fuller, and J. Newman, "Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, no. 6, pp. 1526–1533, 1993.
- [48] M. Ecker, S. Käbitz, I. Laresgoiti, and D. U. Sauer, "Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery II . Model Validation," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, no. 9, pp. A1849–A1857, 2015.
- [49] Z. Deng, H. Deng, L. Yang, Y. Cai, and X. Zhao, "Implementation of reduced-order physics-based model and multi-parameters identification strategy for lithium-ion battery," *Energy*, vol. 138, pp. 509–519, 2017.

- [50] M. Ecker, T. K. D. Tran, P. Dechent, S. Käbitz, A. Warnecke, and D. U. Sauer, "Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery I. Determination of Parameters," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, no. 9, pp. A1836–A1848, 2015.
- [51] Y. Merla, B. Wu, V. Yufit, R. F. Martinez-Botas, and G. J. Offer, "An easy-to-parameterise physics-informed battery model and its application towards lithium-ion battery cell design, diagnosis, and degradation," *Journal of Power Sources*, vol. 384, pp. 66–79, 2018.
- [52] F. E. Hust, "Physico-Chemically Motivated Parameterization and Modelling of Real-Time Capable Lithium-Ion Battery Models - a Case Study on the Tesla Model S Battery," Dissertation, RWTH Aachen, 2018.
- [53] M. Ecker, J. B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent, and D. U. Sauer, "Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 215, pp. 248–257, 2012.
- [54] S. Käbitz, J. B. Gerschler, M. Ecker, Y. Yurdagel, B. Emmermacher, D. André, T. Mitsch, and D. U. 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," *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 572–583, 2013.
- [55] M. Ecker, N. Nieto, S. Käbitz, J. Schmalstieg, H. Blanke, A. Warnecke, and D. U. Sauer, "Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 248, pp. 839–851, 2014.
- [56] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker, and D. U. Sauer, "A holistic aging model for Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 257, pp. 325–334, 2014.
- [57] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, L. M. Rodriguez-Martinez, and I. Villarreal, "Calendar ageing analysis of a LiFePO₄/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions," *Journal of Power Sources*, vol. 272, pp. 45–57, 2014.
- [58] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, E. Martinez-Laserna, L. M. Rodriguez-Martinez, and I. Villarreal, "Cycle ageing analysis of a LiFePO₄/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions," *Journal of Power Sources*, vol. 275, pp. 573–587, 2015.
- [59] E. Sarasketa-Zabala, E. Martinez-Laserna, M. Bercibar, I. Gandiaga, and I. Villarreal, "Realistic lifetime prediction approach for Li-ion batteries," *Applied Energy*, vol. 162, pp. 839–852, 2016.

- [60] J. Belt, V. Utgikar, and I. Bloom, “Calendar and PHEV cycle life aging of high-energy, lithium-ion cells containing blended spinel and layered-oxide cathodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10 213–10 221, 2011.
- [61] J. Wang, P. Liu, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser, and P. Finamore, “Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 8, pp. 3942–3948, 2011.
- [62] J. Wang, J. Purewal, P. Liu, J. Hicks-Garner, S. Soukiazian, E. Sherman, A. Sorenson, L. Vu, H. Tataria, and M. W. Verbrugge, “Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel-cobalt-manganese oxide + spinel manganese oxide positives: Part 1, aging mechanisms and life estimation,” *Journal of Power Sources*, vol. 269, pp. 937–948, 2014.
- [63] M. Schimpe, M. E. von Kuepach, M. Naumann, H. C. Hesse, K. Smith, and A. Jossen, “Comprehensive Modeling of Temperature-Dependent Degradation Mechanisms in Lithium Iron Phosphate Batteries,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 165, no. 2, pp. 181–193, 2018.
- [64] M. Naumann, M. Schimpe, P. Keil, H. C. Hesse, and A. Jossen, “Analysis and modeling of calendar aging of a commercial LiFePO₄/graphite cell,” *Journal of Energy Storage*, vol. 17, pp. 153–169, 2018.
- [65] C. R. Birkel, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, and D. A. Howey, “Degradation diagnostics for lithium ion cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 341, pp. 373–386, 2017.
- [66] R. Fu, S. Y. Choe, V. Agubra, and J. Fergus, “Development of a physics-based degradation model for lithium ion polymer batteries considering side reactions,” *Journal of Power Sources*, vol. 278, pp. 506–521, 2015.
- [67] S. Schindler and M. A. Danzer, “A novel mechanistic modeling framework for analysis of electrode balancing and degradation modes in commercial lithium-ion cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 343, pp. 226–236, 2017.
- [68] M. Dubarry, M. Bercibar, A. Devie, D. Anseán, N. Omar, and I. Villarreal, “State of health battery estimator enabling degradation diagnosis: Model and algorithm description,” *Journal of Power Sources*, vol. 360, pp. 59–69, 2017.
- [69] T. P. Heins, N. Schlüter, and U. Schröder, “Electrode-Resolved Monitoring of the Ageing of Large-Scale Lithium-Ion Cells by using Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *ChemElectroChem*, vol. 4, no. 11, pp. 2921–2927, 2017.
- [70] M. Wünsch, R. Füllner, and D. U. Sauer, “Metrological examination of an impedance model for a porous electrode in cyclic aging using a 3-electrode lithium-ion cell with NMC111 | Graphite,” *Journal of Energy Storage*, vol. 20, pp. 196–203, 2018.

