

Impedanzbasierte Spannungsprädiktion von Lithium-Ionen-Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene
Dissertation
von

Benjamin Hauck M.Sc.
geb. in Backnang

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Januar 2024
Referentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Jan Philipp Schmidt

Danksagung

Die vorliegende Dissertationsschrift entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien - Elektrochemische Technologien (IAM-ET) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, welche mich bei der Erstellung dieser Arbeit in vielfältiger Weise unterstützt haben.

Mein erster und ganz besonderer Dank gilt hierbei Frau Professor Ellen Ivers-Tiffée, die mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Dissertation am IAM-ET anzufertigen. Die regelmäßigen konstruktiven Diskussionen sowie die hervorragende Laborausstattung am Institut haben es mir ermöglicht, meine Arbeit zielgerichtet voranzutreiben. Von Anfang an wurde ich durch sie gefordert und gefördert und konnte meine Kompetenzen sowohl interkulturell als auch interdisziplinär weiterentwickeln. So konnte ich mir nicht nur ein fundiertes Fachwissen aneignen, sondern mich auch persönlich weiterentwickeln.

Herrn Professor Jan Philipp Schmidt, Leiter des Lehrstuhls für Systemtechnik elektrischer Energiespeicher an der Universität Bayreuth, möchte ich für sein Interesse und die Übernahme des Koreferates herzlich danken. Seine fundierte Expertise auf dem Gebiet der Modellierung elektrochemischer Systeme sowie seine kritischen Fragen waren für den letzten Feinschliff der vorliegenden Arbeit sehr hilfreich.

Ein besonderer Dank gilt auch meinem Gruppenleiter Dr. André Weber, welcher mich mit seiner ruhigen und zuvorkommenden Art nicht nur fachlich unterstützt hat, sondern mir durchweg auch in allen organisatorischen Fragen stets zur Seite stand.

Die Finanzierung meiner Stelle als wissenschaftlicher Mitarbeiter erfolgte maßgeblich durch die beiden öffentlich geförderten Projekte MiKal (Förderkennzeichen: 03XP0240E) und InCa² (Förderkennzeichen: 03XP0472C), wofür ich sehr dankbar bin.

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Dr. Michael Weiss, Dr. Michael Dippon sowie Dr. Philipp Braun. Ohne ihre ersten Ideen zu möglichen Dissertationsthemen wäre die vorliegende Dissertationsschrift gar nicht erst zustande gekommen. Besonders danken möchte ich dabei Dr. Michael Dippon, der mir bereits während meiner Zeit als Hilfswissenschaftler sowie später während meiner Masterarbeit am IAM-ET als Betreuer zur Seite stand. Über ihn lernte ich wichtige

Grundlagen zum sorgfältigen wissenschaftlichen Arbeiten. Auch Dr. Michael Weiss gilt ein besonderer Dank, da er mich während der gesamten Dauer der Promotion als Mentor unterstützt und auch bei den Treffen mit Frau Professor Ivers-Tiffée immer sehr hilfreiche Tipps eingebracht hat. Danken möchte ich zudem Dr. Sebastian Dierickx, welcher mir im Rahmen des InCa² Projekts als sehr zuverlässiger Ansprechpartner zur Seite stand. Ein weiterer Dank gilt Dr. Adrian Schmidt, der nicht nur ein wertvoller Diskussionspartner war, sondern auch das beispiellose Lektorat der vorliegenden Dissertationsschrift übernahm. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Tobias Goosmann und Dr. Marcel Heinzmann für die zahlreichen fachlichen und fachfremden Diskussionen während der Mittagspausen sowie die Ausflüge mit japanischen Kollegen in den Schwarzwald. Abschließend danke ich auch Felix Kullmann für die regelmäßigen Ausfahrten mit dem Mountainbike in den Mittagspausen und an den Wochenenden.

Bedanken möchte ich mich auch bei Annette Schucker, Sarah van den Hazel-Zemann und Katharina Rödiger, welche mich in allen chemischen Fragen unterstützt haben. Ein besonderer Dank gilt auch Stefan Ziegler und Simon Rothardt von der mechanischen Werkstatt. Ohne sie wäre der Bau von Experimentalzellgehäusen sowie der Ausbau der Messstände nicht möglich gewesen. Ein weiterer Dank geht an Torsten Johannsen, der immer eine Lösung für meine IT-Probleme gefunden hat. Bedanken möchte ich mich auch bei Andrea Schäfer, Marika Schäfer und Elke Sénégas-Rouvière, die mich von Seiten des Sekretariats tatkräftig unterstützt haben. Außerdem möchte ich mich bei allen Studierenden bedanken, welche mir im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten und/oder Hiwitätigkeiten hilfreich zur Seite standen.

Ein großer Dank gebührt auch meiner Familie, insbesondere meinen Eltern Annette und Claus-Dieter Hauck, die mich während meines Bildungswegs stets fachlich und finanziell unterstützt haben. Darüber hinaus danke ich meinen Freunden, welche mir während der Arbeit den nötigen Ausgleich verschafft und mir gezeigt haben, dass es auch ein Leben außerhalb der Wissenschaft gibt. Schließlich danke ich von ganzem Herzen meiner Frau Katrin Köper. Sie hat mich während meiner Dissertation stets unterstützt und mir vor allem die letzten, sehr anstrengenden Monate meiner Arbeit im Homeoffice erheblich erleichtert.

Karlsruhe, im Februar 2024

Benjamin Hauck

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	7
2.1 Die Lithium-Ionen-Batterie	8
2.1.1 Funktionsprinzip	8
2.1.2 Aufbau und Komponenten	10
2.1.3 Grundlegende Begrifflichkeiten	17
2.1.4 Entladekennlinien und Verlustprozesse	20
2.1.5 Orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration	22
2.1.6 Energie- und Leistungsdichte	25
2.2 Charakterisierungs- und Analysemethoden	26
2.2.1 Kennlinienanalyse	27
2.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	28
2.2.3 Zeitbereichsverfahren	42
2.2.4 Mikrostrukturanalyse	43
2.2.5 Ableitung von Anforderungen an Messverfahren	46
2.3 Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien	49
2.3.1 Verhaltensmodelle	49
2.3.2 Physikalische Modelle	50
2.3.3 Physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle	51
2.3.4 Ableitung von Modellanforderungen	53
3 Experimentelles und Messergebnisse	55
3.1 Untersuchte Zelle	55
3.2 Experimentalzellen	56
3.2.1 Zellöffnung und Elektrodenpräparation	57
3.2.2 Zellgehäuse	58
3.2.3 Zellkonfigurationen	60
3.3 Messstände	62
3.3.1 BaSyTec-Messstand	62

3.3.2	Solartron-Messstand	64
3.4	Impedanzmessung in symmetrischen Experimentalzellen	66
3.5	Messergebnisse	71
3.5.1	Variationsstudien zur Untersuchung der Vergleichbarkeit von Experimentalzelle und kommerzieller Pouchzelle	71
3.5.2	Kennlinien	80
3.5.3	Impedanzanalyse	84
4	Modellentwicklung	91
4.1	Allgemeiner Modellierungsansatz	92
4.2	Homogenisiertes Modell	95
4.2.1	Modellierung der Elektrodenimpedanz	96
4.2.2	Modellierung der Separatorimpedanz	101
4.2.3	Modellierung der Partikelgrößenverteilung	103
4.3	Erweitertes Modell	104
4.3.1	Berücksichtigung eines orts- und zeitabhängigen Ladezustands	105
4.3.2	Berücksichtigung einer orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration	108
4.3.3	Erweiterte Impedanzberechnung	111
5	Modellparametrierung	115
5.1	Allgemeine Zellparameter	115
5.2	Mikrostruktur	115
5.2.1	Kathodenmikrostruktur	115
5.2.2	Anodenmikrostruktur	118
5.2.3	Separatormikrostruktur	119
5.3	Elektrochemie	120
5.3.1	Leerlaufkennlinie und Leerlaufpotentiale	121
5.3.2	Elektronische Leitfähigkeiten	122
5.3.3	Grenzflächenprozesse	122
5.3.4	Elektrolytparameter	133
5.3.5	Festkörperdiffusion	134
5.4	Zusammenfassung der Modellparameter	138
6	Modellvalidierung	139
6.1	Validierung im Frequenzbereich	139
6.2	Validierung im Zeitbereich	143
6.2.1	Entladekennlinien	143
6.2.2	Diskussion der Modellerweiterung	150
6.3	Energie- und Leistungsdichte	156

6.4 Fazit	159
7 Modellanwendung	161
7.1 Einfluss grundlegender Zellparameter auf das Entladeverhalten	161
7.1.1 Variation der Elektrodenschichtdicke	161
7.1.2 Variation der Aktivmaterialanteile	165
7.1.3 Variation des kathodenseitigen Leitrußanteils	169
7.1.4 Variation der anfänglichen Leitsalzkonzentration	171
7.2 Entwicklung anwendungsspezifischer Zelldesigns	173
8 Zusammenfassung und Ausblick	179
A Anhang	185
A.1 Ergänzungen zum Kapitel Experimentelles und Messergebnisse	185
A.1.1 Spezifikationen des BaSyTec CTS LAB-XL mit CMU-Einheit	185
A.1.2 Spezifikationen des Solartron Analytical CellTest System 1470E/1455	186
A.1.3 Einschub- und Schlittensystem	187
A.1.4 Leerlaufspannung und Leerlaufpotentiale	189
A.1.5 Kennlinienanalyse mit Hilfe der DVA	190
A.2 Ergänzungen zum Kapitel Modellentwicklung	192
A.2.1 Berechnung der Widerstände für die Stromverteilung	192
A.2.2 Diskussion der modellierten Elektrolytkonzentration	193
A.3 Ergänzungen zum Kapitel Modellparametrierung	196
A.3.1 Ergänzung zu den allgemeinen Zellparametern	196
A.3.2 Ergebnisse aus den CNLS-Fits	197
A.3.3 Berechnung der Peakfrequenz des Ladungstransferprozesses	200
A.4 Ergänzungen zum Kapitel Modellanwendung	202
A.4.1 Entwicklung anwendungsspezifischer Zelldesigns	202
A.5 Betreute Studentische Arbeiten	203
A.6 Veröffentlichungen	203
A.7 Tagungsbeiträge	203
A.8 Zelldatenbank	205
A.9 Abkürzungsverzeichnis	208
A.10 Symbolverzeichnis	210
Literaturverzeichnis	215

1 Einleitung

Batterien sind die am weitesten verbreitete Form zur Speicherung elektrischer Energie und zeichnen sich durch eine hohe Variabilität in Größe und Anwendungszweck aus. So erstrecken sich die Abmessungen einer Batterie heutzutage je nach Anwendung von wenigen Millimetern in kabellosen Kopfhörern bis hin zu einigen Dezimetern in stationären Energiespeichern. Die erste Batterie wurde im Jahr 1800 von Alessandro Volta entwickelt. Sie bestand aus gestapelten Zink- und Kupferblechen, welche durch in Salzlösung getränktes Papier voneinander separiert wurden. Dieser Aufbau wird als Voltasche Säule bezeichnet. 1836 wurde die Voltasche Säule zum Daniell-Element mit zwei unterschiedlichen Elektrolyten und 1866 schließlich zum Leclanché-Element bestehend aus einer Zinkanode und einer Graphitkathode weiterentwickelt [Whi12]. Das Leclanché-Element wurde über die Jahre fortentwickelt und stellt die Grundlage für die heute bekannten Alkali-Mangan-Zellen basierend auf einem alkalinen Elektrolyten, einer Zinkanode und einer Mangan-Oxid-Kathode dar [Scr11].

Bei den bisher vorgestellten Zelltypen handelt es sich um nicht wiederaufladbare Batterien. Die erste wiederaufladbare Batterie war die Blei-Batterie, welche im Jahr 1859 von Gaston Plante erfunden wurde. Die Blei-Batterie wird heute als Starterbatterie in Kraftfahrzeugen und in stationären Energiespeichern eingesetzt. Blei-Batterien weisen mit 30 Wh/kg bis 50 Wh/kg eine geringe Energiedichte auf, was auf die hohe Masse des Bleis zurückzuführen ist [Scr11, Kor13]. Im Jahr 1901 wurde von Waldemar Jungner die wiederaufladbare Nickel-Cadmium-Batterie erfunden. Diese besitzt verglichen zur Blei-Batterie eine höhere Energiedichte von 40 Wh/kg bis 70 Wh/kg [Scr11]. Aufgrund der Giftigkeit des Cadmiums wurde Mitte der 1980er Jahre die Nickel-Metallhydrid-Batterie entwickelt, wobei das Cadmium durch ein Metallhydrid ersetzt wurde. Nickel-Metallhydrid-Batterien werden heute in der Unterhaltungselektronik sowie in hybrid-elektrischen Fahrzeugen eingesetzt [You16]. Im Vergleich zur Nickel-Cadmium-Batterie erreicht die Nickel-Metallhydrid-Batterie eine höhere Energiedichte von 50 Wh/kg bis 90 Wh/kg [Scr11].

Die erste Lithium-Ionen-Batterie wurde 1976 von Stanley Whittingham erfunden. Diese bestand aus einer LiTiS_2 -Kathode und einer Anode aus metallischem Lithium. Allerdings führte die Ausbildung nadelförmiger Lithiumablagerungen während der Zyklisierung, auch bekannt als Lithium-Plating, zu internen Kurzschlüssen, weswegen weitere Entwicklungen vorerst eingestellt wurden [Goo18]. Im Jahr 1980 ersetzte John B. Goodenough die LiTiS_2 -Kathode durch

das einfacher handhabbare Lithium-Kobalt-Oxid LiCoO_2 [Whi12, Goo18, Red20]. Die erste voll funktionsfähige Lithium-Ionen-Batterie wurde 1985 durch Akira Yoshino entwickelt, indem er die metallische Lithiumelektrode durch Graphit als Anodenmaterial ersetzte. Damit wurde erstmalig eine stabile Zyklisierung über einen längeren Zeitraum ermöglicht. Nach weiteren Entwicklungen wurde die Lithium-Ionen-Batterie 1991 durch Sony kommerzialisiert, wobei mit der Lithium-Ionen-Batterie die doppelte gravimetrische sowie volumetrische Energie- und Leistungsdichte verglichen zur Nickel-Metallhydrid-Batterie erreicht wurde [Yos12]. Im Jahr 2019 wurden Stanley Whittingham, John B. Goodenough und Akira Yoshino für ihre Forschungstätigkeiten mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Sie gelten als die Erfinder der heutigen Lithium-Ionen-Batterie.

Motivation

Seit der Kommerzialisierung durch Sony im Jahr 1991 sind Lithium-Ionen-Batterien aus der heutigen Welt nicht mehr wegzudenken. Die Anwendung reicht von der Unterhaltungselektronik (Laptops, Smartphones, Tablets, Wearables, ...) über Elektrowerkzeuge (Akkuschrauber, Akkubohrhämmer, ...) und Elektromobilität (Elektrofahrzeuge, Elektromotorroller, Elektrofahrräder, ...) bis hin zu stationären Energiespeichern zur Pufferung der fluktuierenden Energieerzeugung aus erneuerbaren Energien [Dio15]. Darüber hinaus findet die Lithium-Ionen-Batterie Anwendung in der Luft- und Raumfahrttechnik, der Schifffahrt sowie der Medizintechnik [Bol22, Gal21, Nag05]. Lithium-Ionen-Batterien zeichnen sich durch eine hohe Energie- und Leistungsdichte sowie eine lange Lebensdauer aus [Wu20, Xia22]. Abbildung 1.1 zeigt den weltweiten Bedarf an Lithium-Ionen-Batterien für die Jahre 2018, 2020 und 2022 in den Sektoren Unterhaltungselektronik, stationäre Energiespeicher und Mobilität. Vor allem aufgrund der steigenden Anzahl an elektrischen Fahrzeugen [Wu22] sowie des steigenden Bedarfs an stationären Energiespeichern ist die Nachfrage nach Lithium-Ionen-Batterien über die letzten Jahre deutlich angestiegen und hat sich von 2020 auf 2022 nahezu verdreifacht. Darüber hinaus zeigt Abbildung 1.1 eine Abschätzung des weltweiten Bedarfs an Lithium-Ionen-Batterien für die Jahre 2025 und 2030 nach den Batterie-Berichten des Beratungsunternehmens McKinsey [Mar19, Bre22, Fle23]. Es wird deutlich, dass durch die Elektromobilität und die stationären Energiespeicher weiter mit einer stark steigenden Nachfrage nach Lithium-Ionen-Batterien zu rechnen ist.

Neben der steigenden Nachfrage ergeben sich auch steigende Anforderungen hinsichtlich der Energie- und Leistungsdichte, der Sicherheit, der Kosten, der Lebensdauer sowie der Schnellladefähigkeit zukünftiger Lithium-Ionen-Batterien. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, werden neben der experimentellen Batterieforschung Simulationsmodelle zur modellbasierten

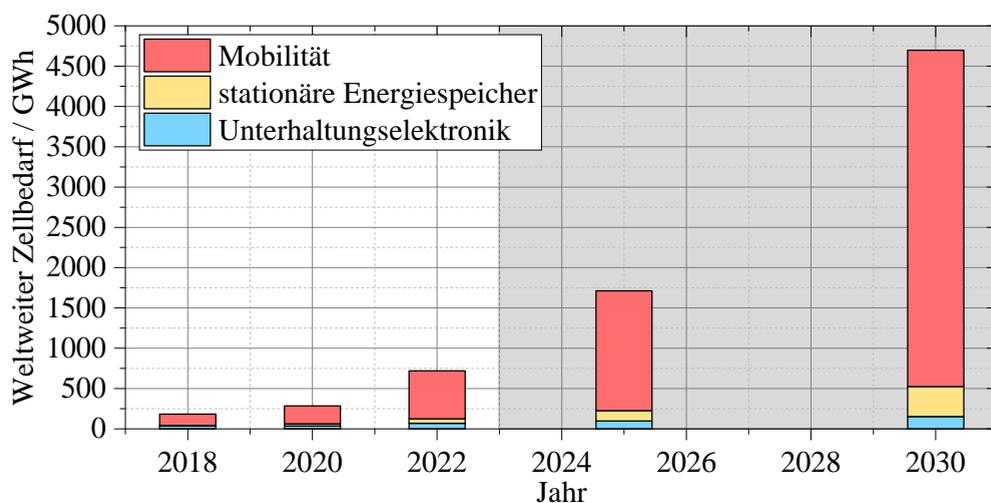


Abbildung 1.1: Weltweiter Bedarf an Lithium-Ionen-Batterien in Abhängigkeit von den Sektoren Mobilität, stationäre Energiespeicher und Unterhaltungselektronik für die Jahre 2018, 2020 und 2022. Darüber hinaus ist eine Vorhersage des weltweiten Bedarfs an Lithium-Ionen-Batterien für 2025 und 2030 gegeben. Die Daten sind den Batterie-Berichten des Beratungsunternehmens McKinsey entnommen [Mar19, Bre22, Fle23].

Untersuchung von Lithium-Ionen-Batterien und deren Komponenten zunehmend wichtiger. Simulationsmodelle ermöglichen eine schnelle Variation der Zellparameter, womit gezielt der Einfluss individueller Parameter auf das Zellverhalten untersucht werden kann. Zudem können mit Simulationsmodellen anwendungsspezifische Zelldesigns entwickelt sowie Kosten und Zeit verglichen zu umfangreichen experimentellen Untersuchungen eingespart werden [Doy95, De13]. Auch während der Entwicklungsphase batterieelektrischer Anwendungen werden Simulationsmodelle verwendet, um die Anzahl kosten- und zeitintensiver Hardwareprototypen zu verringern [Ram12]. Eine Herausforderung und bisher ungelöste Aufgabe bei der Simulation von Lithium-Ionen-Batterien ist die akurate Beschreibung des nichtlinearen Zellverhaltens bei gleichzeitig geringer Rechenzeit. Für die modellbasierte Entwicklung zukünftiger Lithium-Ionen-Batterien sind daher schnelle, effiziente und zielgerichtete Simulationsmodelle unabdingbar, welche das Zellverhalten bis hin zu großen Stromraten mit hoher Genauigkeit vorhersagen können.

Ausgangspunkt und Zielsetzung

Bei der Simulation von Lithium-Ionen-Batterien unterscheidet man Verhaltensmodelle und physikalische Modelle. Verhaltensmodelle betrachten ausschließlich das Zellverhalten, ohne dabei die zugrundeliegenden physikalischen Verlustprozesse zu berücksichtigen. Die Vorteile von Verhaltensmodellen sind deren schnelle Berechnungszeit und einfache Parametrierung [Lia04,

Kar20, He11, Waa13b, Waa13a, Hu12, Str17]. Physikalische Modelle hingegen beschreiben detailliert die physikalischen Verlustprozesse in einer Zelle [New75, Doy93, Doy96]. Sie weisen jedoch eine lange Rechenzeit und eine komplexe Parametrierung auf. Einen Kompromiss zwischen den Eigenschaften von Verhaltensmodellen und physikalischen Modellen stellen sogenannte physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle dar. Sie beschreiben die grundlegenden Verlustprozesse einer Lithium-Ionen-Batterie und zeichnen sich durch kurze Rechenzeiten sowie eine überschaubare Anzahl an physikalisch interpretierbaren Modellparametern aus.

Physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle zur Modellierung der Zellimpedanz sind in der Literatur weit verbreitet [Sch11, Ill12, Kan14]. Darüber hinaus haben sich zahlreiche Dissertationen am Institut für Angewandte Materialien - Elektrochemische Technologien (IAM-ET) bereits mit physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodellen für Lithium-Ionen-Batterien beschäftigt, welche den Ausgangspunkt der vorliegenden Dissertationsschrift darstellen [Sch13a, End14a, Ill14, Sch17b, Cos18, Bra19, Gan19, Wei20]. Im Rahmen dieser Arbeit soll die physikalisch motivierte Zellimpedanz zur Prädiktion der Zellspannung verwendet werden, wobei die Zellimpedanz zunächst in eine zeitabhängige Überspannung transformiert werden muss. Die Zellspannung berechnet sich durch die Subtraktion der Zellüberspannung von der Leerlaufspannung. Bisherige Ansätze zur Berechnung der Zellspannung zeigen eine hohe Modellgenauigkeit für geringe Stromraten, bei erhöhten Stromraten zeigen sich jedoch deutliche Abweichungen zwischen der gemessenen und der simulierten Zellspannung [Bra19, Gan19]. Diese Abweichungen sind sowohl auf nichtlineare Verlustprozesse, unter anderem basierend auf einem inhomogenen Ladezustand entlang der Schichtdicke der Elektrode, als auch auf die Verarmung der Elektrolytkonzentration bei hohen Stromraten zurückzuführen [Ful94, Dan16].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Modellgenauigkeit physikalisch motivierter Ersatzschaltbildmodelle durch die Berücksichtigung nichtlinearer Verlustprozesse zu erhöhen. Dazu soll eine Modellstruktur entwickelt werden, welche i) einen tieferen Einblick in die elektrochemischen Vorgänge innerhalb der Zelle erlaubt, ii) eine geringe Modellkomplexität aufweist und iii) sich durch kurze Rechenzeiten auszeichnet. Basierend auf diesen Zielen sollen in der vorliegenden Arbeit zwei aufeinander aufbauende physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle entwickelt werden, welche die Zellspannung einer Lithium-Ionen-Batterie basierend auf einer physikalisch motivierten Zellimpedanz präzisieren und nachfolgend als Homogenisiertes Modell und Erweitertes Modell bezeichnet werden.

1) Homogenisiertes Modell: Das Homogenisierte Modell soll geometrische Größen wie die Zellfläche und die Schichtdicken der Elektroden sowie des Separators korrekt beschreiben. Darüber hinaus sollen mikrostrukturelle Größen wie Volumenanteile und Tortuositäten der Materialphasen sowie eine Partikelgrößenverteilung berücksichtigt werden. Zudem sollen elektrochemische Parameter wie Diffusions- und Ladungstransferverluste physikalisch motiviert abgebildet

werden. Das Homogenisierte Modell dient als Ausgangspunkt und Vergleichsmaßstab für das Erweiterte Modell.

2) Erweitertes Modell: Das Erweiterte Modell soll aufbauend auf dem Homogenisierten Modell einen orts- und zeitabhängigen Ladezustand sowie eine orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration berücksichtigen. Damit soll zum einen der Gradient des Ladezustands entlang der Elektrodenschichtdicke beschrieben werden, zum anderen soll durch die Auslenkung der Elektrolytkonzentration entlang der Schichtdicke der Elektrode die Elektrolytverarmung bei hohen Stromraten berücksichtigt werden. Durch diese fundamentalen Erweiterungen soll eine wesentlich realitätsnähere Beschreibung des Zellverhaltens bei hohen Stromraten erreicht werden.