- [71] T. R. Ashwin, Y. M. Chung, and J. Wang, "Capacity fade modelling of lithium-ion battery under cyclic loading conditions," *Journal of Power Sources*, vol. 328, pp. 586–598, 2016.
- [72] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, and C. Delacourt, "Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, no. 3, p. A145, 2009.
- [73] H. J. Ploehn, P. Ramadass, and R. E. White, "Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 3, p. A456, 2004.
- [74] R. D. Deshpande and D. M. Bernardi, "Modeling Solid-Electrolyte Interphase (SEI) Fracture: Coupled Mechanical/Chemical Degradation of the Lithium Ion Battery," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 2, pp. A461–A474, 2017.
- [75] C. von Lüders, J. Keil, M. Webersberger, and A. Jossen, "Modeling of lithium plating and lithium stripping in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 414, no. December 2018, pp. 41–47, 2019.
- [76] M. Heinrich, N. Wolff, N. Harting, V. Laue, F. Röder, S. Seitz, and U. Krewer, "Physico-Chemical Modeling of a Lithium-Ion Battery: An Ageing Study with Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Batteries & Supercaps*, vol. 2, pp. 1–12, 2019.
- [77] M. Rapierski, "Alterung von Lithium-Ionen-Batterien bei zyklischer Belastung in definierten Potentialbereichen," Masterarbeit, Karlsruhe Institute of Technology, 2017.
- [78] B. Freudenmann, "Zeitbereichsmodellierung von Lithium-Ionen Batterien auf Elektrodenebene," Masterarbeit, Karlsruhe Institute of Technology, 2015.
- [79] M. Ender, J. Illig, and E. Ivers-Tiffée, "Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries II." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 2, pp. A71–A79, 2017.
- [80] J. Costard, M. Ender, M. Weiss, and E. Ivers-Tiffée, "Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries II." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 2, pp. A80–A87, 2017.
- [81] J. Bucher, "Aufbau eines automatisierten Mehrkanalmessplatzes zur seriellen Impedanzmessung von Lithium-Ionen Zellen," Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [82] M. Weiss, "Impedanzgestützte Lebensdaueranalyse von Lithium-Ionen Batterien," Dissertation (genehmigt), Karlsruher Institut für Technologie, 2019.
- [83] S. Gantenbein, M. Weiss, and E. Ivers-Tiffée, "Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries : Part I," *Journal of Power Sources*, vol. 379, pp. 317–327, 2018.

- [84] J. Illig, M. Ender, T. Chrobak, J. P. Schmidt, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée, "Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO₄-Cathodes by Impedance Modeling," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, no. 7, pp. A952–A960, 2012.
- [85] M. Schönleber, C. Uhlmann, P. Braun, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "A Consistent Derivation of the Impedance of a Lithium-Ion Battery Electrode and its Dependency on the State-of-Charge," *Electrochimica Acta*, vol. 243, pp. 250–259, 2017.
- [86] M. Lewerenz, J. Münnix, J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Knips, and D. U. Sauer, "Systematic aging of commercial LiFePO₄/Graphite cylindrical cells including a theory explaining rise of capacity during aging," *Journal of Power Sources*, vol. 345, pp. 254–263, 2017.
- [87] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries - A Post-Mortem study," *Journal of Power Sources*, vol. 262, pp. 129–135, 2014.
- [88] T. C. Bach, S. F. Schuster, E. Fleder, J. Müller, M. J. Brand, H. Lorrmann, A. Jossen, and G. Sextl, "Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression," *Journal of Energy Storage*, vol. 5, pp. 212–223, 2016.
- [89] M. Petzl, M. Kasper, and M. A. Danzer, "Lithium plating in a commercial lithium-ion battery - A low-temperature aging study," *Journal of Power Sources*, vol. 275, pp. 799–807, 2015.
- [90] D. Wyschka, "Untersuchung der Einflüsse verschiedener Ladeverfahren auf die Zellimpedanz einer kommerziellen Li-Ionen Batterie," Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [91] T. Hang, D. Mukoyama, H. Nara, N. Takami, T. Momma, and T. Osaka, "Electrochemical impedance spectroscopy analysis for lithium-ion battery using Li₄Ti₅O₁₂ anode," *Journal of Power Sources*, vol. 222, pp. 442–447, 2013.
- [92] S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kojima, H. Oka, H. Kondo, K. Horibuchi, and Y. Ukyo, "Effect of Mg-doping on the degradation of LiNiO₂-based cathode materials by combined spectroscopic methods," *Journal of Power Sources*, vol. 205, pp. 449–455, 2012.
- [93] H. Schranzhofer, J. Bugajski, H. J. Santner, C. Korepp, K. C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, and W. Sitte, "Electrochemical impedance spectroscopy study of the SEI formation on graphite and metal electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 153, no. 2, pp. 391–395, 2006.
- [94] J. P. Schmidt, S. Arnold, A. Loges, D. Werner, T. Wetzels, and E. Ivers-Tiffée, "Measurement of the internal cell temperature via impedance: Evaluation and application of a new method," *Journal of Power Sources*, vol. 243, pp. 110–117, 2013.
- [95] W. D. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. Wiley, 2001.

- [96] J. Y. Song, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, "Conductivity Study of Porous Plasticized Polymer Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride) A Comparison with Polypropylene Separators," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, no. 9, pp. 3219–3225, 2000.
- [97] R. Lerch, *Elektrische Messtechnik*. Berlin Heidelberg: Springer, 2007.
- [98] V. Zinth, C. V. Lüders, J. Wilhelm, S. V. Erhard, M. Hofmann, S. Seidlmayer, J. Rebelo-Kornmeier, W. Gan, A. Jossen, and R. Gilles, "Inhomogeneity and relaxation phenomena in the graphite anode of a lithium-ion battery probed by in situ neutron diffraction," *Journal of Power Sources*, vol. 361, pp. 54–60, 2017.
- [99] P. Maire, A. Evans, H. Kaiser, W. Scheifele, and P. Novák, "Colorimetric Determination of Lithium Content in Electrodes of Lithium-Ion Batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155, no. 11, pp. A862–A865, 2008.
- [100] F. M. Kindermann, P. J. Osswald, S. Klink, G. Ehlert, J. Schuster, A. Noel, S. V. Erhard, W. Schuhmann, and A. Jossen, "Measurements of lithium-ion concentration equilibration processes inside graphite electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 342, pp. 638–643, 2017.
- [101] M. Kerlau, M. Marcinek, V. Srinivasan, and R. M. Kostecki, "Reprint of "Studies of local degradation phenomena in composite cathodes for lithium-ion batteries"," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 1385–1392, 2007.
- [102] C. Tian, Y. Xu, D. Nordlund, F. Lin, J. Liu, Z. Sun, Y. Liu, and M. Doeff, "Charge Heterogeneity and Surface Chemistry in Polycrystalline Cathode Materials," *Joule*, vol. 2, no. 3, pp. 464–477, 2018.
- [103] C. Heubner, T. Liebmann, M. Schneider, and A. Michaelis, "Recent insights into the electrochemical behavior of blended lithium insertion cathodes : A review," *Electrochimica Acta*, vol. 269, pp. 745–760, 2018.
- [104] T. Waldmann, G. Bisle, B.-I. Hogg, S. Stumpp, M. A. Danzer, M. Kasper, P. Axmann, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Influence of Cell Design on Temperatures and Temperature Gradients in Lithium-Ion Cells: An In Operando Study," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 6, pp. 921–927, 2015.
- [105] A. Bard and L. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*. Wiley, 2001.
- [106] P. Atkins and J. de Paula, *Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley, 2006.