Neben der Entwicklung der beiden Modelle liegt ein weiterer Fokus dieser Arbeit auf der Modellparametrierung und der Modellvalidierung. Ziel ist einerseits die experimentelle Bestimmung physikalisch konsistenter Zellparameter, andererseits soll die Validität der Modellierungsansätze und deren Parametrierung durch den Vergleich mit Messdaten umfassend überprüft werden. Dazu sollen die vorhandenen hochautomatisierten Messstände aus vorangegangenen Dissertationen am IMA-ET entscheidend weiterentwickelt werden. Außerdem sollen die Messverfahren zur gezielten Bestimmung einzelner physikalischer Parameter weiterentwickelt und ausgebaut werden.

Die parametrisierten und validierten Modelle sollen genutzt werden, um tiefgreifende Fragen zu den physikalischen Wechselwirkungen innerhalb der Zelle zu beantworten. Dazu soll zunächst ein Vergleich zwischen dem Homogenisierten und dem Erweiterten Modell Aufschluss über die Ursache des nichtlinearen Zellverhaltens bei hohen Stromraten geben. Weiterhin soll mit dem Erweiterten Modell der Einfluss grundlegender Zellparameter auf die damit erreichbaren Energie- und Leistungsdichten untersucht werden. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen soll abschließend eine Routine zur Entwicklung von Zelldesigns mit anwendungsspezifischen Leistungsanforderungen entwickelt werden.

Gliederung

Abbildung 1.2 gibt einen schematischen Überblick zur Gliederung der vorliegenden Dissertationsschrift. Folgend auf die einleitenden Worte dieses Kapitels werden im zweiten Kapitel die notwendigen Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterie vorgestellt, welche für das weitere Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind. Das dritte Kapitel legt die experimentellen Grundlagen, wobei neben der in dieser Arbeit charakterisierten kommerziellen Pouchzelle auch die verwendeten Messstände sowie Messroutinen vorgestellt werden. Die kommerzielle Pouchzelle wird dabei umfassend elektrochemisch charakterisiert, wobei sowohl Entladekurven als

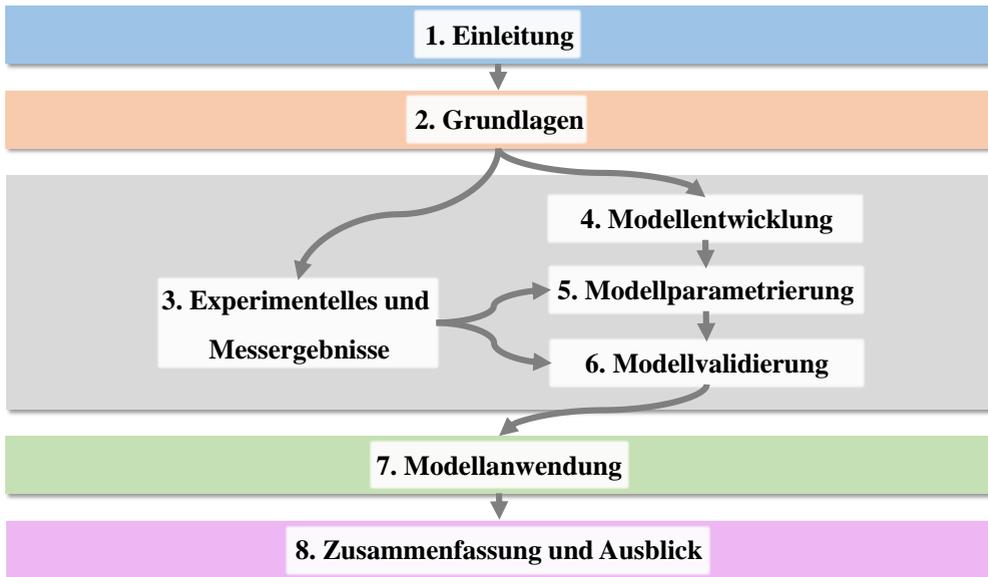


Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau der vorliegenden Dissertationsschrift.

auch Impedanzen der Vollzelle sowie der einzelnen Elektroden aufgezeichnet werden. Im vierten Kapitel werden das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Homogenisierte Modell und das Erweiterte Modell vorgestellt. Das fünfte Kapitel behandelt die Modellparametrierung. Neben grundlegenden Zellparametern werden die Mikrostrukturparameter der Elektroden mit Hilfe von Mikrostrukturekonstruktionen ermittelt. Darüber hinaus werden die im dritten Kapitel diskutierten Impedanzen mit Hilfe eines passenden Ersatzschaltbildmodells ausgewertet und daraus die elektrochemischen Parameter des Modells bestimmt. Im sechsten Kapitel werden das Homogenisierte und das Erweiterte Modell gegen experimentell ermittelte Impedanzen und Entladekennlinien aus dem dritten Kapitel validiert. Zudem werden Unterschiede zwischen dem Homogenisierten und dem Erweiterten Modell aufgezeigt. Im siebten Kapitel wird das Erweiterte Modell bei variierenden Zellparametern untersucht, wobei der Einfluss der jeweiligen Zellparameter auf die Entladekennlinien und die daraus resultierenden Energie- und Leistungsdichten diskutiert wird. Darüber hinaus wird eine Routine zur Entwicklung anwendungsspezifischer Zelldesigns mit maximaler Energie- und Leistungsdichte bei vorgegebener Stromrate vorgestellt. Abschließend werden die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit im achten Kapitel zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf nachfolgende Forschungsarbeiten gegeben.

2 Grundlagen

Das zweite Kapitel beschreibt die Grundlagen, welche für das Verständnis der Inhalte dieser Dissertationsschrift notwendig sind. Dazu werden zunächst die Funktionsweise, der Aufbau und die wichtigsten Kenngrößen der Lithium-Ionen-Batterie erläutert. Anschließend werden verschiedene Charakterisierungs- und Analysemethoden für Lithium-Ionen-Batterien vorgestellt, welche für die Modellparametrierung und Modellvalidierung Anwendung finden, wobei abschließend Anforderungen an die Messverfahren dieser Arbeit abgeleitet werden. Am Ende dieses Kapitels wird ein Überblick über die verschiedenen Ansätze zur Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien gegeben, aus denen Anforderungen an die Modellentwicklung dieser Arbeit abgeleitet werden.

Batterien sind sogenannte elektrochemische Energiewandler, welche chemische Energie in elektrische Energie umwandeln, wobei diese Umwandlung teilweise reversibel ist. Elektrochemische Energiewandler lassen sich in die folgenden drei Gruppen einteilen [Lin02, Dan11]:

- 1) **Primärzellen:** Die Energieumwandlung verläuft unidirektional, wobei chemische in elektrische Energie umgesetzt wird. Der Prozess ist nicht reversibel. Dieser Zelltyp wird als Batterie bezeichnet.
- 2) **Sekundärzellen:** Die Energieumwandlung verläuft bidirektional. Während des Entladevorgangs wird chemische in elektrische Energie umgewandelt. Beim Ladevorgang wird dieser Prozess umgekehrt und elektrische Energie wird in chemische Energie umgewandelt. Dieser Zelltyp wird als Sekundärbatterie oder Akkumulator bezeichnet.
- 3) **Tertiärzellen:** Bei Tertiärzellen ist eine dauerhafte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie möglich, da kontinuierlich Brennstoff zugeführt wird. Typische Vertreter dieser Gruppe sind Brennstoffzellen.

Der Begriff *Batterie* wird umgangssprachlich sowohl für Primär- als auch Sekundärzellen verwendet, wobei eine Batterie aus einer oder mehreren Zellen (auch galvanisches Element genannt) besteht. Im Rahmen dieser Arbeit bezieht sich der Begriff Batterie ausschließlich auf Sekundärbatterien bzw. Sekundärzellen.

2.1 Die Lithium-Ionen-Batterie

Die Lithium-Ionen-Batterie gehört zur Klasse der Sekundärzellen, d.h. der Lade- und Entladevorgang läuft reversibel ab. Das Elektrodenpotential von Lithium gegenüber Wasserstoff ist mit $-3,01\text{ V}$ das niedrigste unter den Metallen. Lithium besitzt mit $0,54\text{ g/cm}^3$ die geringste Dichte und mit 3860 mAh/g die höchste Kapazitätsdichte unter den Feststoffen. Aufgrund dieser Eigenschaften liefern Lithium-Ionen-Batterien hohe Zellspannungen und hohe Energiedichten [Dan11]. Je nach Material und Mikrostruktur der Elektroden können Lithium-Ionen-Batterien sowohl für Hochenergie- als auch für Hochleistungsanwendungen ausgelegt werden.

2.1.1 Funktionsprinzip

Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie. Diese besteht aus zwei porösen, elektrochemisch aktiven Elektroden, welche jeweils auf einem metallischen Stromableiter aufgebracht sind. Beide Elektroden sind durch einen porösen Separator elektrisch voneinander getrennt. Die porösen Strukturen der Elektroden und des Separators sind mit Elektrolyt gefüllt, welcher die Ionenleitung zwischen den Elektroden ermöglicht. Zur Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit enthält die Kathode zusätzlich Leitruß [Alm19, End14a]. Die elektrochemische Speicherung erfolgt durch die Einlagerung von Lithium in die Gitterstruktur des Aktivmaterials der Elektroden. Während des Zellbetriebs kommt es zur reversiblen Ein- und Auslagerung von Lithium in die Gitterstruktur der Elektrodenmaterialien, was auch als Interkalation bzw. Deinterkalation bezeichnet wird. [Kur18]

Die Elektroden einer Lithium-Ionen-Batterie werden nach ihrer Polarität in positive und negative Elektroden unterschieden. Beim Entladevorgang findet die Oxidation des Lithiums an der Grenzfläche zwischen negativer Elektrode und Elektrolyt statt, weshalb die negative Elektrode als Anode bezeichnet wird. Die Reduktion des Lithiums findet entsprechend an der Grenzfläche zwischen positiver Elektrode und Elektrolyt statt. Die positive Elektrode wird daher als Kathode bezeichnet. Diese am Entladevorgang orientierten Bezeichnungen der Elektroden werden, wie in der Literatur üblich, auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet. [Kur18]

Im Folgenden werden die elektrochemischen Prozesse während des Entladevorgangs einer Lithium-Ionen-Batterie in der in Abbildung 2.1 dargestellten Nummerierung beschrieben. Ist die Zelle vollständig geladen, befindet sich das für die Reaktion zur Verfügung stehende Lithium im Aktivmaterial der Anode. Beim Entladevorgang diffundiert zunächst ein Lithium-Atom aus dem Anodenaktivmaterial an die Grenzfläche zum Elektrolyten (1). Dort findet die Ladungstransferreaktion statt (2), wobei das elektrisch neutrale Lithium-Atom (Li^0) unter Abgabe eines Elektrons (e^-) zum Lithium-Ion (Li^+) oxidiert. Das Elektron fließt über die Anode (3), den anodenseitigen

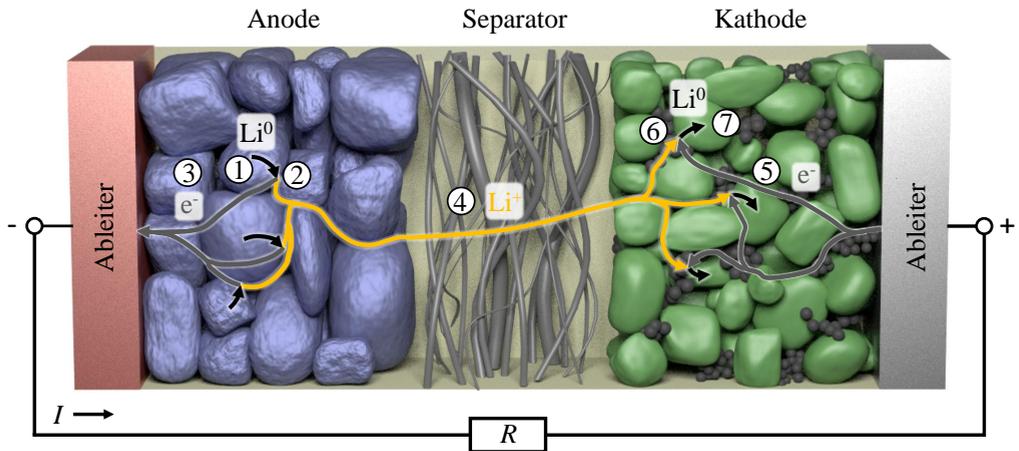
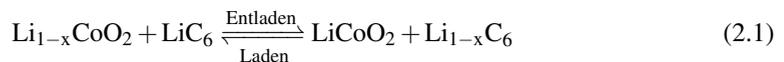


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie bestehend aus den beiden porösen Elektroden Anode und Kathode, dem Separator und den Stromableitern. Sowohl die porösen Elektroden als auch der Separator sind mit Elektrolyt getränkt. Die Nummerierung (1-7) kennzeichnet die einzelnen elektrochemischen Prozesse während einer Entladung und wird im Text erläutert. Beim Strom I handelt es sich um die physikalische Stromrichtung (Flussrichtung von Elektronen). Die Abbildung wurde in angepasster Form aus [End14a] übernommen.

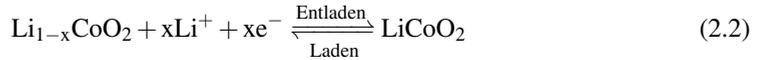
Ableiter und den äußeren Stromkreis zur Kathode. Das Lithium-Ion wird zunächst solvatisiert und wandert zum Ladungsausgleich durch den Separator an die Oberfläche des Kathodenaktivmaterials (4). Mit dem Elektron, welches aus dem äußeren Stromkreis über den kathodenseitigen Ableiter und das Kathodenaktivmaterial an die Grenzfläche zum Elektrolyten gelangt (5), findet kathodenseitig die umgekehrte Ladungstransferreaktion statt (6). Das Lithium-Ion streift seine Solvathülle ab und wird durch Aufnahme eines Elektrons zum elektrisch neutralen Lithium reduziert. Abschließend diffundiert das Lithium-Atom in einen freien Gitterplatz innerhalb des Kathodenaktivmaterials (7). In der Abbildung 2.1 ist die Bewegung der einzelnen Spezies durch farbige Pfeile dargestellt: Lithium-Atome (schwarz), Lithium-Ionen (orange) und Elektronen (grau). Beim Ladevorgang laufen die Prozesse (1)-(7) in umgekehrter Reihenfolge ab, wobei der Zelle über den äußeren Stromkreis ein elektrischer Strom zugeführt werden muss.

Aus den zuvor beschriebenen Transport- und Transferprozessen ergeben sich die nachfolgend beschriebenen Reaktionen der Vollzelle, der Kathode und der Anode für das Beispiel einer Lithium-Kobalt-Oxidkathode LiCoO_2 und einer Graphitanode LiC_6 für den Entlade- und Ladevorgang mit dem Lithierungsgrad x .

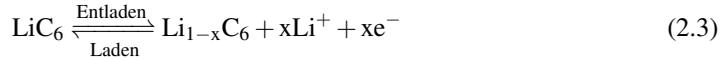
Vollzellreaktion:



Kathodenreaktion:



Anodenreaktion:



2.1.2 Aufbau und Komponenten

Lithium-Ionen-Batterien bestehen aus elektrochemisch aktiven und inaktiven Komponenten, welche in einem Metallgehäuse untergebracht sind. Im Folgenden werden die gängigsten Materialien für die Kathode, die Anode, den Separator, den Elektrolyten und die Stromableiter sowie unterschiedliche Gehäusetypen vorgestellt.

Kathode

Abbildung 2.2 zeigt verschiedene Kathodenmaterialien, welche in heutigen konventionellen Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden, und die Kathodenpotentiale gegenüber Lithium in Abhängigkeit ihrer spezifischen Kapazität. Um möglichst viel Energie in begrenztem Bauraum speichern zu können, müssen Kathodenmaterialien ein hohes Potential gegenüber Lithium bei gleichzeitig hoher spezifischer Kapazität aufweisen. Als Kathodenmaterialien werden im Wesentlichen Lithium-Metall-Oxide und Lithium-Metall-Phosphate eingesetzt [Fer10, Hau11]. Diese weisen jedoch eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf, weshalb der Kathode Leitadditive wie Leitrauß oder Leitgraphit beigemischt werden [Kor13].

Lithium-Metall-Oxide sind Schichtoxide (engl. layered oxides) der Form LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}$). Der prominenteste Vertreter dieser Schichtoxide ist Lithium-Kobalt-Oxid LiCoO_2 mit einem Potential von $\sim 4\text{V}$ gegenüber Lithium. Obwohl LiCoO_2 eine theoretische Kapazität von 274mAh/g aufweist, können davon nur etwa $140\text{mAh/g} - 150\text{mAh/g}$ genutzt werden, da $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ bei geringen Lithiierungsgraden ($x > 0,7$) durch die Freisetzung von Sauerstoff chemisch instabil wird [Kor13]. Aufgrund der Kosten und Giftigkeit von Kobalt werden zunehmend alternative Schichtoxide wie beispielsweise Lithium-Nickel-Oxid LiNiO_2 oder Lithium-Mangan-Oxid LiMnO_2 eingesetzt. Bei LiNiO_2 kann es jedoch schon bei geringen Lithiierungsgraden zur Freisetzung von Sauerstoff kommen. Um diesen negativen Effekt zu vermeiden, wird Nickel bis zu 20% durch Kobalt ersetzt. Durch den zusätzlichen Einbau von Aluminium erhält man die Verbindung Nickel-Kobalt-Aluminium (NCA) mit der Summenformel $\text{LiNi}_x\text{Co}_z\text{Al}_2\text{O}_2$, welche sich gegenüber LiNiO_2 durch eine bessere Stabilität und Zyklisierbarkeit auszeichnet und eine höhere spezifische Kapazität von 200mAh/g aufweist. LiMnO_2 hat sowohl ökonomische als

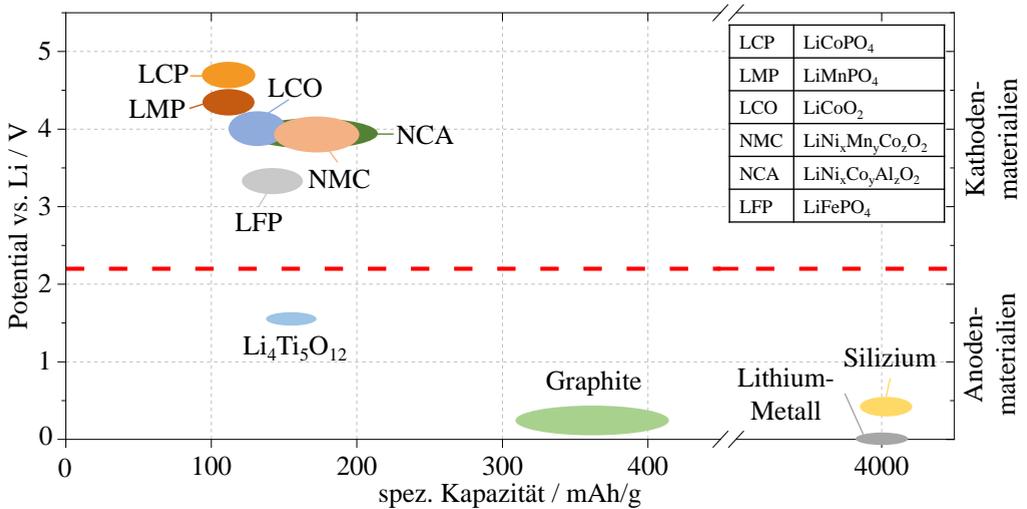


Abbildung 2.2: Spannungslagen unterschiedlicher Kathoden- und Anodenmaterialien in Abhängigkeit von der spezifischen Kapazität. Die Grafik ist adaptiert aus [Kor13] übernommen und durch [Nit15] ergänzt.

auch ökologische Vorteile, da Mangan im Vergleich zu Kobalt und Nickel kostengünstiger und umweltfreundlicher ist [Mis99]. Fügt man der Verbindung Nickel und Kobalt hinzu ergibt sich Nickel-Mangan-Kobalt (NMC) mit der Summenformel $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, welches eine Kapazität von 160mAh/g aufweist und heute weit verbreitet ist. In dieser Struktur trägt Kobalt zur guten elektrischen Leitfähigkeit und damit zur elektrochemischen Leistungsfähigkeit und Mangan zur Stabilisierung der Struktur und damit zur besseren Zyklenstabilität bei. Neuere Entwicklungen konzentrieren sich auf nickelreiche (engl. nickel-rich) NMC-Verbindungen, wodurch die Energiedichte auf bis zu 200mAh/g gesteigert werden kann [Li20].

Lithium-Metall-Phosphate der Form LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$) bilden eine Olivinstruktur aus. Der bekannteste Vertreter ist LiFePO_4 mit einer nutzbaren Kapazität von bis zu 160mAh/g. Die Interkalation von Lithium in LiFePO_4 erfolgt über einen Zwei-Phasen-Mechanismus, wodurch das Potential von LiFePO_4 über einen weiten Kapazitätsbereich konstant bleibt. Nachteilig an LiFePO_4 ist das geringe Potential von 3,45V gegenüber Lithium. Durch Substitution von Eisen (Fe) durch Mangan (Mn) oder Kobalt (Co) kann das Potential auf 4,1V bzw. 4,8V gegenüber Lithium erhöht werden, woraus sich die Strukturen LiMnPO_4 und LiCoPO_4 ergeben. [Dan11, Kor13]

Blendkathoden: Durch die Kombination von zwei oder mehr Kathodenaktivmaterialien ergeben sich sogenannte Blendkathoden. Die Kombinationen werden dem Anwendungsprofil der Batterie entsprechend ausgewählt.

Anode

In Abbildung 2.2 sind neben den Potentialen der Kathodenmaterialien auch die Potentiale verschiedener Anodenmaterialien in Abhängigkeit von der spezifischen Kapazität aufgetragen. Für Anodenmaterialien sind niedrige Potentiale bei hoher spezifischer Kapazität erforderlich, um hohe Energiedichten auf Zellebene zu erreichen. Graphit ist das am weitesten verbreitete Anodenmaterial und hat eine theoretische spezifische Kapazität von 372mAh/g, welche bei geringen Strömen auch praktisch erreicht werden kann. Je C_6 kann ein Lithium-Atom in die Struktur eingelagert werden. Abbildung 2.3 zeigt das Anodenpotential gegenüber Lithium in Abhängigkeit vom Lithiierungsgrad. Das Anodenpotential beträgt etwa 1 V im vollständig delithiierten Zustand ($x = 0$) und 0 V im vollständig lithiierten Zustand ($x = 1$). Bei der Lithiierung wird Lithium in der Mitte der C_6 -Ringe zwischen zwei Graphitschichten eingelagert. Ausgehend vom vollständig delithiierten Zustand wird zunächst jede vierte Graphitschicht mit Lithium-Atomen befüllt (Stufe IV), anschließend jede dritte (Stufe III), dann jede zweite (Stufe II), bis schließlich jede Graphitschicht mit Lithium-Atomen besetzt ist (Stufe I). Das Anodenpotential ϕ_A ist während der Befüllung einer Graphitschicht konstant (2 Phasen-Plateau). Sobald eine Schicht vollständig gefüllt ist, beginnt die Befüllung der nächsten Schicht und das Anodenpotential sinkt ab. [Noe98, Set10]

Durch den Einsatz von Metallen und Legierungen als Anodenmaterial kann die spezifische Kapazität gegenüber Graphit deutlich gesteigert werden. Metallische Lithiumanoden liefern beispielsweise eine spezifische Kapazität von 3860mAh/g. Allerdings scheidet sich metallisches Lithium während der Zyklisierung ungleichmäßig ab, was einerseits zu Lithiumverlusten und andererseits zur Bildung von nadelförmigen Lithiumablagerungen, auch Lithium-Dendriten genannt, führen kann. Die Lithium-Dendriten können den Separator durchdringen. Dies führt zu einem internen Kurzschluss und damit zur Gefahr des thermischen Durchgehens der Zelle. Siliziumanoden haben im Vergleich zu metallischen Lithiumanoden eine noch höhere spezifische Kapazität von 4212mAh/g. Allerdings treten während der Interkalation/Deinterkalation große Volumenänderungen auf, welche die Struktur des Materials zerstören und zu einer schlechten Zyklusstabilität führen. Zur Verbesserung der Zyklusstabilität werden daher Kohlenstoffkomposite eingesetzt, bei denen Siliziumpartikel in die Kohlenstoffmatrix eingebettet werden. Dies führt jedoch zu einer Verringerung der spezifischen Kapazität verglichen zu reinen Siliziumanoden. [Kor13]

Neben Graphit und den genannten Metallen kann auch Lithiumtitanat $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) als Anodenmaterial verwendet werden. Die Interkalation erfolgt dabei ohne Volumenänderung der Partikel. Der Nachteil von LTO ist jedoch die geringe Energiedichte aufgrund der geringen spezifischen Kapazität von 175mAh/g und der hohen Potentiallage von 1,55 V gegenüber Lithium. [Poh15]

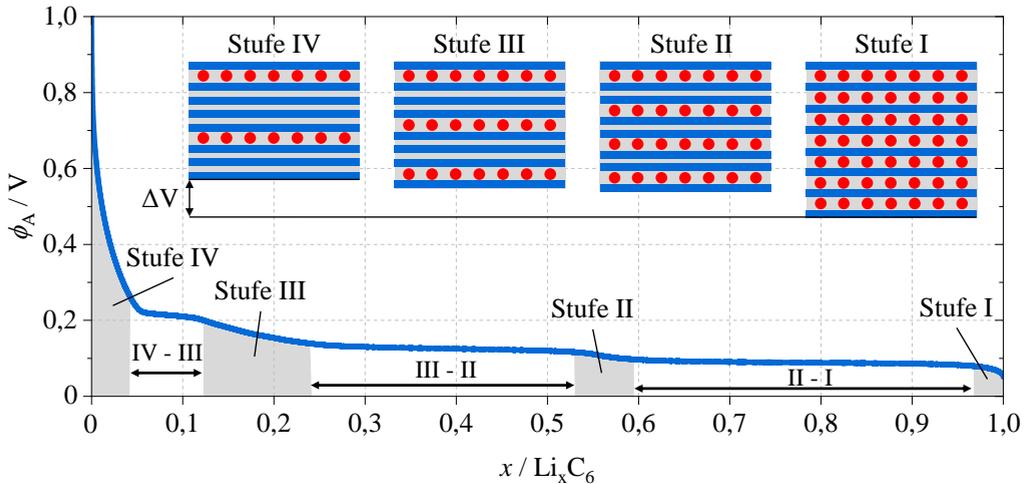


Abbildung 2.3: Graphitpotential gegenüber Lithium in Abhängigkeit vom Lithiierungsgrad sowie schematische Darstellung der Interkalation von Lithium in das Graphit. Während der Lithiuminterkalation kommt es zu einer Volumenausdehnung ΔV von bis zu 10% [Nit15].

Solid Electrolyte Interface (SEI): Graphit zeigt zwischen dem ersten Lade- und Entladezyklus einen signifikanten Kapazitätsverlust. Aufgrund der chemischen Instabilität des Graphits gegenüber den in Lithium-Ionen-Batterien verwendeten Elektrolyten reagieren die Lithium-Ionen aus der Kathode mit den Elektrolytbestandteilen wie organischen Karbonaten oder Additiven zu einer Passivierungsschicht auf der Anodenoberfläche, der sogenannten Solid Electrolyte Interface (SEI). Die Qualität der SEI-Schicht bestimmt maßgeblich die Lebensdauer, Zyklenstabilität, Leistung und Sicherheit der Lithium-Ionen-Batterie. Damit die SEI-Schicht die Leistungsfähigkeit der Zelle nicht einschränkt, muss sie eine möglichst hohe Leitfähigkeit für Lithium-Ionen aufweisen. Die chemische Zusammensetzung und die Dicke der SEI hängen stark vom verwendeten Elektrolyten und den Eigenschaften der Anodenoberfläche, wie spezifische Oberfläche, Partikelform, Partikelgröße und Porosität, ab. Studien haben gezeigt, dass die Schichtdicke der SEI bei Langzeitzyklierung zunimmt und für den Kapazitätsverlust der Zellen mitverantwortlich ist [Pel17]. [Dan11, Kor13]

Separator

Separatoren verhindern den direkten mechanischen Kontakt der beiden Elektroden und damit einen elektrischen Kurzschluss. Sie bestehen aus porösen Schichten, deren Porenräume mit Elektrolyt gefüllt sind. Um die ionischen Verluste innerhalb eines Separators möglichst gering zu halten, sollte dieser eine geringe Dicke ($< 25 \mu\text{m}$) und eine hohe Porosität ($> 40\%$) aufweisen.

Darüber hinaus sollten sich Separatoren durch eine ausreichende Zugfestigkeit und Durchstoßfestigkeit auszeichnen, welche für die Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien eine wichtige Rolle spielen. Eine hohe Benetzbarkeit mit Elektrolyt ist ebenfalls erforderlich. Typische Separator-materialien sind Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE), welche häufig mit Al_2O_3 beschichtet werden, um die mechanischen Eigenschaften und die Benetzbarkeit mit Elektrolyt zu verbessern [Din22]. [Kor13]

Elektrolyt

Der Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien dient als ionenleitende Verbindung zwischen der Anode und der Kathode. Elektrolyte müssen eine hohe ionische Leitfähigkeit und eine geringe elektronische Leitfähigkeit aufweisen, um einerseits den Transport der Lithium-Ionen im Elektrolyten zu ermöglichen und andererseits die Selbstentladung der Zelle zu minimieren. Übliche Elektrolyte bestehen aus einem Leitsalz, z.B. LiPF_6 , welches in einem stark polaren Lösungsmittel wie Ethylencarbonat (EC) oder Propylencarbonat (PC) gelöst ist. Die Konzentration des Leitsalzes im Lösungsmittel beträgt typischerweise 1 mol/l [Kre20]. Das Leitsalz LiPF_6 dissoziiert im Lösungsmittel in positive Li^+ -Ionen und negative PF_6^- -Ionen, weshalb man von einem binären Elektrolyten spricht. Um die Viskosität des Elektrolyten zu verringern und die ionische Leitfähigkeit zu erhöhen, werden dem Elektrolyten weitere Lösungsmittel wie Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Diethylcarbonat (DEC) oder eine Mischung dieser Lösungen zugesetzt. Den Lösungsmittelkombinationen werden meist weitere Additive wie z.B. Vinylencarbonat (VC) zugegeben, welche die Stabilität des Elektrolyten und damit die Langzeitstabilität der Zelle verbessern. Gute Elektrolyte besitzen extreme Benetzungs- und Kriecheigenschaften, um eine vollständige Befüllung der Poren der Elektroden und des Separators mit Elektrolyt zu gewährleisten. Bei unzureichender Benetzung werden die Leistungsfähigkeit und die Lebensdauer der Zelle durch einen Anstieg des Innenwiderstands und die Gefahr der Dendritenbildung negativ beeinflusst. [Dan11, Kor13]

Nach der von Newman und Thomas-Alyea [New04] entwickelten Theorie konzentrierter Elektrolytlösungen kann ein binärer Elektrolyt durch die folgenden vier konzentrationsabhängigen Größen beschrieben werden:

1) Ionische Leitfähigkeit Die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} beschreibt die Proportionalitätskonstante zwischen dem Spannungsabfall und dem ionischen Gesamtstrom in einer Zelle unter Abwesenheit von Konvektion und Diffusion.

2) Diffusionskoeffizient Der ionische Diffusionskoeffizient $D_{\text{Ion,Diff}}$ beschreibt die kombinierte Diffusivität der ionischen Spezies (Li^+ , PF_6^-) im Elektrolyten bei Vorliegen eines Elektrolytkonzentrationsgradienten. Aufgrund der Kopplung beider Spezies im Elektrolyten (Elektroneutralität) spricht man auch vom „gekoppelten Diffusionskoeffizienten“.

3) Transportzahl Das Anlegen eines elektrischen Feldes verursacht einen ionischen Migrationsstrom innerhalb der Zelle. Der Anteil dieses Migrationsstromes, welcher von den Kationen (Li^+) bzw. den Anionen (PF_6^-) im Verhältnis zum Gesamtstrom des Elektrolyten getragen wird, wird als Kationentransportzahl t^+ bzw. Anionentransportzahl t^- bezeichnet.

4) Thermodynamischer Faktor Der thermodynamische Faktor beschreibt die interionischen Wechselwirkungen und ist damit ein Maß für die „Nichtidealität“ eines Elektrolyten.

In der Literatur findet sich eine Vielzahl experimenteller Methoden zur Bestimmung der oben genannten Elektrolytparameter [Val05, Nym08, Lan16a, Ehr17b, Ehr17a, Lan19]. Weitere Details zu den Elektrolytparametern, wie beispielsweise deren Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration, können dem Abschnitt 5.3.4 entnommen werden.

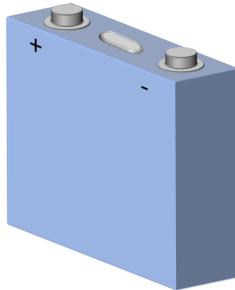
Stromableiter

Stromableiter werden sowohl für den Transport des elektrischen Stroms von und zu den Aktivmaterialien der Elektroden als auch für die Abführung der Wärme aus der Zelle benötigt. Aufgrund der hohen elektronischen und thermischen Leitfähigkeit werden Metalle als Ableiter eingesetzt. Darüber hinaus müssen Ableiter eine ausreichende chemische und elektrochemische Stabilität, eine hohe Benetzbarkeit und Haftung zu den Elektrodenmaterialien sowie eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweisen. Kathodenseitig wird typischerweise eine 15 μm bis 20 μm dicke Aluminiumfolie verwendet. Anodenseitig muss auf das wesentlich schwerere und teurere Kupfer zurückgegriffen werden, da Aluminium bei niedrigen elektrochemischen Potentialen parasitäre Lithium-Aluminium-Legierungen bildet [Ste17]. Aufgrund der höheren elektronischen Leitfähigkeit und der höheren mechanischen Festigkeit im Vergleich zu Aluminium wird der anodenseitige Ableiter mit 8 μm bis 18 μm in der Regel dünner ausgeführt [Kor13].

a) Zylindrische Zelle



b) Prismatische Zelle



c) Pouchzelle



Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der gängigsten Zellformate für Lithium-Ionen-Batterien: a) Zylindrische Zelle, b) Prismatische Zelle und c) Pouchzelle

Zellformate

Die gängigsten Zellformate sind zylindrische Zellen, prismatische Zellen und Pouchzellen, welche schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt sind. Alle Zellformate werden in einem Metallgehäuse verpackt, das den Eintritt von Feuchtigkeit und damit die Hydrolyse¹ des Leitsalzes LiPF_6 zu Fluorwasserstoff (HF) und die Diffusion von Elektrolytlösungsmitteln aus der Zelle verhindert [Kor13].

1) Zylindrische Zellen: Zylindrische Zellen, auch Rundzellen genannt, bestehen aus einem zylindrischen Wickel aus Anode, Separator, Kathode und Separator, welcher in ein metallisches Gehäuse aus Edelstahl oder Aluminium eingebracht ist. Die Ableitertabs der Kathode und Anode sind über den Gehäusedeckel bzw. den Gehäuseboden nach außen geführt. Bei den zylindrischen Zellen haben sich vor allem die beiden Zellformate 18650 und 21700 durchgesetzt, wobei die ersten beiden Ziffern den Durchmesser (18 mm, 21 mm) und die folgenden beiden Ziffern die Länge (65 mm, 70 mm) der zylindrischen Zellen angeben [Kur18]. Rundzellen sind weltweit am weitesten verbreitet und können aufgrund der hohen Stückzahlen kostengünstig hergestellt werden.

2) Prismatische Zellen: Prismatische Zellen enthalten entweder einen Flachwickel (ähnlich dem Rundwickel bei zylindrischen Zellen) oder einen Zellstapel in einem Gehäuse aus Edelstahl oder Aluminium. Die beiden Ableiter sind an einer Seite aus dem Gehäuse herausgeführt. Für

¹ Unter Hydrolyse versteht man die Aufspaltung einer chemischen Verbindung durch eine Reaktion mit Wasser [Bro65].

die Elektromobilität gibt es standardisierte Größen für prismatische Zellen nach DIN/VDA SPEC 91252 [DIN16].

3) Pouchzellen: Bei Pouchzellen (engl. pouch = Tasche) wird anstelle eines festen Gehäuses eine meist beidseitig kunststoffbeschichtete Aluminiumfolie verwendet. Innerhalb der Aluminiumfolie befindet sich ein Zellstapel, bestehend aus Anode, Separator, Kathode und Separator. Die beiden Ableitertabs werden entweder über i) eine, ii) zwei benachbarte (L-Shape Design) oder iii) gegenüberliegende Seiten (Counter Tab Design) nach außen geführt. Aufgrund der flexiblen Außenhülle sind mit diesem Zellformat anwendungsspezifische Zellformen möglich. Für die Elektromobilität gibt es ebenfalls standardisierte Größen nach DIN/VDA SPEC 91252 [DIN16].

2.1.3 Grundlegende Begrifflichkeiten

Grundlegende Begrifflichkeiten wie die Nennkapazität, Lade- und Entladeverfahren, der Ladezustand, die C-Rate, das Leerlaufpotential, die Leerlaufspannung, die differentielle Kapazität sowie die differentielle Spannung einer Lithium-Ionen-Batterie werden im Folgenden erklärt.

Nennkapazität C_N

Die Nennkapazität C_N einer Lithium-Ionen-Batterie entspricht der Ladungsmenge, welche der Zelle während einer Entladung unter Nennbedingungen entnommen werden kann. Die Nennbedingungen sind im Datenblatt der Zelle angegeben und umfassen die Temperatur, den Entladestrom, die obere und untere Spannungsgrenze sowie das vorausgegangene Ladeprotokoll.

Lade- und Entladeverfahren

Das Laden einer Lithium-Ionen-Batterie erfolgt üblicherweise nach dem CC-CV Ladeverfahren (engl. constant current - constant voltage), bei dem die Zelle zunächst mit konstantem Strom (CC) bis zur oberen Spannungsgrenze und anschließend mit konstanter Spannung (CV) an der oberen Spannungsgrenze geladen wird. Während der CV-Phase fällt der Ladestrom exponentiell ab. Der Ladevorgang gilt als beendet, wenn entweder die Zeit in der CV-Phase einen vordefinierten Schwellwert überschreitet oder der Strom unter einen vordefinierten Schwellwert fällt. Neben dem CC-CV Ladeverfahren existieren auch Schnellladeprofile. Da sich diese Arbeit ausschließlich mit dem Entladeverhalten von Lithium-Ionen-Batterien beschäftigt, wird auf eine detaillierte Darstellung der Schnellladeprofile verzichtet und auf die Dissertation Dippon [Dip21]

verwiesen. Die Entladung von Lithium-Ionen-Batterien erfolgt in der Regel mit einem konstanten Strom, wobei der Entladevorgang als abgeschlossen gilt, sobald die untere Spannungsgrenze der Zelle erreicht ist.

Ladezustand

Der Ladezustand oder auch *SOC* (engl. state of charge) einer Lithium-Ionen-Batterie ist definiert als das Verhältnis der aus der Zelle entnehmbaren Ladungsmenge Q zur Nennkapazität C_N und wird üblicherweise als prozentuale Größe angegeben:

$$SOC = \frac{Q}{C_N} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

C-Rate

Die C-Rate definiert das Verhältnis zwischen dem einer Lithium-Ionen-Batterie entnommenen Strom und ihrer Nennkapazität. Wird beispielsweise eine Zelle mit einer Nennkapazität von 1 Ah mit einem Strom von 2 A entladen, so entspricht dies einer Stromrate von 2C und die Zelle ist in einer halben Stunde entladen. Diese Normierung ermöglicht den Vergleich der Stromstärken von Zellen mit unterschiedlichen Nennkapazitäten.

$$C - \text{Rate} = \frac{I \cdot 1 \text{ h}}{C_N} \quad (2.5)$$

Leerlaufpotential

Das Leerlaufpotential oder OCP (engl. open-circuit-potential) bezeichnet den Verlauf der Elektrodenpotentiale der Kathode und Anode gegenüber Lithium im lastfreien Fall in Abhängigkeit vom Ladezustand. Die Leerlaufpotentiale der Kathode und Anode werden im Folgenden als $\phi_{\text{OCP,K}}$ bzw. $\phi_{\text{OCP,A}}$ bezeichnet (siehe Abbildung 2.5 a)).

Leerlaufspannung

Die Leerlaufspannung einer Lithium-Ionen-Batterie U_{OCV} berechnet sich nach der Gleichung 2.6 aus dem Kathodenleerlaufpotential $\phi_{\text{OCP,K}}$ abzüglich dem Anodenleerlaufpotential $\phi_{\text{OCP,A}}$ (siehe Abbildung 2.5 a)). Der Zellhersteller spezifiziert dazu ein Spannungsfenster mit einer minimalen

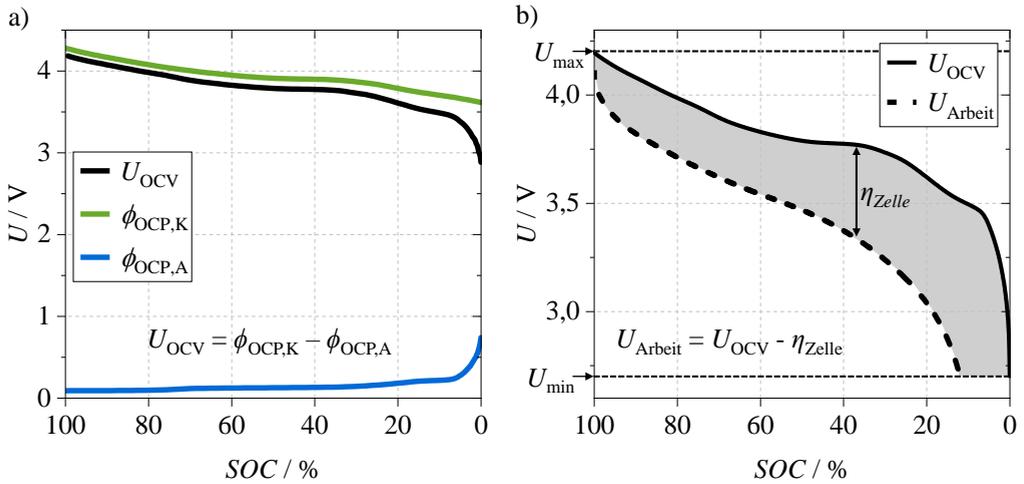


Abbildung 2.5: a) Die Leerlaufspannung U_{OCV} einer Lithium-Ionen-Batterie berechnet sich aus der Differenz zwischen dem Kathodenpotential $\phi_{OCV,K}$ und dem Anodenpotential $\phi_{OCV,A}$. b) Die Arbeitsspannung U_{Arbeit} während eines Entladevorgangs berechnet sich aus der Leerlaufspannung U_{OCV} abzüglich der Verlustüberspannung η_{Zelle} .

U_{min} und einer maximalen Zellspannung U_{max} , welches im Betrieb nicht verlassen werden darf (siehe Abbildung 2.5 b)).

$$U_{OCV}(SOC) = \phi_{OCV,K}(SOC) - \phi_{OCV,A}(SOC) \quad (2.6)$$

Zur Bestimmung der Leerlaufspannung in Abhängigkeit vom Ladezustand unterscheidet man stationäre und quasistationäre Messverfahren [Sch13a]. Beim stationären Messverfahren wird die Zelle ausgehend vom vollgeladenen Zustand mit einzelnen Strompulsen entladen. Nach jeder Strombelastung folgt eine stromlose Phase, in der abgewartet wird, bis alle Überspannungen abgeklungen sind und die Zelle ihre Gleichgewichtsspannung erreicht hat. Dieser Wert der Gleichgewichtsspannung stellt den ersten Messpunkt der Leerlaufkennlinie dar. Die Stromstärke und die Dauer der Strompulse bestimmen die SOC-Auflösung der aufgezeichneten Leerlaufkennlinie. Die Wartezeit in der stromlosen Phase bestimmt die Spannungsauflösung. Dieses Verfahren ist bei hoher Auflösung zeitaufwendig. Darüber hinaus wird es mit zunehmender Messdauer schwierig, die Stabilität der Zelle zu gewährleisten, da Zellalterung und Selbstentladung die Messung der Leerlaufkennlinie verfälschen können. In der Praxis werden daher meist quasistationäre Messverfahren eingesetzt, bei denen die Zelle aus dem vollgeladenen Zustand mit einem kleinen Strom kontinuierlich entladen und der Spannungsverlauf aufgezeichnet wird. Bei diesem Verfahren muss der Strom so klein gewählt werden, dass mögliche Verlustüberspannungen vernachlässigt werden können. Hierfür hat sich am IAM-ET eine Stromrate von C/40 etabliert. Um

die Genauigkeit der Leerlaufkennlinie weiter zu erhöhen, wird in dieser Arbeit der Mittelwert aus einer Entlade- und einer Ladekennlinie berechnet (siehe Abschnitt 3.5.2). Dadurch werden Hystereseeffekte, welche durch Asymmetrien im Lade- und Entladevorgang entstehen, vernachlässigt.

Differentielle Kapazität

Nach [Sch13a] wird die differentielle Kapazität C_{Diff} , auch ICA (engl. incremental capacity analysis) genannt, wie folgt berechnet:

$$ICA = C_{\text{Diff}} = \frac{dQ}{dU_{\text{OCV}}} \quad (2.7)$$

Die differentielle Kapazität ist die Ableitung der Kapazität Q nach der Leerlaufspannung U_{OCV} . Daher zeigen Plateaus in der Leerlaufspannung U_{OCV} Peaks in der ICA. Die differentielle Kapazität trägt die Einheit As/V. Sie ist eine Kapazität im physikalischen Sinne [Sch17b].

Differentielle Spannung

Die differentielle Spannung, auch DVA (engl. differential voltage analysis) genannt, ist nach [Sch13a] wie folgt definiert:

$$DVA = \frac{dU_{\text{OCV}}}{dQ} \quad (2.8)$$

Hierbei handelt es sich um den Kehrwert der ICA. Die DVA gibt die Steigung der Leerlaufkennlinie wieder und zeigt daher Peaks für die Stufen der Leerlaufspannung U_{OCV} .

2.1.4 Entladekennlinien und Verlustprozesse

Wie in Abbildung 2.5 b) dargestellt, treten in Lithium-Ionen-Batterien Verluste auf, welche unter Last zu einem Einbruch der Zellspannung führen. Die Batterieverluste werden häufig im Innenwiderstand R_{Zelle} der Zelle zusammengefasst. Der Innenwiderstand ist dabei kein reiner ohmscher Widerstand, sondern eine komplexe Impedanz mit unterschiedlich schnell aufklingenden Verlustanteilen, welche vom Ladezustand, der Stromrate, der Temperatur und der Zeit abhängen. Obwohl der Begriff *Innenwiderstand* in der Literatur weit verbreitet ist, ist er streng genommen nicht korrekt und sollte sinnvoller als Batterieimpedanz bezeichnet werden. Die Arbeitsspannung

U_{Arbeit} berechnet sich durch Subtraktion der Verlustüberspannung η_{Zelle} von der Leerlaufspannung U_{OCV} nach Gleichung 2.9.

$$U_{\text{Arbeit}}(SOC, I, t) = U_{\text{OCV}}(SOC) - R_{\text{Zelle}}(SOC, I) \cdot I = U_{\text{OCV}}(SOC) - \eta_{\text{Zelle}}(SOC, I, t) \quad (2.9)$$

Nach [III14, Sch17a, Sch17b] treten in einer Lithium-Ionen-Batterie folgende Verlustprozesse auf:

- **Ohmsche Verluste:** Verluste aufgrund der begrenzten ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten und der begrenzten elektronischen Leitfähigkeit der Elektroden und der Ableiter.
- **Kontaktwiderstand:** Verlust durch den Übergang der Elektronen zwischen den einzelnen Aktivmaterialpartikeln und dem Übergang der Elektronen zwischen den Aktivmaterialpartikeln und dem Ableiter.
- **Ladungstransfer:** Verlust durch den Übergang von Lithium-Ionen zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten.
- **SEI-Widerstand:** Verlust beim Durchdringen von Lithium-Ionen durch die anodenseitige SEI-Schicht.
- **Elektrolytdiffusion:** Verlust hervorgerufen durch die Diffusion von Lithium-Ionen im Elektrolyten.
- **Festkörperdiffusion:** Verlust hervorgerufen durch die Diffusion von Lithium-Ionen im Aktivmaterial.