Werkstoffwissenschaft @ Elektrotechnik /

Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik

- Band 1** Helge Schichlein
Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2003
ISBN 3-86130-229-2
- Band 2** Dirk Herbstritt
Entwicklung und Optimierung einer leistungsfähigen Kathodenstruktur für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2003
ISBN 3-86130-230-6
- Band 3** Frédéric Zimmermann
Steuerbare Mikrowellendielektrika aus ferroelektrischen Dickschichten. 2003
ISBN 3-86130-231-4
- Band 4** Barbara Hippauf
Kinetik von selbsttragenden, offenporösen Sauerstoffsensoren auf der Basis von $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$. 2005
ISBN 3-86130-232-2
- Band 5** Daniel Fouquet
Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2005
ISBN 3-86130-233-0
- Band 6** Volker Fischer
Nanoskalige Nioboxidschichten für den Einsatz in hochkapazitiven Niob-Elektrolytkondensatoren. 2005
ISBN 3-86130-234-9
- Band 7** Thomas Schneider
Strontiumtitanferrit-Abgassensoren. Stabilitätsgrenzen / Betriebsfelder. 2005
ISBN 3-86130-235-7
- Band 8** Markus J. Heneka
Alterung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle unter thermischen und elektrischen Lastwechseln. 2006
ISBN 3-86130-236-5

- Band 9** Thilo Hilpert
**Elektrische Charakterisierung von Wärmedämmschichten
mittels Impedanzspektroskopie.** 2007
ISBN 3-86130-237-3
- Band 10** Michael Becker
**Parameterstudie zur Langzeitbeständigkeit von
Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC).** 2007
ISBN 3-86130-239-X
- Band 11** Jin Xu
**Nonlinear Dielectric Thin Films for Tunable Microwave
Applications.** 2007
ISBN 3-86130-238-1
- Band 12** Patrick König
**Modellgestützte Analyse und Simulation von stationären
Brennstoffzellensystemen.** 2007
ISBN 3-86130-241-1
- Band 13** Steffen Eccarius
**Approaches to Passive Operation of a Direct
Methanol Fuel Cell.** 2007
ISBN 3-86130-242-X

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik,
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 1868-1603)**

bei KIT Scientific Publishing

- Band 14** Stefan F. Wagner
Untersuchungen zur Kinetik des Sauerstoffaustauschs
an modifizierten Perowskitgrenzflächen. 2009
ISBN 978-3-86644-362-4
- Band 15** Christoph Peters
Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode
Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). 2009
ISBN 978-3-86644-336-5
- Band 16** Bernd Rüger
Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die
Festelektrolytbrennstoffzelle. 2009
ISBN 978-3-86644-409-6
- Band 17** Henrik Timmermann
Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlen-
wasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC. 2010
ISBN 978-3-86644-478-2
- Band 18** André Leonide
SOFC Modelling and Parameter Identification by Means
of Impedance Spectroscopy. 2010
ISBN 978-3-86644-538-3
- Band 19** Cornelia Endler-Schuck
Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für
Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs). 2011
ISBN 978-3-86644-652-6
- Band 20** Annika Utz
The Electrochemical Oxidation of H₂ and CO at Patterned
Ni Anodes of SOFCs. 2011
ISBN 978-3-86644-686-1