Die Beiträge der genannten Verlustprozesse zur Gesamtimpedanz der Zelle variieren je nach Material und Elektrodendesign. Die Verluste lassen sich anhand ihrer charakteristischen Frequenz bzw. Zeitkonstante in nachfolgende Gruppen einteilen, wobei die Übergänge zwischen den Bereichen fließend sind (siehe Abbildung 2.6) [Gan18, Gan19, Wei20]:

- **Lithiumdiffusion:** Die Festkörperdiffusion und Elektrolytdiffusion finden im Frequenzbereich von 1 μHz bis zu einigen mHz statt.
- **Elektrochemische Reaktionen:** Der Ladungstransferprozess und der SEI-Prozess laufen im Frequenzbereich von 0,1 Hz bis zu einigen kHz ab.
- **Ladungstransport:** Der Kontaktwiderstand und der ionische und elektronische Ladungstransport finden im Frequenzbereich von einigen kHz bis hin zu einigen MHz statt.

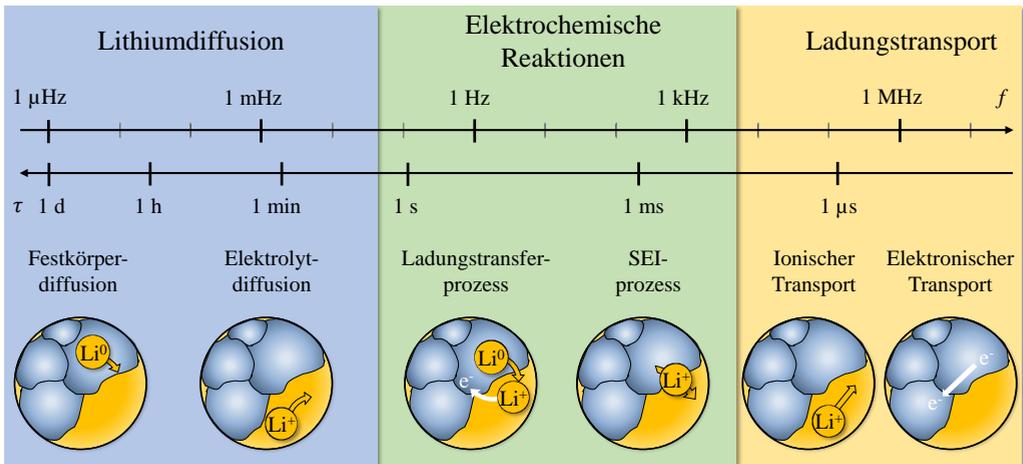


Abbildung 2.6: Verlustprozesse in einer Lithium-Ionen-Batterie mit den zugehörigen charakteristischen Frequenzen und Zeitkonstanten.

Eine detaillierte Analyse der einzelnen Verlustprozesse und ihrer charakteristischen Frequenz/Zeitkonstante aus einem Impedanzspektrum ist mit Hilfe der Distribution of Relaxation Times Methode möglich [Sch11, III12, III13, III14, IT17] (siehe Abschnitt 2.2.2.3).

2.1.5 Orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration

Neben den im Unterkapitel 2.1.4 aufgeführten Verlustprozessen kommt es bei hohen Stromraten zusätzlich zu einer lokalen Verarmung der Elektrolytkonzentration, was zu nichtlinearen Verlustprozessen und damit zu einem vorzeitigen Einbruch der Zellspannung führt. Wird eine Lithium-Ionen-Batterie mit dem Strom I beispielsweise über einen ohmschen Widerstand R entladen, kommt es zu einer Auslenkung der Elektrolytkonzentration in den Poren der Anode, des Separators und der Kathode, was in Abbildung 2.7 a) farblich dargestellt ist. Die orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration kann nach dem zweiten Fick'schen Gesetz berechnet werden, indem die zeitliche Änderung der Elektrolytkonzentration mit ihrer doppelten örtlichen Ableitung in Beziehung gesetzt wird. Dieser Zusammenhang wird unter der Annahme einer konstanten Transportzahl t^+ durch folgende partielle Differentialgleichung PDE (engl. partial differential equation) beschrieben [Sch17b]:

$$\frac{\partial c_{\text{Li}^+}(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{eff, Elektrolyt}, i}(c_{\text{Li}^+}(x,t)) \cdot \frac{\partial c_{\text{Li}^+}(x,t)}{\partial x} \right) \quad (2.10)$$

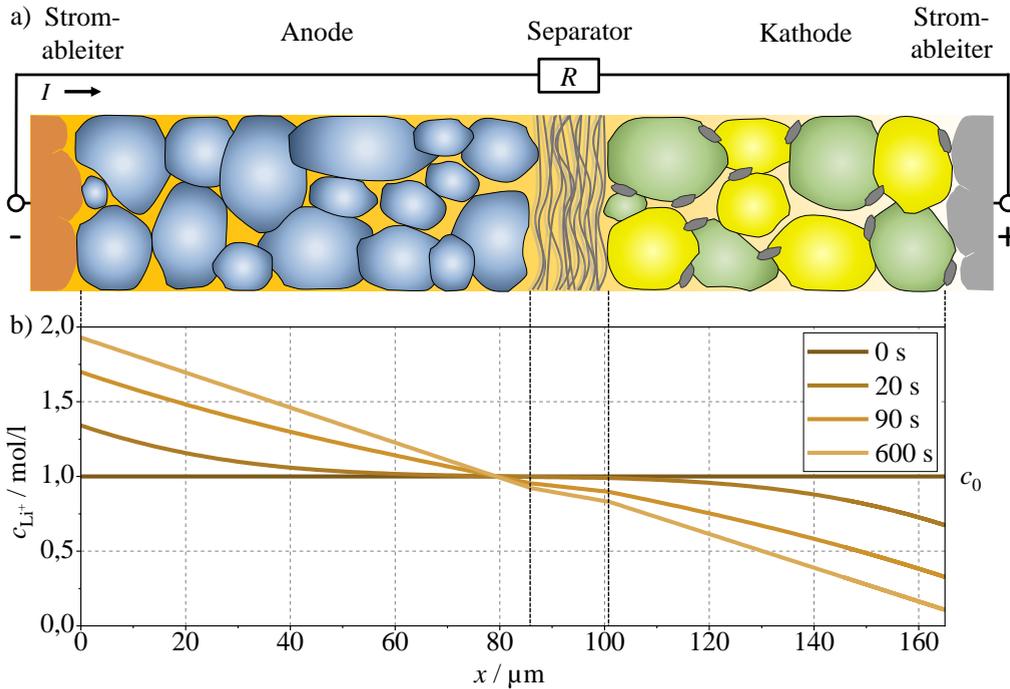


Abbildung 2.7: Auslenkung der Elektrolytkonzentration während eines Entladevorgangs: a) Schematische Darstellung als orangefarbiger Gradient im Hintergrund, b) Orts- und zeitabhängige Auslenkung der Elektrolytkonzentration. Beim Strom I handelt es sich um die physikalische Stromrichtung (Flussrichtung von Elektronen).

Hierbei beschreibt $c_{Li^+}(x, t)$ die orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration und $D_{\text{eff, Elektrolyt}, i}$ die effektive Elektrolytdiffusionskonstante im porösen Medium i , welche sich wie folgt berechnet:

$$D_{\text{eff, Elektrolyt}, i} = \frac{\varepsilon_i}{\tau_i} \cdot D_{\text{Elektrolyt}} \quad (2.11)$$

Dabei sind ε_i und τ_i die Porosität bzw. Tortuosität im porösen Medium i (vgl. Abschnitt 2.2.4) und $D_{\text{Elektrolyt}}$ die Diffusionskonstante des Elektrolyten. Die Randbedingungen zum Lösen der PDE lauten wie folgt:

$$\frac{j}{F} \cdot (1 - t^+) = -D_{\text{eff, Elektrolyt}, i} \cdot \frac{\partial c_{Li^+}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0, x=L_{\text{Zelle}}} \quad (2.12)$$

Dabei ist F die Faradaykonstante, j die Stromdichte, t^+ die Transportzahl des Elektrolyten und L_{Zelle} die Dicke der Zelle. Löst man die PDE nach Gleichung 2.10 unter Berücksichtigung unterschiedlicher Mikrostrukturparameter in den Bereichen Anode, Separator und Kathode nach Gleichung 2.11 und den Randbedingungen nach Gleichung 2.12 für einen Entladevorgang, ergibt sich der in Abbildung 2.7 b) dargestellte orts- und zeitabhängige Verlauf der Elektrolytkonzentration. Ausgehend von der Gleichgewichtskonzentration c_0 wird die Elektrolytkonzentration während eines Entladevorgangs mit fortschreitender Zeit immer weiter ausgelenkt, wobei es anodenseitig zu einer Erhöhung und kathodenseitig zu einer Absenkung der Elektrolytkonzentration kommt. Nach 600 s erreicht die Elektrolytkonzentration ihren stationären Zustand. Das Aufklingverhalten und die maximale Auslenkung der Elektrolytkonzentration sind abhängig von der Stromrate, der Temperatur und der Porosität und Tortuosität von Anode, Separator und Kathode. Weitere Details zur Auslenkung der Elektrolytkonzentration und deren Integration in das in dieser Arbeit entwickelte Erweiterte Modell werden im Kapitel 4 diskutiert.

Bei hohen Stromraten kommt es im Entladefall zu einer vollständigen kathodenseitigen Verarmung der Elektrolytkonzentration ($c_{\text{Li}^+} = 0 \text{ mol/l}$) nahe des Ableiters, wodurch der ionische Ladungstransport stark eingeschränkt wird [Ful94, Dan16, Gan19, Bra19, Wei20]. Dies führt zu erhöhten Überspannungen und damit zu einem vorzeitigen Unterschreiten der unteren Spannungsgrenze (siehe Abbildung 2.5 b)). Um die Verluste durch die Verarmung der Elektrolytkonzentration zu verringern, werden daher in aktuellen Studien Elektrolyte mit erhöhter Leitsalzkonzentration eingesetzt [Kre20, Gee23]. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Löslichkeitsgrenze des Leitsalzes im Lösungsmittel nicht überschritten werden darf, da sonst Leitsalz ausfällt welches den ionischen Ladungstransport in der Zelle eingeschränkt. Eine modellgestützte Diskussion des Einflusses der anfänglichen Elektrolytkonzentration auf die Leistungsfähigkeit einer Lithium-Ionen-Batterie findet sich im Unterkapitel 7.1.4.

Bei der Berechnung der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration $c_{\text{Li}^+}(x,t)$ mit den Randbedingungen aus Gleichung 2.12 handelt es sich um eine vereinfachte Berechnung von $c_{\text{Li}^+}(x,t)$, da die Stromdichte j zwischen Stromableiter und Elektrolyt betrachtet wird. In porösen Elektroden ist die Stromdichte j jedoch örtlich über die aktive Oberfläche zwischen den Aktivmaterialpartikeln und dem Elektrolyten verteilt. Die Berücksichtigung einer örtlich aufgelösten Stromdichte führt jedoch zu einer deutlich komplexeren Berechnungsmethode von $c_{\text{Li}^+}(x,t)$, wie sie beispielsweise in streng physikalischen Modellen implementiert ist, und ist daher für den Modellansatz dieser Arbeit nicht zielführend.

In der Literatur gibt es nur wenige Ansätze zur experimentellen Bestimmung der Auslenkung der Elektrolytkonzentration. Nach Ehrl et al. [Ehr17b] ist die Auslenkung der Elektrolytkonzentration zwischen zwei Elektroden proportional zur Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden. Zhou et al. [Zho06] brachten zwei Mikroreferenzen in eine Vollzelle ein, um das Elektrolytpotential entlang der Schichtdicke der Zelle zu messen. Im Rahmen der Masterarbeit

Merkel [Mer21] wurde eine Elektrolytzelle bestehend aus zwei LTO-Elektroden und sechs dazwischen liegenden Lithium-Referenzringen entwickelt mit dem Ziel, das Elektrolytpotential orts aufgelöst entlang des Elektrolytkanals zwischen den beiden LTO-Elektroden zu messen. Mit der entwickelten Elektrolytzelle war es zwar möglich, den Potentialverlauf entlang der Schichtdicke der Zelle zu messen. Aufgrund der Instabilität der Lithium-Referenzringe gegenüber dem Elektrolyten war eine reproduzierbare Messung jedoch nicht möglich. Weitere Informationen zum Zellaufbau und den Messergebnissen können der Masterarbeit Merkel [Mer21] entnommen werden. Neben der Messung des Elektrolytpotentials kann die Auslenkung der Elektrolytkonzentration während des Zellbetriebs auch durch bildgebende Verfahren mittels Röntgenstrahlung (engl. X-ray) [Tak18], NMR (engl. nuclear magnetic resonance) [Kle12, Kra13] oder MRI (engl. magnetic resonance imaging) [Cha15, Kra16] quantifiziert werden.

2.1.6 Energie- und Leistungsdichte

Die Energie- und Leistungsdichte sind wichtige Kenngrößen zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Batterien. Aus der bereits vorgestellten Entladekennlinie (siehe Abbildung 2.5 b)) lässt sich die gravimetrische Energiedichte als Integral der Arbeitsspannung U_{Arbeit} über der geflossenen Ladungsmenge Q wie folgt berechnen [Bra18]:

$$W_{\text{grav}} = \frac{W_{\text{Batterie}}}{m_{\text{Batterie}}} = \frac{\int U_{\text{Arbeit}} dQ}{m_{\text{Batterie}}} = \frac{\int (U_{\text{OCV}} - \eta_{\text{Zelle}}) dQ}{m_{\text{Batterie}}} \quad (2.13)$$

Hierbei entspricht W_{Batterie} dem Energieinhalt und m_{Batterie} der Masse der Batterie. Die gravimetrische Leistungsdichte ergibt sich aus der gravimetrischen Energiedichte, wobei zusätzlich die Entladezeit t_{Arbeit} während eines Entladevorgangs im Nenner berücksichtigt wird [Bra18]:

$$P_{\text{grav}} = \frac{W_{\text{Batterie}}}{m_{\text{Batterie}} \cdot t_{\text{Arbeit}}} = \frac{\int U_{\text{Entladung}} dQ}{m_{\text{Batterie}} \cdot t_{\text{Arbeit}}} = \frac{\int (U_{\text{OCV}} - \eta_{\text{Zelle}}) dQ}{m_{\text{Batterie}} \cdot t_{\text{Arbeit}}} \quad (2.14)$$

Die in Abbildung 2.5 b) dargestellten Entladekennlinien ändern ihren Verlauf und die Entladedauer in Abhängigkeit von der Stromrate. Für jede Stromrate ergibt sich ein Wert für die Energie- und Leistungsdichte, welcher im sogenannten Ragonediagramm aufgetragen wird (siehe Abbildung 2.8). Das Ragonediagramm ist eine etablierte Darstellung zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von Energiespeichern und wurde 1968 von David Vincent Ragone eingeführt [Rag68]. Dividiert man die Energiedichte durch die Leistungsdichte, so erhält man die Dauer einer vollständigen Entladung, welche in Abbildung 2.8 als Isochronen diagonal im Ragonediagramm dargestellt sind.

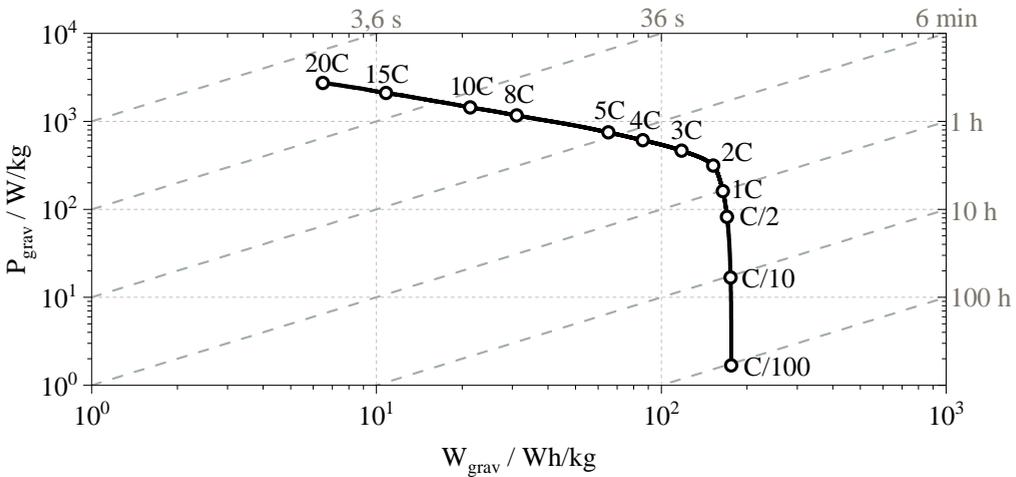


Abbildung 2.8: Gravimetrische Energie- und Leistungsdichten einer kommerziellen Kokam Hochenergiezelle (SLPB 353452) [Kok09] für Stromraten von C/100 bis 20C aufgetragen in einem Ragonediagramm. Die Isochronen (grau gestrichelt) stellen die Dauer einer Entladung dar.

Die Energie- und Leistungsdichte kann neben der hier dargestellten Zellmasse auch auf das Zellvolumen bezogen werden. Sowohl die Masse als auch das Volumen einer Lithium-Ionen-Batterie haben einen entscheidenden Einfluss auf deren Einsatzmöglichkeiten. Die Energie- und Leistungsdichte stellt ein wichtiges Bewertungskriterium für die Vergleichbarkeit verschiedener Zellkonzepte und Materialkombinationen dar und wird zur Einordnung der Leistungsfähigkeit zukünftiger Zelldesigns herangezogen.

2.2 Charakterisierungs- und Analysemethoden

Die im Kapitel 4 vorgestellten Modelle berücksichtigen eine Vielzahl physikalischer Modellparameter. Für realitätsnahe Simulationsergebnisse ist eine umfassende experimentelle Bestimmung dieser Modellparameter unabdingbar. In diesem Unterkapitel werden zunächst die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungs- und Analysemethoden beschrieben. Dazu gehören die Kennlinienanalyse, die Elektrochemische Impedanzspektroskopie, Zeitbereichsverfahren sowie die Mikrostrukturanalyse. Im Rahmen der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie werden darüber hinaus die zugehörigen Methoden zur Überprüfung der Messdatenqualität, die Methode zur Verteilung der Relaxationszeiten (DRT), die Datenanpassung mit Hilfe elektrischer Ersatzschaltbildelemente sowie ein Überblick über verschiedene elektrische Ersatzschaltbildelemente vorgestellt. Abschließend erfolgt die Ableitung von Anforderungen an Messverfahren, welche zur adäquaten Modellparametrierung und Modellvalidierung dieser Arbeit benötigt werden.

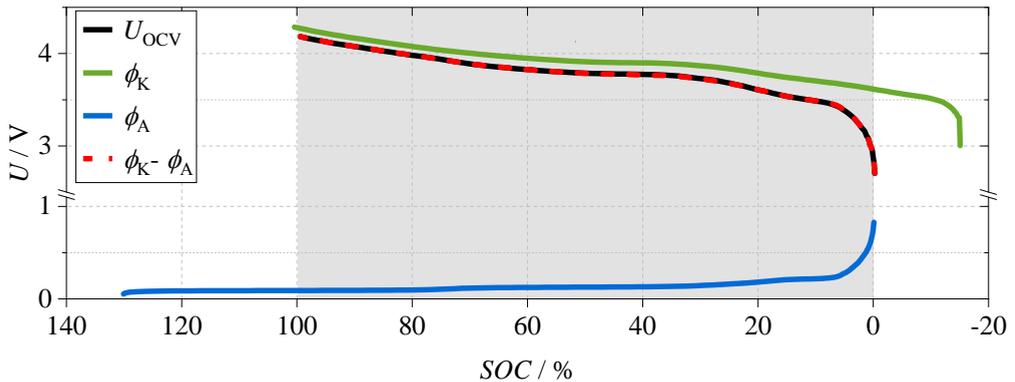


Abbildung 2.9: Mit Hilfe der Kennlinienanalyse wird durch eine Verschiebung und Streckung der Elektrodenpotentiale der aktive Spannungsbereich der Elektroden ermittelt (siehe grauer Bereich), wobei die Differenz aus Kathoden- und Anodenpotential (rot gestrichelte Linie) näherungsweise der Vollzellkennlinie (schwarze Linie) entspricht.

2.2.1 Kennlinienanalyse

Die Vollzellspannung einer Lithium-Ionen-Batterie berechnet sich nach der Formel 2.6 aus dem Kathodenpotential abzüglich dem Anodenpotential. Um herauszufinden, welche Bereiche der Kathoden- bzw. Anodenkennlinie in Abhängigkeit vom Ladezustand zur Vollzellspannung beitragen, wird die sogenannten Kennlinienanalyse verwendet [Sch13a]. Voraussetzung für dieses Verfahren ist das Vorliegen der Leerlaufspannung der Vollzelle und der Leerlaufpotentiale der Kathode und Anode, welche beispielsweise in einem Experimentalzellgehäuse ermittelt werden können. Bei diesem Verfahren werden die Halbzellkennlinien mit dem Faktor ν so verschoben und mit dem Faktor β so gestreckt bzw. gestaucht, dass die Differenz aus Kathoden- (grüne Kennlinie) und Anodenpotential (blaue Kennlinie) die Vollzellspannung (schwarze Kennlinie) mit hoher Genauigkeit nachbildet (siehe Abbildung 2.9). Hilfreich für dieses Verfahren ist die Umrechnung der Leerlaufspannung und der Leerlaufpotentiale in die ICA nach Gleichung 2.7 bzw. die DVA nach Gleichung 2.8, da die Peaks der ICA und der DVA eine genauere Zuordnung der Halbzellpotentiale zur Vollzellspannung ermöglichen. Analytisch lässt sich die Kennlinienanalyse wie folgt berechnen [Sch13c]:

$$U_{OCV}(Q) = \phi_{OCP,K}(\beta_K \cdot Q - \nu_K) - \phi_{OCP,A}(\beta_A \cdot Q - \nu_A) \quad (2.15)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird zur automatisierten Bestimmung der Parameter β_K , β_A , ν_K und ν_A ein Optimierungsalgorithmus nach dem „least-squares sense“ Verfahren eingesetzt. Neben

der Zuordnung der Kathoden- und Anodenpotentiale zur Vollzellspannung kann die Kennlinienanalyse auch zur Quantifizierung des Aktivmasseverlusts der Elektroden über die Skalierungsfaktoren β_K und β_A und zur Quantifizierung des Verlusts an aktivem Lithium über die Verschiebungsfaktoren v_K und v_A von gealterten Zellen verwendet werden. Voraussetzung für dieses Verfahren ist allerdings, dass sich die Form der Elektrodenpotentiale während der Alterung nicht ändert [Gan19, Wei20].

2.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein etabliertes Messverfahren zur Bestimmung des stationären Kleinsignalverhaltens eines elektrochemischen Systems, wie beispielsweise der komplexen Impedanz einer Lithium-Ionen-Batterie. In diesem Unterkapitel wird zunächst auf das Messprinzip und die Systemanforderungen der EIS eingegangen. Anschließend wird der lineare Kramers-Kronig-Validitätstest (LIN-KK-Test) vorgestellt, mit dem die Qualität der gemessenen Impedanzen überprüft werden kann. Danach wird die Verteilung der Relaxationszeiten DRT (engl. distribution of relaxation times) eingeführt, welche es ermöglicht, die dem Impedanzspektrum zugrundeliegenden Verlustprozesse ihrer charakteristischen Zeitkonstante zuzuordnen. Daraufhin wird der Complex Nonlinear Least Square Fit (CNLS-Fit) vorgestellt, mit welchem die dem Impedanzspektrum zugrundeliegenden Verlustprozesse quantifiziert werden können, indem ein physikalisch motiviertes Modell an die gemessene Impedanz angepasst wird. Physikalisch motivierte Modelle basieren in der Regel auf elektrischen Ersatzschaltbildelementen, welche am Ende dieses Unterkapitels vorgestellt werden.

2.2.2.1 Messprinzip und Systemanforderungen

Grundvoraussetzung für die Anwendung der EIS ist ein kausales, lineares und zeitinvariantes System [Mac87, Ora17]. Bei der EIS wird das elektrochemische System ausgehend von einem stationären Arbeitspunkt mit einem entweder potentiostatischen oder galvanostatischen Signal angeregt und die Strom- bzw. die Spannungsantwort des Systems gemessen. Die Anregung des Systems erfolgt dabei meist mit einem sinusförmigen Signal. Abbildung 2.10 a) zeigt beispielhaft ein potentiostatisches Anregungssignal $u(t)$ mit der Anregungsamplitude \hat{U} und der Frequenz f in Abhängigkeit von der Zeit t an einer Lithium-Ionen-Batterie, wobei um die Leerlaufspannung U_{OCV} angeregt wird (blaues Signal). Analytisch kann das potentiostatische Anregungssignal durch Gleichung 2.16 beschrieben werden.

$$u(t) = \hat{U} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.16)$$

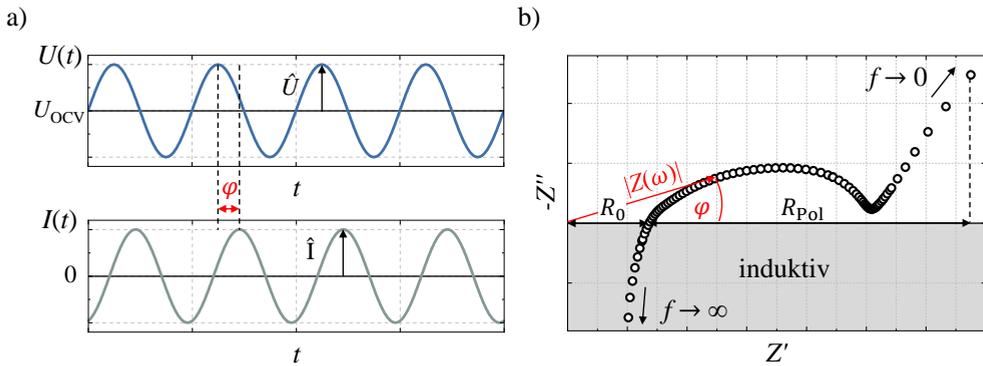


Abbildung 2.10: a) Schematische Darstellung eines potentiostatischen Anregungssignals (oben) mit der zugehörigen Stromantwort (unten). Gezeigt sind darüber hinaus die Spannungs- und Stromamplituden \hat{U} und \hat{I} sowie die Phasenverschiebung φ zwischen Anregungs- und Antwortsignal. b) Schematische Darstellung einer Batterieimpedanz im Nyquistdiagramm: Ein Impedanzpunkt wird definiert aus dem Betrag $|Z(\omega)|$ und der Phasenverschiebung φ . Z' bezeichnet den Realteil und Z'' den Imaginärteil der komplexen Impedanz.

Gemessen wird daraufhin die Stromantwort $i(t)$ mit der Amplitude \hat{I} in Abhängigkeit von der Zeit t und der Phasenverschiebung φ gegenüber dem Anregungssignal $u(t)$, was durch die Gleichung 2.17 beschrieben wird.

$$i(t) = \hat{I} \cdot \sin(\omega t - \varphi) \quad (2.17)$$

Setzt man die Spannungsanregung ins Verhältnis zur Stromantwort, so erhält man die komplexe Impedanz Z , welche sich aus dem Realteil Z' und dem Imaginärteil Z'' zusammensetzt und in Abbildung 2.10 b) im sogenannten Nyquistdiagramm als Punkt dargestellt ist.

$$Z(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{\hat{U}(\omega)}{\hat{I}(\omega)} \cdot e^{j\varphi} = Z(\omega) \cdot e^{j\varphi} = Z'(\omega) + j \cdot Z''(\omega) \quad (2.18)$$

Bestimmt man die komplexe Impedanz einer Lithium-Ionen-Batterie für eine Vielzahl von Frequenzpunkten ($\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$), so erhält man ein sogenanntes Impedanzspektrum. Für $f \rightarrow \infty$ weist die Batterieimpedanz im Nyquistdiagramm in Richtung des positiven Imaginärteils und zeigt damit ein induktives Verhalten, welches im Wesentlichen auf i) den Messaufbau, ii) die Verkabelung und iii) die entsprechende Zellgeometrie zurückzuführen ist. Für $f \rightarrow 0$ zeigt die Batterieimpedanz in Richtung des negativen Imaginärteils und damit ein kapazitives Verhalten. Bei Lithium-Ionen-Batterien liegt die Anregungsfrequenz typischerweise im Bereich von einigen

kHz bis zu einigen mHz. Höhere Frequenzen sind wegen der starken Überlagerung des Impedanzspektrums durch den induktiven Einfluss der Messkabel nicht sinnvoll. Niedrigere Frequenzen führen zum Verlassen des linearen Anregungsbereichs, da die Zelle während der Anregung aus ihrem stationären Arbeitspunkt ausgelenkt wird.

Der Schnittpunkt der Impedanz einer Lithium-Ionen-Batterie mit der Realachse wird als R_0 bezeichnet (siehe Abbildung 2.10 b)) und ist auf die endliche ionische Leitfähigkeit des Separators und der Elektroden sowie auf die endliche elektronische Leitfähigkeit der Elektroden und der Ableiter zurückzuführen. Der Widerstand zwischen dem Schnittpunkt der Impedanz mit der Realachse und dem Realteil des Impedanzpunktes mit der niedrigsten Frequenz wird als Polarisationswiderstand R_{Pol} bezeichnet. Die Impedanz hat einen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer Lithium-Ionen-Batterie und ist ein Maß für die Güte einer Batterie. Leistungsfähige Lithium-Ionen-Batterien zeichnen sich durch niedrige Impedanzen aus.

2.2.2.2 Messdatenqualität: Linearer Kramers-Kronig-Validitätstest

Mit Hilfe des sogenannten Kramers-Kronig-Validitätstests kann die Qualität der Messdaten von aufgezeichneten Impedanzen überprüft werden. Der Test verknüpft den Real- und Imaginärteil eines Impedanzspektrums über die Kramers-Kronig-Transformation nach dem Prinzip der Kausalität. Der Kramers-Kronig-Test geht auf die Arbeiten von H.A. Kramers und R.L. Kronig [de 26, Kro28] zurück und wird nach [Sch14] durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

$$Z_{\text{Re}}(\omega) = \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot Z_{\text{Im}}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.19)$$

$$Z_{\text{Im}}(\omega) = \frac{-2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot Z_{\text{Re}}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.20)$$

Hier beschreiben Z_{Re} und Z_{Im} den Real- bzw. Imaginärteil des Impedanzspektrums. Aus den obigen Gleichungen kann somit der Realteil aus dem Imaginärteil berechnet werden und umgekehrt. Der jeweils berechnete Wert wird mit dem gemessenen Wert verglichen, woraus sich die Kramers-Kronig Residuen für den Real- und Imaginärteil ergeben. Sind die Residuen groß, so ist die Impedanz mit dem Kramers-Kronig Test nicht transformierbar und somit zeitvariant oder nichtlinear [Bou95]. Da reale Impedanzdaten im Frequenzbereich von 0 bis ∞ nicht integriert werden können, wurde in [Aga92, Aga95, Bou95] eine Möglichkeit vorgestellt, reale Impedanzdaten mit Hilfe von RC-Gliedern (siehe Abschnitt 2.2.2.5) mittels der Kramers-Kronig-Transformation zu testen. Dabei wird ausgenutzt, dass RC-Glieder bzw. eine Reihenschaltung von RC-Gliedern die Kramers-Kronig Beziehung erfüllen. Darauf aufbauend haben Schönleber

et al. [Sch14] die Software LIN-KK entwickelt, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Überprüfung der Messdatenqualität von Impedanzspektren eingesetzt wird.

2.2.2.3 Datenanalyse: Verteilung der Relaxationszeiten

Das Impedanzspektrum einer Lithium-Ionen-Batterie enthält gemäß Abbildung 2.6 Impedanzbeiträge zu elektrochemischen Verlustprozessen, welche bei unterschiedlichen Zeitkonstanten bzw. charakteristischen Frequenzen ablaufen. Aus einem Impedanzspektrum sind die zugrundeliegenden Verlustprozesse jedoch oft nicht direkt ersichtlich. Um einen direkten Zusammenhang zwischen Intensität und charakteristischer Frequenz der einzelnen Verlustprozesse sichtbar zu machen, wird die sogenannte Methode zur Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten DRT (engl. distribution of relaxation times) verwendet.

Das Konzept der DRT wurde Anfang des 20. Jahrhunderts von Schweidler [vS07] und Wagner [Wag13] auf Kondensatoren und Dielektrika angewandt. Anfang des 21. Jahrhunderts wurde die DRT-Methode erstmals von Schichlein [Sch02, Sch03] auf Festelektrolyt-Brennstoffzellen, und später von Illig und Schmidt [Ill12, Ill13, Ill14, Sch11, Sch13b] erstmals auf Lithium-Ionen-Batterien angewendet.

Die Berechnung der DRT aus dem Impedanzspektrum erfolgt durch:

$$Z(\omega) = R_0 + R_{\text{Pol}} \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (2.21)$$

Dabei ist R_0 der ohmsche Widerstand, R_{Pol} der Polarisationswiderstand und $g(\tau)$ die Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten. Die Verteilungsdichtefunktion wird nach folgender Formel normiert:

$$\int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = 1 \quad (2.22)$$

Nach [Son08] wird die DRT als einheitenlose Verteilungsfunktion dargestellt:

$$\int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = R_{\text{Pol}} \quad (2.23)$$

Daraus ergibt sich die Impedanz:

$$Z_{\text{Pol}}(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (2.24)$$

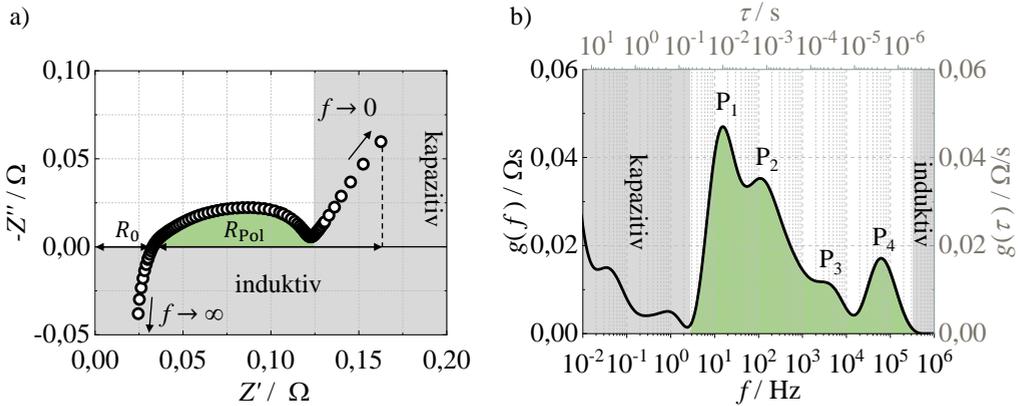


Abbildung 2.11: Impedanz einer kommerziellen Lithium-Ionen-Zelle in a) mit zugehöriger DRT in b). Der kapazitive und induktive Anteil des Impedanzspektrums sind physikalisch nicht interpretierbar und daher ausgegraut dargestellt. Die grün eingefärbten Bereiche sind die für die DRT auswertbaren Polarisationsanteile.

Da eine Integration der Zeitkonstanten von 0 bis ∞ für reale Impedanzen nicht möglich ist, wird zur diskreten Berechnung der DRT ausgenutzt, dass jedes Kramers-Kronig-konforme System durch eine endliche Anzahl von RC-Gliedern beschrieben werden kann [Sch15b]:

$$Z_{Pol}(\omega) = \sum_{n=1}^N \frac{R_n}{1 + j\omega\tau_n} \quad (2.25)$$

Die Zeitkonstanten τ_n sind dabei meist logarithmisch verteilt. Da es sich bei der Berechnung der DRT um ein schlecht gestelltes, inverses Problem handelt, wird zur Lösung meist die Trikhonov-Regularisierung [Tik95] verwendet. Darüber hinaus finden sich in der Literatur weitere Regularisierungsansätze [Tun06].

In der Praxis wird die DRT meist logarithmisch über der Frequenz aufgetragen, wobei die Einheit der DRT Ωs ist. Abbildung 2.11 a) zeigt das Impedanzspektrum einer Lithium-Ionen-Batterie mit der zugehörigen DRT in Abbildung 2.11 b). Der rein ohmsche Anteil des Impedanzspektrums R_0 , welcher im Wesentlichen durch die begrenzte ionische Leitfähigkeit des Separators und der Elektroden hervorgerufen wird, kann von der DRT nicht ausgewertet werden. Auswertbar ist ausschließlich der Polarisationswiderstand, welcher im gemessenen Frequenzbereich ohmsch-kapazitive Beiträge enthält. Obwohl im Nyquistdiagramm nur ein abgeflachter Halbkreis mit anschließendem ansteigenden kapazitiven Ast sichtbar ist, zeigt die DRT dennoch klar trennbare Prozesse (P_1 bis P_4). Eine genaue Zuordnung der sichtbaren Prozesse zu einem physikalischen Verlustprozess kann mit Hilfe von Temperatur- und SOC-Variationen und Einzelelektrodenmessungen erfolgen. Für geringe Frequenzen $f \rightarrow 0$ zeigt das Impedanzspektrum einen kapazitiven Ast. Dieser kann rein mathematisch von der DRT ausgewertet werden. Physikalisch ist er jedoch

nicht interpretierbar und ist daher ausgegraut dargestellt [III12, III13, III15]. Der induktive Anteil des Impedanzspektrums kann ebenfalls nicht mittels DRT ausgewertet werden, da positive Imaginärteile nicht durch RC-Glieder beschrieben werden können. Die grün eingefärbten Flächen in Abbildung 2.11 sind daher die mit der DRT auswertbaren Polarisationsanteile.

2.2.2.4 Messdatenanpassung: Complex Nonlinear Least Square Fit

Zur quantitativen Auswertung der gemessenen Impedanzen, muss ein Modell an die Impedanzen angepasst werden, welches die Messdaten korrekt beschreiben kann. Die Wahl eines geeigneten Modells ist dabei von grundlegender Bedeutung, um Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse des elektrochemischen Systems ziehen zu können. Mit Hilfe der DRT-Analyse kann die Anzahl der physikalischen Verlustprozesse identifiziert und durch Parametervariationen validiert werden. Eine eindeutige Zuordnung der kathoden- und anodenseitigen Verlustprozesse von Lithium-Ionen-Batterien ist beispielsweise durch die Verwendung von Halbzellen oder symmetrischen Zellen in Experimentalzellgehäusen unter einer Variation des Ladezustands und der Temperatur möglich. [III14, Hor23]

Die Modellierung von Impedanzspektren erfolgt in der Regel durch elektrische Ersatzschaltbildelemente, welche im Unterkapitel 2.2.2.5 eingeführt werden.

Die Anpassung des Modells an die Messdaten erfolgt in dieser Arbeit mit der „Complex Nonlinear Least Square Fit“ Methode (CNLS), wobei die Summe der Fehlerquadrate S von Real- und Imaginärteil nach [Mac77, Bou04, Las14] wie folgt berechnet wird:

$$S = \sum_{i=1}^N \left[\frac{(Z'_{\text{Modell}}(\omega_i) - Z'_{\text{Messung}}(\omega_i))^2}{|Z_{\text{Messung}}(\omega_i)|} + \frac{(Z''_{\text{Modell}}(\omega_i) - Z''_{\text{Messung}}(\omega_i))^2}{|Z_{\text{Messung}}(\omega_i)|} \right] \quad (2.26)$$

Ausgehend von vorgegebenen Startparametern werden die Modellparameter durch einen Optimierungsalgorithmus automatisch angepasst, mit dem Ziel, das Fehlerquadrat S zu minimieren. Die im Nyquistdiagramm aufgetragene Impedanz mit der zugehörigen DRT (siehe Abschnitt 2.2.2.3) unterstützt dabei die Wahl der Start-Widerstände und Start-Peakfrequenzen. Die Qualität der Datenanpassung kann anhand der folgenden Residuen (Res) für den Real- und Imaginärteil beurteilt werden:

$$Res_{\text{Real}}(\omega) = \frac{Z'_{\text{Modell}}(\omega) - Z'_{\text{Messung}}(\omega)}{Z_{\text{Messung}}(\omega)} \quad (2.27)$$

$$Res_{\text{Imag}}(\omega) = \frac{Z''_{\text{Modell}}(\omega) - Z''_{\text{Messung}}(\omega)}{Z_{\text{Messung}}(\omega)} \quad (2.28)$$

Es ist zu beachten, dass häufig mehrere Parametersätze das Impedanzverhalten gut nachbilden. Eine geeignete Wahl der Startparameter und Randbedingungen ist daher entscheidend für die physikalische Interpretation der ermittelten Modellparameter.

2.2.2.5 Elektrische Ersatzschaltbildelemente

Wie bereits im Unterkapitel 2.2.2.4 eingeführt, wird für die Quantifizierung der gemessenen Impedanzen ein Modell benötigt, welches das Impedanzverhalten physikalisch motiviert beschreiben kann. Die serielle und parallele Verschaltung von elektrischen Ersatzschaltbildelementen bietet hierbei eine elegante Möglichkeit zur Beschreibung der Zellimpedanz. In diesem Abschnitt werden zunächst grundlegende Ersatzschaltbildelemente vorgestellt, welche für die Modellentwicklung in dieser Arbeit benötigt werden. Dazu gehören der ohmsche Widerstand, die Induktivität, die Kapazität und das Konstantphasenelement. Anschließend werden RC- und RQ-Glieder und schließlich komplexere Ersatzschaltbildelemente wie Warburg Elemente und Kettenleitermodelle eingeführt.

Die Impedanzelemente des ohmschen Widerstands, der Induktivität, der Kapazität sowie des Konstantphasenelements mit der zugehörigen Impedanz im Nyquistplot sind in Abbildung 2.12 dargestellt.

Der ohmsche Widerstand R ist frequenzunabhängig und besitzt lediglich einen Realteil. Er beschreibt die Verluste durch begrenzte ionische und elektronische Leitfähigkeiten.

$$Z_R(\omega) = R \quad (2.29)$$

Die Impedanz einer Induktivität L hat nur einen positiven Imaginärteil und konvergiert für $f \rightarrow \infty$ gegen unendlich. Eine Induktivität verursacht eine Phasenverschiebung, sodass die Spannung gegenüber dem Strom um 90° vorseilt. Bei Lithium-Ionen-Batterien zeigen sowohl die Leitungen im Messaufbau als auch der Zellaufbau ein induktives Verhalten.

$$Z_L(\omega) = j\omega L \quad (2.30)$$

Die Impedanz einer Kapazität C hat nur einen negativen Imaginärteil und konvergiert für $f \rightarrow \infty$ in den Ursprung. Eine Kapazität verursacht auch eine Phasenverschiebung, wobei der Strom

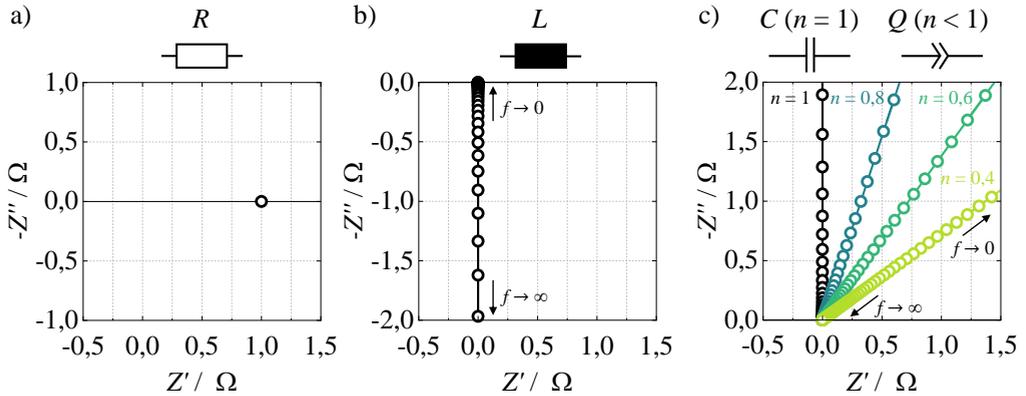


Abbildung 2.12: Ersatzschaltbildelement und Impedanz eines ohmschen Widerstands R in a), einer Induktivität L in b) und einer Kapazität C ($n = 1$) sowie eines Konstantphasenelements Q ($n < 1$) in c) dargestellt in einem Nyquistdiagramm.

gegenüber der Spannung um 90° vorausleitet. In der Elektrochemie werden Kapazitäten zur Beschreibung idealer Ladungsträgerdoppelschichten verwendet.

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.31)$$

Das Konstantphasenelement CPE (engl. constant phase element) ist ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbildelement [Ora17] dessen zugehörige Impedanz wie folgt berechnet wird:

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{Q_{\text{CPE}}(j\omega)^n} \quad (2.32)$$

Der Exponent liegt im Bereich $0 < n < 1$. Für $n = 1$ entspricht das Q_{CPE} einer reinen Kapazität, für $n = 0$ einem ohmschen Widerstand. Abbildung 2.12 c) zeigt die Impedanz des CPEs bei Variation des Exponenten n , wobei sich der Phasenwinkel bei Variation von n ändert.

RC- und RQ-Element

Eine Parallelschaltung aus einem ohmschen Widerstand R und einer Kapazität C wird als RC-Glied bezeichnet (Abbildung 2.13 a)). Ersetzt man die Kapazität durch ein Konstantphasenelement Q_{CPE} , so erhält man ein RQ-Glied (Abbildung 2.13 b)). Die Impedanz des RC-Glieds Z_{RC} bzw. des RQ-Glieds Z_{RQ} berechnet sich wie folgt:

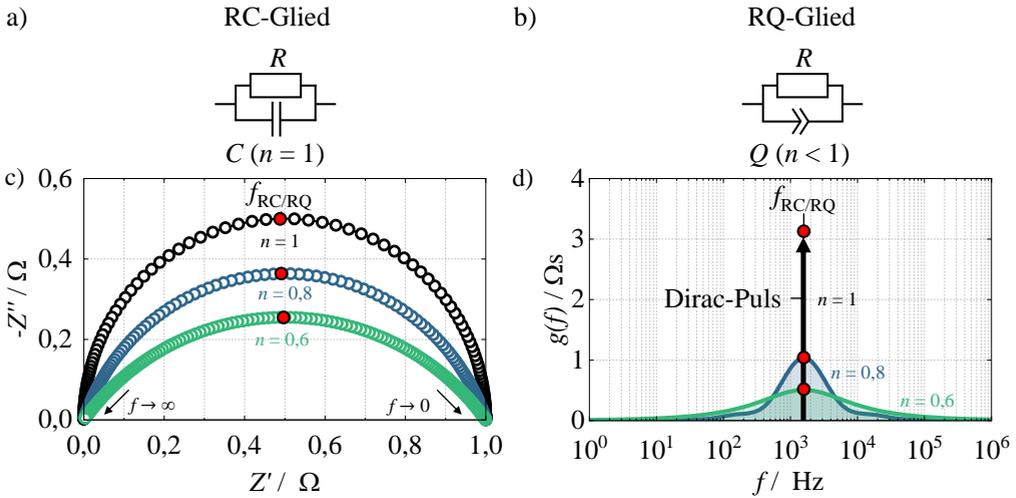


Abbildung 2.13: Ersatzschaltbild eines RC-Glieds in a) und eines RQ-Glieds in b). Impedanz eines RC-Glieds ($n = 1$) und zweier RQ-Glieder mit $n = 0,8$ und $n = 0,6$ im Nyquistdiagramm in c) mit zugehörigen DRTs in d).

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad (2.33)$$

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega RQ'_{CPE})^n} = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)^n} \quad (2.34)$$

Eine graphische Darstellung der Impedanzen mit den zugehörigen DRTs findet sich in Abbildung 2.13 c) und d). Für Frequenzen $f \rightarrow \infty$ läuft die Impedanz des RC-Glieds in den Ursprung und für $f \rightarrow 0$ gegen den Wert des Widerstands R . Die Zeitkonstanten des RC- bzw. RQ-Glieds werden nach $\tau = RC$ bzw. $\tau = RQ'_{CPE}$ berechnet, wobei die zugehörigen Peakfrequenzen nach $f = 1/(2\pi\tau)$ berechnet werden. Ein RC-Glied ($n = 1$) zeigt im Nyquistdiagramm einen Halbkreis. Für $n < 1$ (RQ-Glied) flacht der Halbkreis ab. Die DRT zeigt die charakteristischen Frequenzen f_{RC} und f_{RQ} , wobei die Fläche unter den DRTs den zugehörigen Polarisationsprozessen des RC- bzw. RQ-Glieds entspricht. Für $n = 1$ zeigt die DRT einen Dirac-Puls [III15]. Für $n < 1$ zeigt die DRT einen zunehmend kleineren, aber breiteren Peak, wobei sich die Fläche unter der Kurve nicht ändert. Das RQ-Glied beschreibt also eine stärkere Verteilung der Relaxationszeiten τ im Vergleich zum RC-Glied. RC- bzw. RQ-Glieder werden in Lithium-Ionen-Batterien zur Modellierung des Ladungstransferprozesses bzw. des anodenseitigen SEI-Prozesses verwendet.