- Band 21** Jan Hayd
Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen. 2012
ISBN 978-3-86644-838-4
- Band 22** Michael Kornely
Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC-Stacks. 2012
ISBN 978-3-86644-833-9
- Band 23** Dino Klotz
Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques. 2012
ISBN 978-3-86644-903-9
- Band 24** Alexander Kromp
Model-based Interpretation of the Performance and Degradation of Reformate Fueled Solid Oxide Fuel Cells. 2013
ISBN 978-3-7315-0006-3
- Band 25** Jan Philipp Schmidt
Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen. 2013
ISBN 978-3-7315-0115-2
- Band 26** Moses Ender
Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen. 2014
ISBN 978-3-7315-0205-0
- Band 27** Jörg Illig
Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells. 2014
ISBN 978-3-7315-0246-3

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –
Werkstoffe der Elektrotechnik
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 2365-8029)**

bei KIT Scientific Publishing

- Band 28** Christian Niedrig
**Electrochemical Performance and Stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$
for Oxygen Transport Membranes.** 2015
ISBN 978-3-7315-0437-5
- Band 29** Daniel Manka
Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie. 2016
ISBN 978-3-7315-0547-1
- Band 30** Jochen Joos
**Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation
of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes.** 2017
ISBN 978-3-7315-0625-6
- Band 31** Christian Uhlmann
**Charakterisierung und Modellierung der wässrigen
Lithium-Luft Batterie.** 2017
ISBN 978-3-7315-0671-3
- Band 32** Michael Schönleber
**Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens
von Lithium-Ionen Batterien.** 2017
ISBN 978-3-7315-0685-0
- Band 33** Janina Costard
**Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern
auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für
Lithium-Ionen Batterien.** 2018
ISBN 978-3-7315-0821-2
- Band 34** Lana-Simone Unger
**Phasenstabilisierung und Oberflächenaktivierung von
Sauerstoffseparationsmembranen aus dotiertem
 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$** 2019
ISBN 978-3-7315-0847-2

- Band 35** Julian Tibor Szász
Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC). 2019
ISBN 978-3-7315-0861-8
- Band 36** Helge Ingolf Geisler
Finite Element Method (FEM) Model and Performance Analysis of Solid Oxide Fuel Cells. 2019
ISBN 978-3-7315-0895-3
- Band 37** Philipp Braun
Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperbatterien. 2019
ISBN 978-3-7315-0929-5
- Band 38** Sebastian Dierickx
Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation von mehrschichtigen Brenngaselektroden in Festoxid-Brennstoffzellen. 2019
ISBN 978-3-7315-0960-8
- Band 39** Sophia Gantenbein
Impedanzbasierte Modellierung von Lithium-Ionen Zellen und deren Degradationsverhalten. 2019
ISBN 978-3-7315-0987-5

IAM-WET

SCHRIFTEN DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN –
WERKSTOFFE DER ELEKTROTECHNIK
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT) | BAND 39

Lithium-Ionen Batterien werden heutzutage aufgrund ihrer hohen Energie- und Leistungsdichte in zahlreichen Anwendungen wie Laptop, Akkuschauber oder Elektrofahrzeug eingesetzt. Modelle, die das elektrische Batterieverhalten beschreiben können, sind sowohl für die Produktentwicklung als auch für die zuverlässige Steuerung des Batteriebetriebs durch ein Batteriemanagementsystem unabdingbar.

In dieser Arbeit wird ein Modell vorgestellt, das in der Lage ist, das elektrische Verhalten einer Lithium-Ionen Zelle während ihrer gesamten Lebensdauer zu präzisieren. Das nach außen sichtbare Verhalten wird von den in der Zelle ablaufenden elektrochemischen Prozessen bestimmt, die wiederum von den Betriebsbedingungen sowie dem State-of-Health der Zelle abhängen. Das Modell beruht auf der impedanzbasierten Trennung der individuellen Prozesse und den physikalischen Abhängigkeiten der Prozessparameter. Trotz der physikalischen Interpretierbarkeit ist die mathematische Komplexität des Modells gering und ermöglicht so eine schnelle Berechnung.

ISSN 2365-8029
ISBN 978-3-7315-0987-5

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0987-5



9 783731 509875 >