Warburg Elemente

Diffusionsvorgänge können durch sogenannte Warburg Elemente beschrieben werden, welche auf den Fick'schen Diffusionsgesetzen basieren und deren Herleitung in [Jac95, Las14, Ill14] ausführlich beschrieben ist. Die Diffusionselemente werden nach ihrer Diffusionsdimension und den Randbedingungen unterschieden. Im Rahmen dieser Arbeit werden das eindimensionale Finite Length Warburg Element (FLW) und das eindimensionale Finite Space Warburg Element (FSW) auf der Grundlage der folgenden Impedanzausdrücke verwendet:

$$Z_{\text{FLW}}(\omega) = R \cdot \frac{\tanh((j\omega\tau)^n)}{(j\omega\tau)^n} \quad (2.35)$$

$$Z_{\text{FSW}}(\omega) = R \cdot \frac{\coth((j\omega\tau)^n)}{(j\omega\tau)^n} \quad (2.36)$$

Dabei ist R der Diffusionspolarisationswiderstand und τ die zugehörige Zeitkonstante, welche wie folgt berechnet wird:

$$\tau = \frac{L_{\text{Diff}}^2}{D_{\text{Diff}}} \quad (2.37)$$

Hierbei ist L_{Diff} die Diffusionslänge und D_{Diff} der Diffusionskoeffizient. Der Exponent n beschreibt das nichtideale Diffusionsverhalten für $0 < n < 0,5$, wobei für $n = 0,5$ ein ideales Diffusionsverhalten vorliegt. Abbildung 2.14 a) zeigt die Impedanz des FLW-Elements. Für $f \rightarrow \infty$ läuft die Impedanz in den Ursprung und für $f \rightarrow 0$ in Richtung des Polarisationswiderstands R . Für hohe Frequenzen zeigt sich für $n = 0,5$ ein Phasenwinkel von 45° mit anschließendem Halbkreis. Für $n = 0,4$ ist der Halbkreis abgeflacht. Abbildung 2.14 b) zeigt die zugehörigen DRTs. Die Fläche unter der Kurve entspricht dem Polarisationswiderstand, welcher für $n = 0,5$ und $n = 0,4$ gleich ist. Dargestellt sind auch die zugehörigen Peakfrequenzen f_{FLW} , welche wie folgt berechnet werden:

$$f_{\text{FLW}} = \frac{2,53}{2\pi\tau} \quad (2.38)$$

Die DRT zeigt für $n = 0,5$ neben dem Hauptpeak um f_{FLW} mindestens zwei hochfrequente Nebenpeaks. Es wird also deutlich, dass nicht jeder Peak in der DRT notwendigerweise einem physikalischen Prozess zugeordnet werden kann. Für $n = 0,4$ verbreitert sich der Peak um f_{FLW} und die Nebenpeaks verschimmen. Eine detaillierte Diskussion der DRT einer FLW-Impedanz findet sich in [Bou17].

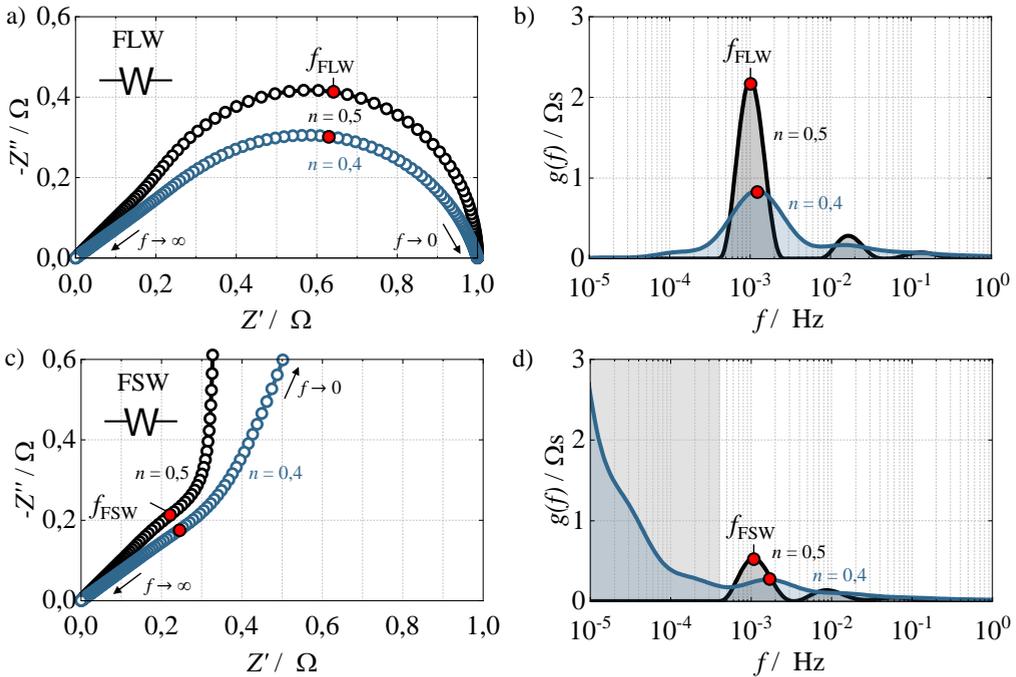


Abbildung 2.14: Impedanzen eines Finite Length Warburg (FLW) und Finite Space Warburg (FSW) Elements mit $n = 0,5$ und $n = 0,4$ im Nyquistdiagramm in a) und c) mit zugehörigen DRTs in b) und d).

Die Abbildungen 2.14 c) und d) zeigen die Impedanz und die DRT des FSW Diffusionselements. Für $n = 0,4$ zeigt sich auch hier eine Abflachung der Impedanz und die DRT zeigt ein Verschimmen der Nebenpeaks. Aufgrund des flacheren Anstiegs des kapazitiven Asts im Impedanzspektrum für $n = 0,4$ berechnet die DRT einen weiteren Polarisationsprozess für $f < 1 \cdot 10^{-4}$ Hz. Da hierfür jedoch keine weitere physikalische Interpretation möglich ist, wird dieser Bereich ausgegraut dargestellt.

Kettenleitermodelle

Die bisher vorgestellten Ersatzschaltbildelemente können ausschließlich zur Beschreibung der Impedanz von Einzelprozessen verwendet werden. Der Einfluss der Mikrostruktur auf die Elektroden- und Zellimpedanz wurde bisher nicht berücksichtigt. In porösen Elektrodenstrukturen finden Transportvorgänge von Elektronen und Ionen über zwei getrennte, parallele Leitungspfade statt. Dieser Effekt wurde erstmals 1960 von Euler und Nonnenmacher [Eul60] berücksichtigt und wenige Jahre später von Levie [dL63] weiterentwickelt. Kettenleitermodelle werden in der Literatur auch als TLM (engl. transmission line model) bezeichnet. Der Aufbau eines

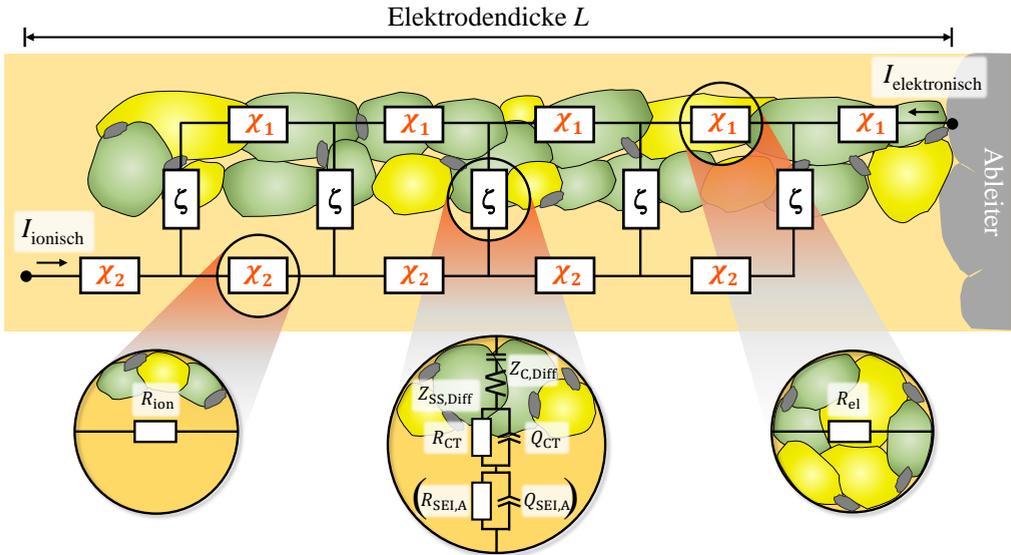


Abbildung 2.15: Schematischer Aufbau eines Kettenleitermodells zur Beschreibung der Impedanz von porösen Elektrodenstrukturen bestehend aus einem elektronisch leitenden Pfad mit der Impedanz χ_1 , einem ionisch leitenden Pfad mit der Impedanz χ_2 und einem Koppelpfad mit der Impedanz ζ . Bei der Modellierung der Kathode wird das RQ-Element für den SEI-Prozess nicht berücksichtigt.

Kettenleitermodells ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Die Gesamtimpedanz des Kettenleitermodells berücksichtigt neben den bereits erwähnten Verlusten im elektronischen und ionischen Pfad der Elektrode auch Verlustbeiträge am Übergang zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt sowie die gegenseitige Beeinflussung aller Prozesse. Kettenleitermodelle berücksichtigen zudem die Schichtdicke sowie die Porosität und die Tortuosität der Elektrode (siehe Unterkapitel 2.2.4). Die Impedanz des homogenisierten 1D-Kettenleitermodells wird nach Bisquert et al. [Bis99] wie folgt berechnet:

$$Z_{\text{TLM}}(\omega) = \frac{\chi_1 \cdot \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \left(L_{\text{Elektrode}} + \frac{2 \cdot \lambda}{\sinh\left(\frac{L_{\text{Elektrode}}}{\lambda}\right)} \right) + \lambda \cdot \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \coth\left(\frac{L_{\text{Elektrode}}}{\lambda}\right) \quad (2.39)$$

Dabei ist $L_{\text{Elektrode}}$ die Elektrodendicke, χ_1 bzw. χ_2 die auf die Elektrodendicke normierte Impedanzen des elektronischen bzw. ionischen Leitungspfades (Einheit: Ω/m), welche im einfachsten Fall über einen ohmschen Widerstand wie folgt berechnet werden:

$$\chi_1 = \frac{1}{\sigma_{\text{el}}} \frac{\tau_{\text{el}}}{\epsilon_{\text{el}}} \frac{1}{A} \quad (2.40)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sigma_{\text{ion}}} \frac{\tau_{\text{ion}}}{\epsilon_{\text{ion}}} \frac{1}{A} \quad (2.41)$$

Hierbei beschreiben σ_{el} und σ_{ion} die elektronische bzw. ionische Leitfähigkeit, ϵ_{el} und τ_{el} bzw. ϵ_{ion} und τ_{ion} die Porosität bzw. Tortuosität im elektronischen bzw. ionischen Pfad der Elektrode und A die Elektrodenfläche.

Die Parameter des elektronischen Leitungspfads sind in der Regel schwer zu bestimmen. Dazu müssen sowohl die elektronische Leitfähigkeit des Leitrußes als auch des Aktivmaterials und deren genaue Verteilung bekannt sein. Einfacher ist dagegen die Nutzung der effektiven elektronischen Leitfähigkeit, welche mit einem am Institut vorhandenen Messplatz direkt an den Elektroden bestimmt werden kann [End13]. Die Mikrostrukturparameter im ionischen Pfad können mit Hilfe von Mikrostrukturekonstruktionen bestimmt werden. Die ionische Leitfähigkeit kann entweder selbst gemessen oder aus der Literatur entnommen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der ionische Pfad zusätzlich durch ein FLW-Element zur Beschreibung der Diffusionsverluste im Elektrolyten ergänzt (siehe Unterkapitel 4.2.1).

Für die Eindringtiefe λ gilt:

$$\lambda = \left(\frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2} \right)^{1/2} \quad (2.42)$$

Hierbei ist ζ der auf die Elektrodendicke normierte Sprossenwiderstand (Einheit: Ωm) zwischen dem elektronischen und dem ionischen Leitungspfad, an dem die Festkörperdiffusion im Aktivmaterial und der Ladungstransferprozess an der aktiven Oberfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt stattfinden. Für die Kathode können die Festkörperdiffusion und die differentielle Kapazität der Elektrode durch ein FLW-Element mit serieller Kapazität und der Ladungstransferprozess durch ein RQ-Glied beschrieben werden [Wei20]. Für die Anode wird ein weiteres RQ-Glied zur Modellierung der SEI-Schicht verwendet (vgl. Abbildung 2.15). Alternativ kann auch das Havriliak-Negami-Element zur Modellierung der SEI eingesetzt werden [Hav67, San92, Ill15].

In Abbildung 2.16 a) ist die Impedanz von Kettenleitermodellen mit unterschiedlicher Parametrierung gezeigt. Abbildung 2.16 b) zeigt die zugehörigen DRTs. Das betrachtete Kettenleitermodell berücksichtigt zunächst ein RC-Glied im Koppelpfad mit den Parametern $R = 1 \Omega$ und $f_{\text{RC}} = 1 \text{ Hz}$. Vernachlässigt man den Widerstand auf dem elektronischen und ionischen Pfad (1), zeigt das Kettenleitermodell die Impedanz eines reinen RC-Glieds und die DRT zeigt einen Peak, welcher als P_{RC} bezeichnet wird (siehe Abbildung 2.13). Betrachtet man den Einfluss eines Widerstands mit 1Ω im elektronischen und ionischen Pfad (2), so erhöht sich einerseits der ohmsche Widerstand R_0 des Spektrums durch die zusätzlichen Widerstandsanteile im elektronischen und ionischen Pfad. Andererseits ändert sich die Form des Impedanzspektrums: Im hochfrequenten

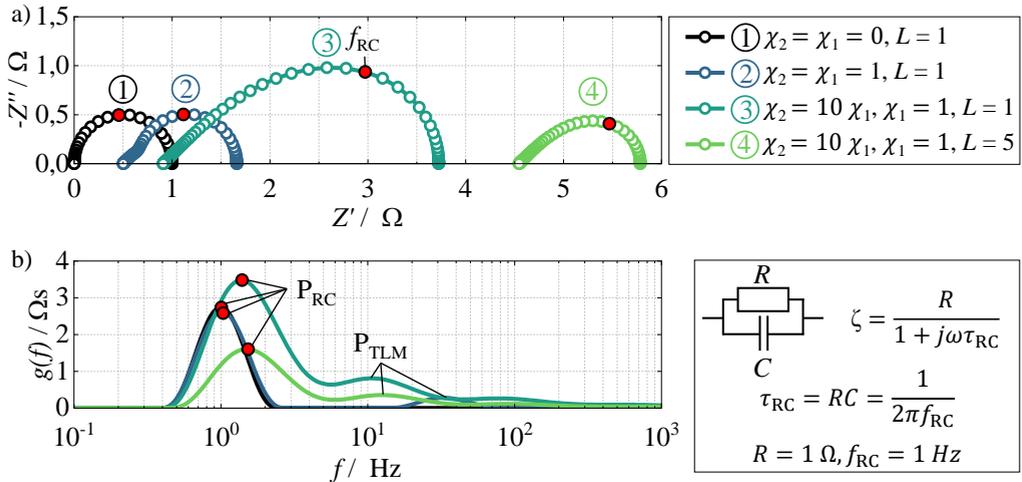


Abbildung 2.16: Impedanzspektrn in a) und zugehörige DRTs in b) eines Kettenleitermodells mit einem RC-Glied im Koppelpfad bei variierenden Parametern: (1) keine Leitungspfadwiderstände, (2) identische Leitungspfadwiderstände, (3) 10-facher ionischer Leitungspfadwiderstand, (4) 5-fache Elektrodenschichtdicke.

Bereich zeigt sich ein Phasenwinkel von 45° im Nyquistdiagramm. Die DRT zeigt weiterhin den Prozess P_{RC} , aber im hochfrequenten Bereich zeigt sich ein zusätzlicher hochfrequenter Prozess P_{TLM} , welcher auf den 45° -Anstieg im Nyquistdiagramm zurückzuführen ist. Erhöht man den ionischen Widerstand auf den 10-fachen Wert (3), so zeigt sich einerseits ein erhöhter ohmscher Widerstand R_0 , andererseits nimmt der Polarisationsanteil des zugehörigen Impedanzspektrums zu. Die DRT bestätigt die Erkenntnisse aus dem Nyquistdiagramm: Sowohl die Fläche unter dem Peak zum Prozess P_{RC} als auch unter dem Peak zum Prozess P_{TLM} haben sich erhöht. Da die elektronische Leitfähigkeit in Elektroden meist deutlich größer ist als die ionische Leitfähigkeit, spiegelt ein erhöhter ionischer Widerstand die tatsächliche Impedanz einer Elektrode besser wider. Erhöht man in einem weiteren Schritt die Schichtdicke auf den 5-fachen Wert (4), so zeigen sich zwei gegenläufige Effekte: Einerseits steigt der ohmsche Widerstand R_0 aufgrund der deutlich verlängerten ionischen und elektronischen Transportpfade. Andererseits sinkt der Widerstand im Koppelpfad durch die vergrößerte aktive Oberfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt. Geht man von einer homogenen Elektrodenmikrostruktur aus, vergrößert sich die aktive Oberfläche um den Faktor 5, wodurch der Widerstand im Koppelpfad um den gleichen Faktor sinkt. Die Parametervariationen zeigen, dass mit Hilfe eines Kettenleitermodells die physikalischen Verlustprozesse in einer Elektrode, hervorgerufen durch deren poröse Mikrostruktur, erfolgreich in der modellierten Elektrodenimpedanz abgebildet werden können.

2.2.3 Zeitbereichsverfahren

Die Analyse von niederfrequenten und damit langsamen Verlustprozessen in Lithium-Ionen-Batterien ist mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie nur mit großem Aufwand möglich. Zum einen kann es bei niedrigen Frequenzen während einer Anregungshalbwelle zu einer Änderung des Ladezustands kommen, was zum Verlassen des stationären Arbeitspunkts der Zelle führt. Zum anderen sind EIS Messungen bei niedrigen Frequenzen zeitaufwändig. Daher werden zur Analyse des niederfrequenten Verhaltens sogenannte Zeitbereichsverfahren TDM (engl. time domain measurements) eingesetzt, bei denen die Impedanz aus der Systemantwort auf einen Gleichspannungs- oder einen Gleichstromanregungspuls berechnet wird [Klo11, Sch13a, Sch15a, Sch16, Ill13, Sch17b].

Alternativ kann das niederfrequente Batterieverhalten mit den Methoden GITT (engl. galvanostatic intermittent titration technique) und PITT (engl. potentiostatic intermittent titration technique) untersucht werden [Lev97, Sha03]. Mit diesen Methoden kann die Festkörperdiffusionskonstante aus einer speziellen Auftragung der Strom- und Spannungssignale im Zeitbereich bestimmt werden. Voraussetzung hierfür ist, dass die Festkörperdiffusion den niederfrequenten Anregungsbereich dominiert und die Diffusion durch das Fick'sche Gesetz beschrieben werden kann. Bei GITT wird das System mit einem Strompuls angeregt und die Spannungsantwort wird gemessen. Die zugehörige Diffusionskonstante D_{GITT} berechnet sich nach [Wep77] wie folgt:

$$D_{\text{GITT}} = \frac{4}{\pi} \cdot \left(\frac{IV_{\text{M}}}{sFz} \right)^2 \cdot \left(\frac{dU/d\delta}{dU/d\sqrt{t}} \right)^2 \quad (2.43)$$

Dabei ist I die Stromstärke, V_{M} das molare Volumen des Aktivmaterials, z die Ladungszahl, F die Faradaykonstante und s die elektrochemisch aktive Partikeloberfläche. $dU/d\delta$ beschreibt die Differenz der Zellspannung vor und nach der Messung (Offset) und $dU/d\sqrt{t}$ den zeitlichen Spannungshub.

Bei PITT wird ein Spannungssprung an das System angelegt und das Abklingen der Stromantwort wird gemessen. Die Diffusionskonstante wird nach [Wen80] wie folgt berechnet:

$$D_{\text{PITT}} = \frac{I^2(t) \cdot t \cdot L^2 \cdot \pi}{Q^2} \quad (2.44)$$

Dabei ist L die Diffusionslänge und Q die während des Spannungssprungs geflossene Ladungsmenge. Für beide Methoden gilt: $t \ll L^2/D_{\text{GITT,PITT}}$. Bei Verletzung der Fick'schen Diffusion oder der getroffenen geometrischen Annahmen, kann die ermittelte Diffusionskonstante nur noch

als scheinbare Diffusionskonstante angesehen werden. Eine Erweiterung von GITT auf poröse Elektroden kann [Dee09] entnommen werden.

2.2.4 Mikrostrukturanalyse

Für die Modellparametrierung in Kapitel 5 werden adäquate Mikrostrukturparameter der porösen Kathode und Anode benötigt. Dies umfasst den Aktivmaterialanteil ϵ_{AM} , den Porenanteil ϵ_{Pore} , den Leitrußanteil ϵ_{LR} , die Tortuosität der Pore τ_{Pore} , die Aktivmaterialoberfläche a_V und die Partikelgröße p_S . Die Bestimmung der Mikrostrukturparameter erfolgt am IAM-ET mit den beiden Verfahren Focused-Ion-Beam Rasterelektronenmikroskopie (FIB-REM) Tomographie und Mikroröntgentomographie (μ -CT). Beide Tomographieverfahren und die anschließende Bilddatenauswertung werden im Folgenden vorgestellt.

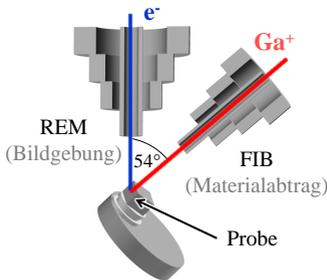
Focused Ion Beam - Rasterelektronenmikroskopie (FIB-REM Tomographie): Bei der FIB-REM-Tomographie wird mit einem Ionenstrahl (FIB) schichtweise Material verdampft und nach jedem Materialabtrag ein Bild der Schnittfläche mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen (siehe Abbildung 2.17 a)). Die REM- und FIB-Strahlengänge sind dabei in einem Winkel von 54° zueinander angeordnet. Um die mechanische Stabilität der porösen Elektrode zu erhöhen, wird die Probe meist mit Silikonharz infiltriert. Eine zusätzliche Goldbeschichtung ermöglicht zudem eine gute Ableitung der Elektronen aus dem REM-Strahl. Die rekonstruierten Volumina betragen bis zu $10^6 \mu\text{m}^3$ bei einer Auflösung von bis zu 10 nm. Ein Nachteil der FIB-REM Tomographie ist, dass das Probenvolumen während der Rekonstruktion zerstört wird, sodass keine erneute Rekonstruktion der Probenstelle möglich ist. [End11, End12, End14a, Joo11a, Joo11b, Alm19]

Mikroröntgentomographie (μ CT): Bei der Mikroröntgentomographie (μ CT) wird die zu untersuchende Probe mit einem divergenten Röntgenstrahl durchleuchtet, welcher abhängig vom Absorptionskoeffizienten des Materials abgeschwächt von der Röntgenkamera detektiert wird (siehe Abbildung 2.17 b)). Wird die Probe zwischen den Aufnahmen zusätzlich rotiert, so erhält man eine Vielzahl von Projektionen entlang verschiedener Richtungen, aus denen eine dreidimensionale Verteilung des Absorptionskoeffizienten berechnet werden kann. Die rekonstruierten Volumina betragen bis zu $10^9 \mu\text{m}^3$ bei einer minimalen Auflösung von wenigen 100 nm. Bei der Mikroröntgentomographie handelt es sich um eine zerstörungsfreie Rekonstruktion der Elektroden. Nachteilig ist die schwierige Unterscheidung von Materialphasen mit ähnlichen oder stark unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten. [End14a, End14b]

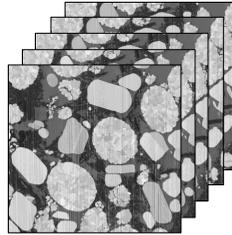
Bilddatenauswertung: Sowohl die FIB-REM-Tomographie als auch die Mikroröntgentomographie liefern 2D-Graustufenbildsequenzen. Aufgrund von thermischen und elektrischen Drifts können die Bildsequenzen gegeneinander verschoben sein und werden daher in einem ersten

a) Focused Ion Beam – Rasterelektronenmikroskopie (FIB-REM-Tomographie)

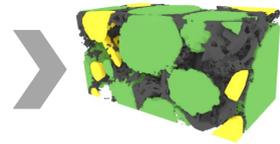
① Funktionsprinzip FIB-REM



② 2D Bildsequenz



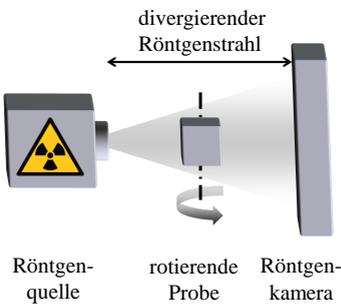
③ 3D Rekonstruktion



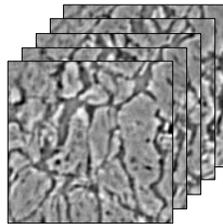
Mikrostrukturparameter
 ϵ, τ, a_v, p_s

b) Mikroröntgentomographie (μ CT)

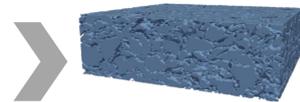
① Funktionsprinzip μ CT



② 2D Bildsequenz



③ 3D Rekonstruktion



Mikrostrukturparameter
 ϵ, τ, a_v, p_s

Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der FIB-REM und μ CT Tomographieverfahren in a) und b). Beide Verfahren liefern 2D-Bildsequenzen, welche zur Berechnung einer 3D-Elektrodenrekonstruktion verwendet werden, aus der die Mikrostrukturparameter der Elektrode bestimmt werden können (angelehnt an [Wei20, Rus21, Sch22]).

Schritt ausgerichtet. Anschließend wird das Bildmaterial auf die zu rekonstruierende Probe zugeschnitten, gegebenenfalls gefiltert und segmentiert. Bei der Segmentierung wird jedes Bildpixel der Phase Aktivmaterial, Pore oder Leitruß zugeordnet. Die Segmentierung erfolgt häufig nach der sogenannten „Global Threshold“-Methode, bei der jedes Pixel entsprechend seinem Graustufenwert entsprechend einer Phase zugeordnet wird. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Datensätze mit hohem Bildkontrast. Bei geringen Bildkontrasten kann die sogenannte „Region-Growing“-Methode verwendet werden. Dabei werden Pixel, welche eindeutig einer Phase zugeordnet werden können, mit benachbarten Pixeln verglichen und bei ähnlichem Graustufenwert ebenfalls dieser Phase zugeordnet. Dieser Vorgang wird iterativ wiederholt, bis sich die Zuordnung der Pixel nicht mehr ändert [Joo14]. Setzt man die segmentierten 2D-Bildsequenzen

hintereinander, so erhält man eine 3D-Struktur, wobei die einzelnen Datenpunkte als Voxel bezeichnet werden. Dieser segmentierte dreidimensionale Datensatz, welcher die räumliche Verteilung der Elektrodenstruktur enthält, wird als 3D-Rekonstruktion bezeichnet. Aus dieser 3D-Rekonstruktion können die Mikrostrukturparameter wie folgt berechnet werden.

Der Volumenanteil ε_i einer Phase i berechnet sich aus dem Verhältnis der Anzahl der Voxel n_i dieser Phase zur Gesamtanzahl der Voxel:

$$\varepsilon_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (2.45)$$

Die Partikelgrößenverteilung wird mit Hilfe der euklidischen Abstandstransformation EDT (engl. euclidian distance transformation) berechnet. Dazu wird für jedes Voxel des Aktivmaterials der minimale Abstand zur benachbarten Phase bestimmt. Voxel, welche ein lokales Maximum dieses Abstandswerts aufweisen, bilden das Zentrum der Aktivmaterialphase. Der ermittelte Abstandswert ist somit ein Maß für den maximalen Radius einer Kugel, welche an dieser Stelle im Aktivmaterial platziert werden könnte, ohne andere Materialphasen zu schneiden. Die Partikelgröße p_S ergibt sich aus dem doppelten Radius dieser Kugeln. Eine ausführliche Darstellung der EDT findet sich in [End14a].

Die volumenspezifische aktive Oberfläche a_V kann mit Hilfe des „Marching Cube“-Algorithmus bestimmt werden. Dieser Algorithmus approximiert die Oberflächenstruktur auf der Grundlage der Dreiecksbildung auf der Oberfläche. Er basiert auf der Idee, dass es $2^8 = 256$ Möglichkeiten gibt, zwei Materialphasen an den Ecken eines Würfels zu verteilen. Durch Ausnutzung von Symmetrien können diese 256 Möglichkeiten auf 15 Möglichkeiten reduziert werden. Die Oberfläche der Gesamtstruktur wird berechnet, indem alle 8 benachbarten Voxel in der Elektrodenstruktur berücksichtigt werden und die Oberflächen nach den 15 Möglichkeiten miteinander addiert werden. Weitere Details zum „Marching Cube“-Algorithmus können [End14b] entnommen werden.

Die Tortuosität τ ist ein Maß für die Gewundenheit der Transportpfade durch die poröse Mikrostruktur. Nach [Lan16b] gibt es verschiedene Definitionen der Tortuosität. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Definition der Tortuosität nach [Mac56] verwendet:

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \sigma \quad (2.46)$$

Hierbei entspricht σ der intrinsischen Leitfähigkeit der Materialphase und σ_{eff} der effektiven Leitfähigkeit in der porösen Elektrodenstruktur. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Tortuosität nach [Joo11b] durch Lösen der Ladungsbilanz unter definierten Randbedingungen mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode berechnet.

2.2.5 Ableitung von Anforderungen an Messverfahren

Sowohl für die Modellparametrierung als auch für die Modellvalidierung dieser Arbeit ist eine umfassende Charakterisierung der Lithium-Ionen-Batterie und ihrer Einzelelektroden unabdingbar. Zur eindeutigen Zuordnung der Verlustprozesse sind sowohl Messverfahren im Zeit- als auch im Frequenzbereich erforderlich. Eine Herausforderung stellt dabei die Trennung der nichtlinearen Verlustprozesse von Anode und Kathode in Experimentalzellen dar, um so Untersuchungen der Einzelelektroden zu ermöglichen. Im Folgenden wird der aktuelle Stand der Technik für Messverfahren zur Bestimmung der Elektrodenpotentiale (Zeitbereich) und der Elektrodenimpedanzen (Frequenzbereich) vorgestellt. Weiterhin werden die entsprechenden Anforderungen an diese Messverfahren abgeleitet, welche in Kapitel 3 Anwendung finden.

Messverfahren zur Bestimmung der Elektrodenpotentiale

Die Messung von Entladekennlinien bei verschiedenen Stromraten ist die gängige Praxis zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Batterien. Dies erlaubt jedoch keine Rückschlüsse auf das individuelle Verhalten von Kathode und Anode während des Entladevorgangs. Zur Separation der Elektrodenpotentiale in einer Vollzelle werden daher sogenannte Drei-Elektroden-Setups verwendet, bei denen zusätzlich eine weitere Referenzelektrode in die Vollzelle eingebracht wird. In einem kommerziellen Zellgehäuse erfasst man so die Potentiale zwischen den Elektroden und der Referenzelektrode [Wu00, Lin01, Wu05, Bel14, McT15, Chu18, Som18, Rac19]. Der Forschungsgruppe um Dr. Margret Wohlfahrt-Mehrens vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) gelang die Fertigung von Pouchzellen mit integrierter Referenzelektrode [Wal14, Wal15, Wal16, Hog20] und darin die Analyse von Lithium-Plating in Abhängigkeit von der Temperatur, der Laderate und des Ladezustands. Das Einbringen einer Referenzelektrode in ein kommerzielles Zellgehäuse ist in jedem Fall aufwändig, da die Referenzelektrode nicht zu blockierenden Effekten führen und damit die Funktion der Zelle einschränken darf. Außerdem muss sichergestellt werden, dass das Zellgehäuse auch mit der Referenzelektrode luftdicht verschlossen bleibt, sodass weder Sauerstoff noch Feuchtigkeit in die Zelle eindringen können. Deutlich einfacher ist der Aufbau von Experimentalzellen mit integrierter Referenzelektrode [Abr04, JR17, Sol16]. Aber trotz jahrzehntelanger Anwendung bleibt die zuverlässige, reproduzierbare und artefaktfreie Messung in Drei-Elektroden-Setups anspruchsvoll. So beeinflussen sowohl die Position und die verwendeten Materialien der Referenzelektrode als auch die angelegte Stromrate die gemessenen Elektrodenpotentiale [Rac19]. In Experimentalzellen beschränkt die unvollständige Benetzung des Separators und der Elektroden mit dem Elektrolyten die Leistungsfähigkeit bei erhöhten Stromraten.

In der Masterarbeit Hauck [Hau19] wurden am IAM-ET reproduzierbar Experimentalvollzellen im Drei-Elektroden-Setup mit den Elektroden und dem Separator aus einer kommerziellen Pouchzelle aufgebaut. Besondere Sorgfalt wurde auf die vollständige Benetzung des Separators und der Elektroden mit Elektrolyt gelegt. Ein Vergleich der aufgezeichneten Vollzellladekennlinien der Experimentalzelle mit den Vollzellladekennlinien der kommerziellen Pouchzelle ergab eine hohe Übereinstimmung bis zu einer Laderate von 2C. In [Hau19] konnten so die im Drei-Elektroden-Setup aufgezeichneten Anodenpotentiale zur Validierung der simulierten Anodenpotentiale für die Entwicklung modellbasierter Schnellladeverfahren eingesetzt werden. Mit diesem Vorwissen wird im Rahmen dieser Arbeit das häufig unterschiedliche Lade- und Entladeverhalten einer kommerziellen Pouchzelle untersucht. Dabei sind folgende Anforderungen zu berücksichtigen:

- **Übertragbarkeit zwischen Experimentalzelle und Pouchzelle:** Die gemessenen Vollzellladekennlinien im Experimentalzellgehäuse müssen eine hohe Übereinstimmung mit den gemessenen Vollzellladekennlinien der kommerziellen Pouchzelle aufweisen. Nur so kann nach Gleichung 2.6 eine realitätsnahe Bestimmung der Elektrodenpotentiale gewährleistet werden.
- **Elektrolytbefüllung im Experimentalzellaufbau:** Die Elektroden sowie der Separator im Experimentalzellgehäuse müssen vollständig mit Elektrolyt benetzt werden, um die volle Leistungsfähigkeit der Experimentalzelle auch bei hohen Stromraten zu erreichen.
- **Reproduzierbarkeit und Stabilität der Experimentalzelle:** Die Entladekennlinien der vermessenen Experimentalzellen müssen eine hohe Reproduzierbarkeit untereinander aufweisen. Darüber hinaus muss die Stabilität der Experimentalzellen während der Messzeit gewährleistet sein, damit die Messergebnisse nicht durch Zellalterung verfälscht werden. Nur so können „wahre“ Kathoden- und Anodenpotentiale gemessen werden.

Daher wird im Unterkapitel 3.5.1 eine systematische Untersuchung des Entladeverhaltens von Experimentalzellen im Drei-Elektroden-Setup bei einer umfangreichen Kombination unterschiedlicher Elektrolyte und Separatoren durchgeführt. Schlussendlich werden für die Modellvalidierung im Kapitel 6 die Messergebnisse verwendet, welche die beste Übereinstimmung zwischen den gemessenen Vollzellladekennlinien des Experimentalzellaufbaus und der kommerziellen Pouchzelle aufweisen.

Messverfahren zur Bestimmung der Elektrodenimpedanzen

Wie bereits im Unterkapitel 2.2.2.1 eingeführt, wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie zur Bestimmung der Zellimpedanz einer Lithium-Ionen-Batterie verwendet. Eine getrennte Betrachtung der Kathoden- und Anodenimpedanzen ist auch mit Hilfe eines Drei-Elektroden-Setups möglich, wobei hierfür meist Experimentalzellgehäuse verwendet werden [Son02, III13, III14, III15, Sol16, Cos18, Wei20]. Dabei sind das Material, die Position sowie die Geometrie der Referenzelektrode entscheidend für die artefaktfreie Messung von Elektrodenimpedanzen [Hos15, Cos17, End17]. In [End17] wurde gezeigt, dass Artefakte der Elektrodenimpedanzen am besten durch die Verwendung einer Netzreferenz eliminiert werden können, da punkt- und drahtförmige Referenzelektroden zu einer Verfälschung der gemessenen Impedanz führen, was sich i) in der Größe der gemessenen Impedanz, ii) in einer Verzerrung der Polarisationsprozesse, iii) im Auftreten weiterer Polarisationsprozesse und iv) im Auftreten induktiver Schleifen äußert. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde am IAM-ET ein Experimentalzellgehäuse mit einer Referenz aus einem LTO-beschichteten Aluminiumnetz entwickelt, welches eine weitgehend artefaktfreie Messung der Halbzellimpedanzen zwischen der Elektrode und der LTO-Netzreferenz ermöglicht [End14a, Cos17, Wei20].

Eine Alternative zur getrennten Messung der Kathoden- und Anodenimpedanz bieten symmetrische Zellaufbauten, bei denen zwei Elektroden mit gleichem Ladezustand getrennt durch einen Separator im Experimentalzellgehäuse gemessen werden [Che01, Bur11, III12, Ogi12, III14, Gor16, Man17]. Der Vorteil von symmetrischen Experimentalzellen ist der wesentlich einfachere Zellaufbau im Vergleich zu einem Drei-Elektroden-Setup. Für die Elektrodencharakterisierung mit Hilfe von symmetrischen Experimentalzellen sind folgende Anforderungen zu berücksichtigen:

- **Übertragbarkeit zwischen Elektrodenimpedanz und Vollzellimpedanz:** Die Summe aus gemessener Kathodenimpedanz und gemessener Anodenimpedanz muss eine hohe Übereinstimmung mit der gemessenen Vollzellimpedanz der kommerziellen Pouchzelle aufweisen. Nur so kann sichergestellt werden, dass die gemessenen Elektrodenimpedanzen zur Vollzellimpedanz passen.
- **Variation des Ladezustands:** Die Elektrodenimpedanzen müssen in Abhängigkeit vom Ladezustand bestimmt werden. Nur so ist eine vollumfängliche Modellparametrierung und Modellvalidierung möglich.
- **Reproduzierbarkeit und Stabilität der Experimentalzelle:** Auch für die Impedanzmessungen müssen die Experimentalzellen eine hohe Reproduzierbarkeit und hohe Stabilität aufweisen. Nur so können belastbare Elektrodenimpedanzen gemessen und für weitere Analysen verwendet werden.

Basierend auf diesen Anforderungen wird im Unterkapitel 3.4 eine Routine zur Messung der Elektrodenimpedanzen in symmetrischen Experimentalzellen vorgestellt. Zur anschließenden Quantifizierung der individuellen Verlustprozesse aus den gemessenen Elektrodenimpedanzen wird ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbildmodell auf der Basis eines Kettenleitermodells mit Hilfe des CLNS-Fits (vgl. Unterkapitel 2.2.2.4) an die Elektrodenimpedanzen angepasst [Cos18, Wei20]. Die so ermittelten elektrochemischen Parameter dienen der Modellparametrierung im Kapitel 5. Weiterhin erfolgt die Modellvalidierung an den gemessenen Elektrodenimpedanzen im Kapitel 6.

2.3 Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien

Bei der Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien wird zwischen verschiedenen Skalen (Partikel, Elektrode, Zelle) und verschiedenen Effekten (Elektrochemie, Thermodynamik, Mechanik, Alterung) unterschieden. Da in einer Lithium-Ionen-Batterie verschiedene Skalen und verschiedene physikalische Effekte miteinander interagieren, wurde im Jahr 2017 das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderte Graduiertenkolleg SiMET (Simulation mechanisch-elektrisch-thermischer Vorgänge in Lithium-Ionen-Batterien) am KIT ins Leben gerufen, um skalenübergreifende und multiphysikalische Modellierungsansätze zu entwickeln und substantielle Fortschritte im Bereich der streng physikalischen Modellierung zu erzielen. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch der Ansatz der physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodellierung betrachtet, welcher sich durch eine geringere Modellkomplexität, kürzere Rechenzeiten und einen geringeren Parametrierungsaufwand auszeichnen soll. Um diesen Ansatz in den Kontext der zuvor genannten Modellierungsansätze der Literatur einzuordnen und abzugrenzen, werden im Folgenden Verhaltensmodelle, physikalische Modelle und physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle kurz vorgestellt. Abschließend werden daraus die in der vorliegenden Arbeit zu erfüllenden Modelleigenschaften abgeleitet.

2.3.1 Verhaltensmodelle

Verhaltensmodelle beschreiben das Verhalten der Batterie im Betriebsfenster möglichst korrekt und basieren beispielsweise auf neuronalen Netzen oder einfachen Ersatzschaltbildmodellen [Zha11]. Auf der Basis von einfachen elektrischen Ersatzschaltbildelementen (ohmscher Widerstand und Kapazität) wird so die Zellimpedanz im Frequenzbereich berechnet und anschließend in eine zeitabhängige Überspannung transformiert. Die Zellspannung ergibt sich durch Subtraktion der Zellüberspannung von der Leerlaufspannung (siehe Gleichung 2.9 und Abbildung 2.18). Das einfachste Verhaltensmodell besteht nur aus einem ohmschen Widerstand und wird daher

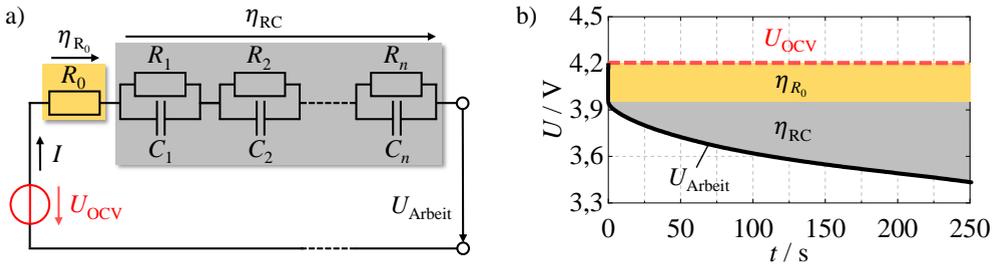


Abbildung 2.18: Aufbau eines Verhaltensmodells bestehend aus der hinterlegten Leerlaufspannung U_{OCV} , einem ohmschen Widerstand R_0 und n RC-Gliedern in a). Modellierter Arbeitsspannung U_{Arbeit} ausgehend von der Leerlaufspannung U_{OCV} abzüglich den Zellüberspannungen η_{R_0} und η_{RC} in b).

auch als *Internal Resistance Modell* (engl. internal resistance = Innenwiderstand) bezeichnet. Dieses Modell ist aber nur für konstante Strombelastung anwendbar, da es das zeitliche Verhalten der Zellüberspannung nicht berücksichtigen kann [Fot16]. Erweitert man das *Internal Resistance Modell* um ein RC-Glied, erhält man das sogenannte *Thevenin Modell* [Lia04, He11, Din19]. Das zusätzliche RC-Glied ermöglicht die Berücksichtigung zeitabhängiger Widerstandsbeiträge und damit eine realitätsnähere Abbildung einer Batterie unter Belastung. Eine größere Anzahl von RC-Gliedern verbessert die Genauigkeit der Spannungsvorhersage, erhöht aber gleichzeitig die Modellkomplexität [He11, Hu12, Weh15, Str17, Din19, Kar23]. Der Vorteil von Verhaltensmodellen liegt in der schnellen und meist automatisierten Parametrierung entweder im Frequenz- [Bul03, Far15] oder im Zeitbereich [Waa13b, Waa13a, Str17, Sch16, Kar20, Nav23], wobei die Zellparameter für das Modell in Abhängigkeit vom Ladezustand und der Temperatur bestimmt werden müssen. Im Allgemeinen zeichnen sich Verhaltensmodelle durch kurze Rechenzeiten aus, weshalb sie häufig in fahrzeugseitigen Mikrocontrollern des BMS zur Schätzung des Batteriezustands eingesetzt werden. Derartige Verhaltensmodelle erlauben jedoch keine physikalischen Rückschlüsse auf die zeitgleich auftretenden unterschiedlichen Verlustprozesse und können nur für den Zelltyp verwendet werden, für den die Zellparameter experimentell ermittelt wurden.

2.3.2 Physikalische Modelle

Physikalische Modelle beschreiben die in einer Batterie ablaufenden Prozesse auf der Basis physikalischer bzw. elektrochemischer Differentialgleichungen [New75] und unterscheiden sich damit diametral von den Verhaltensmodellen. Zur Lösung der Differentialgleichungen wird in

der Regel die Finite-Elemente-Methode (FEM)² eingesetzt. Die Modellparametrierung physikalischer Modelle ist experimentell anspruchsvoll, daher werden die notwendigen Modellparameter häufig nicht experimentell bestimmt, sondern es wird auf Literaturdaten zurückgegriffen. Zwar können viele Modellparameter über eine Modellanpassung an Messdaten bestimmt werden, was jedoch bei mehr als einem unbekanntem Zellparameter zu Uneindeutigkeiten in der Modellparametrierung führt. Auch die Modellvalidierung gestaltet sich schwierig, da nicht alle simulierten Größen an einer Zelle gemessen werden können. Physikalische Modelle ermöglichen jedoch die Berücksichtigung der Elektrodenmikrostruktur entweder über 3D-Mikrostrukturekonstruktionen oder einen Mikrostrukturgenerator [End14a, Joo21, Sch22]. Darüber hinaus können physikalische Modelle ein Verständnis für limitierende Verlustprozesse innerhalb der Batterie liefern und Lösungsansätze zur Überwindung dieser Limitierungen aufzeigen. Unter den Batteriemodellen weisen physikalische Modelle die höchste Modellkomplexität und Rechenzeit auf. Im Laufe der Jahre wurden daher unterschiedliche Möglichkeiten der Modellreduktion und Homogenisierung untersucht und entwickelt. Für einen detaillierten Überblick über physikalische Modelle unterschiedlicher Komplexität sei an dieser Stelle auf die Dissertation Schmidt [Sch22] verwiesen.

2.3.3 Physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle

Einen Kompromiss zwischen den Eigenschaften von Verhaltensmodellen und von physikalischen Modellen stellen sogenannte physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle dar, was in Abbildung 2.19 graphisch dargestellt ist. Physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle basieren meist auf Ersatzschaltbildelementen wie Warburg Elementen zur Beschreibung der Fick'schen Diffusion [Jac95, Las14, Ill14] oder der Modellierung von Grenzflächenprozessen mittels RQ-Gliedern [Ill12, Ill15, Sch17a]. Die Reihenschaltung und Parallelschaltung dieser Ersatzschaltbildelemente ermöglicht die Berechnung einer physikalisch motivierten Zellimpedanz. Im Folgenden wird ein Literaturüberblick über die wichtigsten physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodelle gegeben, auf denen die Modellentwicklung im Kapitel 4 dieser Arbeit aufbaut.

In der Dissertation Gantenbein [Gan19] wurde ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbildmodell entwickelt, welches mit Hilfe von Impedanzmessungen und Zeitbereichsmessverfahren parametrisiert wurde. Durch die Transformation der Zellimpedanz vom Frequenz- in den Zeitbereich konnten zudem Lade- und Entladekennlinien modelliert werden. Das Modell berücksichtigt jedoch keine Mikrostrukturparameter der Elektroden. Dazu ist die Verwendung von sogenannten

² Bei der FEM handelt es sich um ein numerisches Lösungsverfahren für ein System von Differentialgleichungen, bei dem das Berechnungsgebiet in endlich viele Teilgebiete (finite Elemente) aufgeteilt wird.

gering Modellkomplexität, Rechenzeit, Informationsgehalt, Parametrierungsaufwand hoch

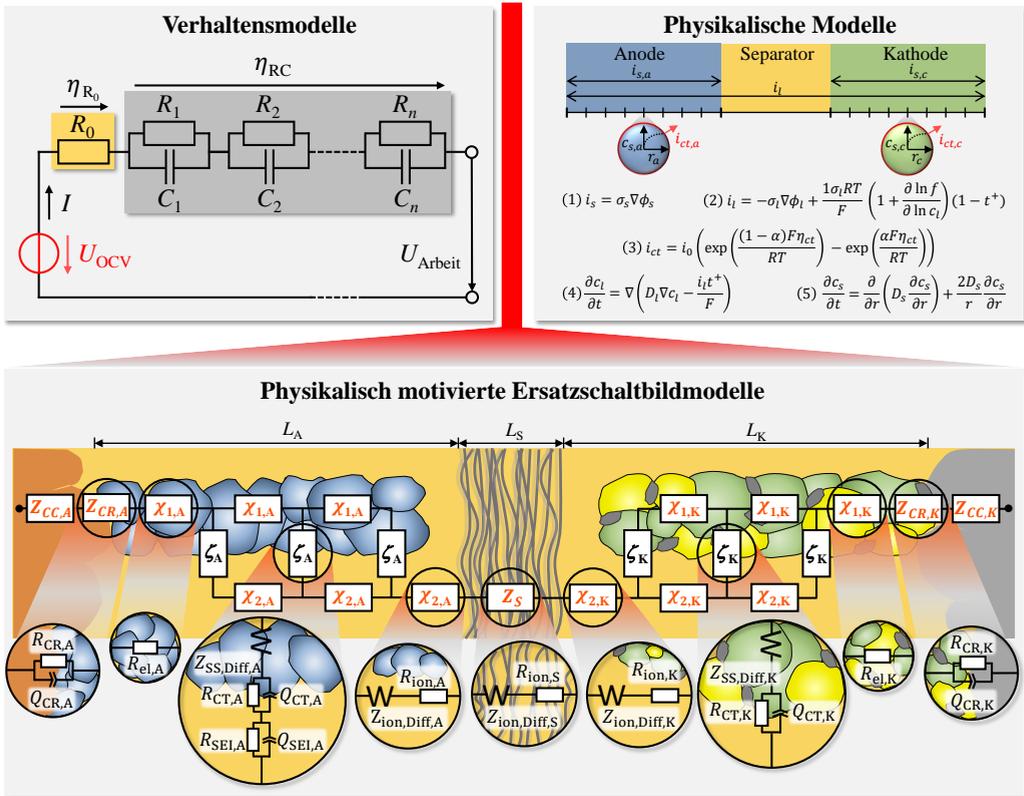


Abbildung 2.19: Verhaltensmodelle, physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle sowie physikalische Modelle und deren Einordnung hinsichtlich Modellkomplexität, Rechenzeit, Informationsgehalt und Parametrierungsaufwand. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Modellierungsansatz basiert auf einem physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodell und wird in Kapitel 4 ausführlich vorgestellt.

Kettenleitermodellen erforderlich, welche das Impedanzverhalten einer porösen Elektrode berücksichtigen [Eul60, Bar99, Qu01, Ogi12, Ill14, Ogi15, Ill15, Sch17b, Lan17, Sci17, Cos18, Bra18, Pri18, Bra19, Wei20, Moš21, Cos21, Dip21]. Die Impedanz eines 1D-Kettenleitermodells kann beispielsweise mit der homogenisierten Formel nach Bisquet et al. [Bis99], welche im Unterkapitel 2.2.2.5 vorgestellt wurde, berechnet werden. Kettenleitermodelle wurden bereits in mehreren Dissertationen des IAM-ET eingesetzt und für die jeweiligen Forschungsschwerpunkte weiterentwickelt. In der Dissertation Schönleber [Sch17b] wurde das Kettenleitermodell um eine Partikelgrößenverteilung erweitert. Die Dissertation Weiss [Wei20] verwendete Kettenleitermodelle, um die elektrochemischen Verlustprozesse während der Zellalterung zu quantifizieren. In der Dissertation Braun [Bra19] wurde ein homogenisiertes 1D-Kettenleitermodell zur Impedanzmodellierung von Festkörperbatterien entwickelt, wobei sowohl die Batteriegeometrie,

die Mikrostruktur der Elektroden als auch die elektrochemischen Eigenschaften der Festkörperbatterie berücksichtigt wurden. Um neben der stationären Zellimpedanz im Frequenzbereich auch das nichtlineare transiente Zellverhalten im Zeitbereich zu modellieren, wurde ein Verhaltensmodell an die physikalisch motivierte Zellimpedanz angepasst, wodurch die zugehörige Zellüberspannung und damit die Zellspannung im Zeitbereich berechnet werden konnten. Der Modellierungsansatz der Dissertation Braun bildet die zentrale Grundlage für die Modellentwicklung in Kapitel 4 dieser Arbeit, wobei die Modellstruktur im Rahmen dieser Arbeit erstmals auf Lithium-Ionen-Batterien mit Flüssigelektrolyt übertragen und weiterentwickelt wird.

Die physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodelle der Dissertation Gantenbein [Gan19] und der Dissertation Braun [Bra19] sind bei höheren Stromraten aus den folgenden Gründen nicht mehr in der Lage, die Zellspannung und damit die Energie- und Leistungsdichte der Zelle zuverlässig vorherzusagen: i) Zum einen führt ein inhomogener Ladezustand entlang der Elektrodenschichtdicke zu erhöhten Verlustüberspannungen während des Zellbetriebs. ii) Zum anderen bildet sich während des Zellbetriebs ein Gradient der Elektrolytkonzentration entlang der Zelldicke aus, welcher bei hohen Stromraten zu einer lokalen Verarmung der Elektrolytkonzentration und damit zu erhöhten Verlusten im ionischen Pfad der Elektrode führt [Ful94, Dan16, Gan19, Wei20].

2.3.4 Ableitung von Modellanforderungen

Aufbauend auf dem im Unterkapitel 2.3.3 dargestellten Stand der Technik im Bereich der physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodelle besteht die Forschungslücke in der Entwicklung einer physikalisch motivierten Modellstruktur, welche die genannten nichtlinearen Verlustprozesse bei erhöhten Stromraten berücksichtigt. Das Modell soll zudem eine hohe Recheneffizienz bei gleichzeitig hoher Modellgenauigkeit aufweisen. Daraus ergeben sich folgende Anforderungen:

- **Berücksichtigung physikalischer Verlustprozesse:** Das Modell muss alle physikalischen Verlustprozesse einer Lithium-Ionen-Batterie korrekt beschreiben. Nur so ist ein wissenschaftlicher Erkenntnisgewinn über die physikalischen Zusammenhänge in der Zelle und eine Übertragung auf andere Zellkonzepte und Materialsysteme möglich.
- **Erweiterung um nichtlineare Verlustprozesse:** Der Modellierungsansatz erfordert eine örtliche und zeitliche Auflösung, um nichtlineare Verlustprozesse basierend auf einem inhomogenen Ladezustand entlang der Elektrodendicke und der Elektrolytverarmung zu berücksichtigen.

- **Kompromiss zwischen Modellkomplexität und Rechenzeit:** Der physikalische Detaillierungsgrad steht in direkter Konkurrenz zur Rechenzeit des Modells. Um kurze Rechenzeiten zu gewährleisten, muss die Modellkomplexität durch Homogenisierungs- und Vereinfachungsannahmen gegenüber streng physikalischen Modellen reduziert werden.
- **Physikalische Modellparameter:** Um fundierte Modellergebnisse zu generieren, müssen quantitativ belastbare Modellparameter bestimmt werden, so dass Änderungen in der Modellparametrierung ihrer physikalischen Ursache zugeordnet werden können. Dies erfordert die Entwicklung umfangreicher experimenteller Charakterisierungs- und Analyse-routinen.
- **Experimentelle Modellvalidierung:** Das Modellverhalten muss gegen experimentelle Daten validiert werden. Nur so können realitätsnahe und dezidierte Aussagen aus den Modellergebnissen abgeleitet werden. Dies erfordert eine umfassende experimentelle Validierung der Modellergebnisse auf Gesamtzelebene sowie auf Elektrodenzebene im Frequenz- und Zeitbereich.

Um diesen Modellanforderungen gerecht zu werden, muss zunächst ein geeigneter Zelltyp für die Modellierung gefunden werden. Hierfür wird eine kommerzielle kleinformatige Pouchzelle des Herstellers Kokam verwendet, welche bereits in vorangegangenen Dissertationen am IAM-ET [Gan19, Wei20, Dip21] untersucht wurde und im Kapitel 3 vorgestellt wird. In der Dissertation Weiss [Wei20] wurden unter anderem die Mikrostrukturparameter der Kokam Pouchzelle bestimmt, welche für die Modellparametrierung im Kapitel 5 verwendet werden. Für die weitere Modellparametrierung sowie die Modellvalidierung wird auf die hervorragende Messtechnik und die zugehörigen Auswerteverfahren am IAM-ET zurückgegriffen, welche im Rahmen der vorangegangenen Dissertationen [Sch13a, Ill14, End14a, Wei20, Dip21] aufgebaut und erarbeitet wurden und für die Anforderungen dieser Arbeit weiterentwickelt werden. Die elektrochemische Charakterisierung von Einzelelektroden im Frequenz- und Zeitbereich erfolgt auf Basis der langjährigen Expertise des IAM-ET im Bereich von Experimentalzellaufbauten, wobei im Rahmen dieser Arbeit am IAM-ET erstmals ein neuartiges Zellgehäuse vom Typ PAT-Cell der Firma El-Cell GmbH zum Einsatz kommt, welches im Kapitel 3 vorgestellt wird. Die Modellentwicklung in Kapitel 4 basiert auf der ebenfalls langjährigen Expertise des IAM-ET auf dem Gebiet von Kettenleitermodellen mit physikalisch motivierten Ersatzschaltbildelementen [Sch13a, Ill14, End14a, Sch17b, Cos18, Bra19, Wei20], wobei zur Berücksichtigung nichtlinearer Verlustprozesse eine örtliche Auflösung ähnlich [vS16, Hah20, Gen21, Hah21] verwendet wird.

3 Experimentelles und Messergebnisse

Der erste Teil dieses Kapitels führt in die experimentellen Grundlagen ein, welche für das weitere Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Dies umfasst zunächst die Vorstellung der untersuchten kommerziellen Pouchzelle sowie des verwendeten Experimentalzellgehäuses und der Zellkonfigurationen. Es folgt die Vorstellung der in dieser Arbeit entwickelten Messstände sowie des Verfahrens zur elektrochemischen Elektrodencharakterisierung auf Basis von symmetrischen Experimentalzellen. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Messergebnisse dieser Arbeit präsentiert. Mit Hilfe von Variationsstudien wird zunächst die Vergleichbarkeit von Experimentalzelle und kommerzieller Pouchzelle untersucht. Außerdem werden die gemessenen Kennlinien der Pouchzelle vorgestellt. Abschließend erfolgt die Vorstellung der aufgezeichneten Vollzell-, Kathoden- und Anodenimpedanzen und die eindeutige Zuordnung der zugrundeliegenden Verlustprozesse an ihren physikalischen Ursprung.

3.1 Untersuchte Zelle

In dieser Arbeit wird eine kleinformatische kommerzielle Pouchzelle des Herstellers Kokam Co.,Ltd. (Siheung, Südkorea) umfassend charakterisiert, welche in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Es handelt sich dabei um eine Hochenergiezelle (HE) SLPB353452 mit einer Nennkapazität von 560mAh und einer Nennspannung von 3,7V. Die Zelle darf in einem Spannungsbereich zwischen 2,7V und 4,2V bei einem maximalen Ladestrom von 560mA (1C) und einem maximalen Entladestrom von 1120mA (2C) betrieben werden. Bei einem Zellbetrieb innerhalb der Herstellerspezifikationen werden 500 Vollzyklen mit einer Restkapazität von 80% der Nennkapazität garantiert. Weitere technische Daten zur Kokam Pouchzelle sind in der Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Kokam HE Zelle wurde bereits in der Dissertation Weiss [Wei20] untersucht, wobei die Zellchemie mittels REM und EDX (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy) analysiert wurde. Auf der Anodenseite konnte Kohlenstoff (Graphit) und auf der Kathodenseite eine Mischung (engl. blend) bestehend aus NCA (LiNiCoAlO_2) und LCO (LiCoO_2) nachgewiesen werden.

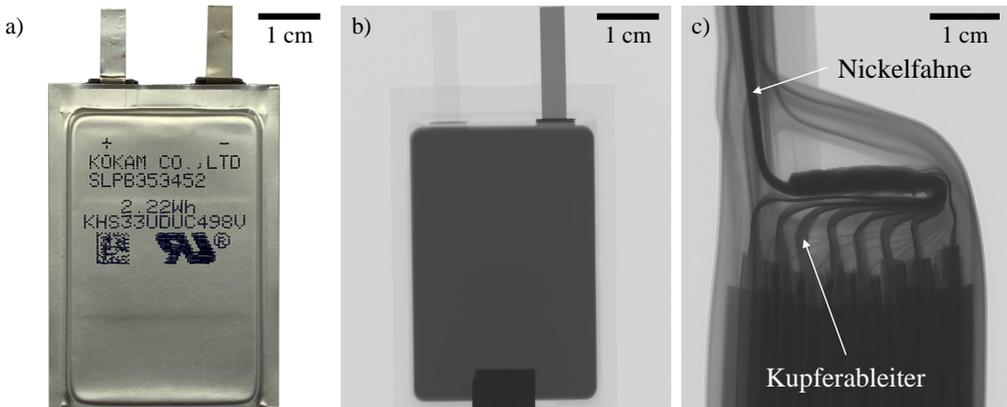


Abbildung 3.1: Geometrie der Kokam Hochenergiezelle: a) Außenansicht, b) Computertomographie-Bild Aufsicht, c) Computertomographie-Bild Seitenansicht.

Tabelle 3.1: Spezifikationen der Kokam Hochenergiezelle SLPB353452 [Kok09].

Größe	Formelzeichen	Wert
Nennkapazität	C_N	560 mAh
Nennspannung	U_N	3,7 V
Stromgrenzen	I_{Laden}	560 mA (1 C)
	I_{Entladen}	1120 mA (2 C)
Spannungsgrenzen	U_{min}	2,7 V
	U_{max}	$4,2 \text{ V} \pm 0,03 \text{ V}$
Betriebstemperaturen	T_{Laden}	0 °C bis 40 °C
	T_{Entladen}	-20 °C bis 60 °C
Außenabmessungen	l (Länge)	$52,0 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$
	b (Breite)	$33,5 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$
	d (Höhe)	$3,5 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$
Zellmasse	m	$12 \text{ g} \pm 1 \text{ g}$
Lebensdauer		> 500 Zyklen

3.2 Experimentalzellen

Für die elektrochemische Charakterisierung der Elektroden aus der Kokam Pouchzelle werden sogenannte Experimentalzellen eingesetzt. Dabei handelt es sich um Zellaufbauten mit einseitig beschichteten kreisrunden Elektroden. Zum Aufbau von Experimentalzellen wird zunächst

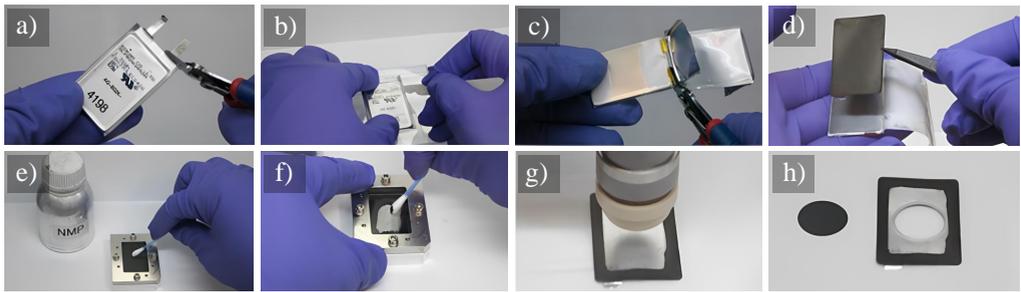


Abbildung 3.2: Arbeitsschritte zur Öffnung der Kokam Hochenergiezelle und anschließende Präparation der Elektroden für den Experimentalzellaufbau. Die Bilder sind der Dissertation Weiss [Wei20] entnommen.

die kommerzielle Pouchzelle geöffnet und die im Pouchbag befindlichen Elektroden sheets werden für den Experimentalzellaufbau vorbereitet. Die entsprechenden Arbeitsschritte werden im Folgenden vorgestellt.

3.2.1 Zellöffnung und Elektrodenpräparation

Vor der Zellöffnung wird die Kokam HE Zelle in einer Konstantstromphase CC (engl. constant current) mit einer Stromrate von $C/2$ bis zur unteren Spannungsgrenze von $2,7\text{ V}$ entladen. Dies minimiert das Sicherheitsrisiko bei der anschließenden Zellöffnung, da im entladenen Zustand weniger Energie in der Zelle enthalten ist. Für den Aufbau von Experimentalzellen werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Pouchzellen im Neuzustand BOL (engl. begin of life) verwendet. Die vollständig entladene Zelle wird in einer Glovebox der Firma MBraun GmbH (Garching, Deutschland) unter Argonatmosphäre mit einem Wasser- und Sauerstoffanteil kleiner $0,1\text{ ppm}$ geöffnet. Die dazu notwendigen Arbeitsschritte sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Zunächst werden die beiden nach außen geführten Ableiterfahnen bündig zum Pouchbag entfernt (a). Anschließend wird der Pouchbag mit einem Keramikskalpell aufgeschnitten (b) und die beiden Ableiterfahnen werden am Elektrodenstapel getrennt (c). Der Elektrodenstapel besteht aus acht beidseitig beschichteten Anoden-, sieben beidseitig und zwei einseitig beschichteten Kathodensheets sowie einem Separator. Der Separator liegt in sogenannter Z-Faltung zwischen den einzelnen Elektroden sheets vor, wobei der Zellstapel zusätzlich vom Separator umhüllt wird. Die einzelnen Elektroden sheets werden nun aus dem Elektrodenstapel entnommen (d) und in einem Bad aus Dimethylcarbonat (DMC) gewaschen, um mögliche Elektrolytrückstände zu entfernen. Da für den Aufbau im Experimentalzellengehäuse einseitig beschichtete Elektroden sheets benötigt werden, wird eine Seite der doppelt beschichteten Elektroden sheets mittels N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) entfernt. Hierzu wird ein speziell entwickelter Edelstahlrahmen verwendet, welcher die schonende Entfernung einer Seite des Aktivmaterials mittels Wattestäbchen/Zahnbürste ermöglicht (f). Als Ergebnis erhält man einseitig beschichtete Elektroden sheets,

Tabelle 3.2: Anzahl und Geometrie der Kathoden-, Anoden- und Separatorsheets der Kokam HE Pouchzelle.

Pouchzelle	Kathode	Anode	Separator
Anzahl einseitig beschichtet	2	0	-
Anzahl beidseitig beschichtet	7	8	-
Anzahl Separatorsheets	-	-	20
Länge	4,4 cm	4,4 cm	4,5 cm
Breite	2,95 cm	2,95 cm	3 cm
Gesamtfläche	207,68 cm ²	207,68 cm ²	262,27 cm ²

aus denen mit Hilfe der Stanze El-Cut (g) der Firma El-Cell GmbH (Hamburg, Deutschland) kreisrunde Elektrodensheets mit einem Durchmesser von 18 mm ausgestanzt werden, welche abschließend nochmals in einem DMC-Bad gereinigt werden (f). Bei sorgfältiger Vorgehensweise erhält man für jedes Elektrodensheet zwei kreisrunde Elektrodensheets, so dass insgesamt 16 kreisrunde Anoden- und 18 kreisrunde Kathodensheets für den anschließenden Experimentalzellaufbau zur Verfügung stehen.

Die geometrischen Abmessungen der einzelnen Elektrodensheets der Pouchzelle sind in Tabelle 3.2 aufgeführt und wurden nach der Zellöffnung in der Glovebox vermessen. Die Kokam HE Zelle wurde zusätzlich mittels Computertomographie untersucht. Abbildung 3.1 b) zeigt die Aufsicht der Zelle. Hierbei zeigt sich einerseits eine hohe Übereinstimmung mit den zuvor ermittelten geometrischen Abmessungen. Andererseits ist ein unterschiedlicher Bildkontrast der Ableiterfahnen zu erkennen, was auf unterschiedliche Materialien hindeutet. Eine EDX-Analyse zeigt Nickel als Anodenableiterfahne und Aluminium als Kathodenableiterfahne. In Abbildung 3.1 c) ist ein Querschnittsbild der Kokam HE Zelle dargestellt, in welcher die acht Anodenableiter (Kupfer) sowie deren Kontakt mit der Nickelableiterfahne deutlich zu erkennen sind.

3.2.2 Zellgehäuse

Für den Aufbau von Experimentalzellen wird im Rahmen dieser Arbeit das PAT-Cell Zellgehäuse der Firma El-Cell GmbH (Hamburg, Deutschland) verwendet. Hierbei handelt es sich um ein heliumdichtes Zellgehäuse, welches sowohl für Zwei- als auch für Drei-Elektroden-Setups verwendet werden kann [EL-22]. Abbildung 3.3 a) zeigt das äußere Erscheinungsbild des Zellgehäuses (oben) sowie die Kontaktierung der PAT-Cell über den Gehäuseboden in die sogenannte PAT-Clamp1 (unten). In Abbildung 3.3 b) ist der Aufbau der PAT-Cell in Form einer Explosionszeichnung dargestellt. Das Zellgehäuse besteht aus einem Zelldeckel, einem Polyethylen (PE) Dichtring, dem Zellstapel im sogenannten Insulation Sleeve, bestehend aus oberer Elektrode, Separator und unterer Elektrode, und dem Zellboden. Die obere bzw. untere Elektrode

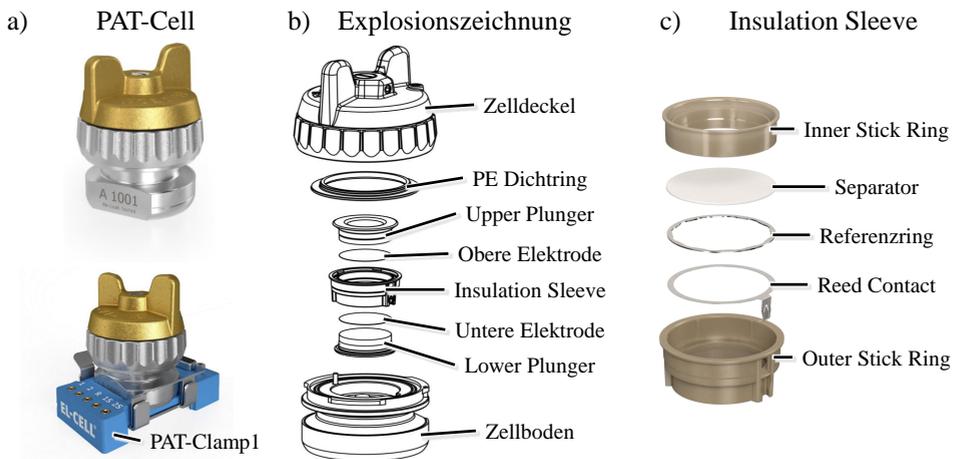


Abbildung 3.3: PAT-Cell Experimentalzellgehäuse der Firma El-Cell GmbH: a) PAT-Cell Zellgehäuse (oben) und PAT-Cell Zellgehäuse mit Kontaktierungseinheit PAT-Clamp1 (unten), b) Explosionszeichnung mit Einzelteilen, c) Aufbau eines Insulation Sleeves. Die Bilder wurden von der Firma El-Cell GmbH zur Verfügung gestellt.

im Zellstapel wird über den Upper bzw. Lower Plunger mit dem Zelldeckel bzw. dem Zellboden kontaktiert, wobei der Ableiter der Elektroden jeweils in Richtung des Plungers zeigt. Abbildung 3.3 c) zeigt den Aufbau des Insulation Sleeves bestehend aus dem Outer und Inner Stick Ring, welche den Reed Contact, den Referenzring und den Separator einschließen. Bis auf den PE-Dichtring, den Referenzring und den Reed Contact sind alle Teile des Zellgehäuses wiederverwendbar. Im Rahmen dieser Arbeit werden Insulation Sleeves aus Polyetheretherketon (PEEK) verwendet. Hierbei handelt es sich um einen hochtemperaturbeständigen thermoplastischen Kunststoff, welcher vor der Verwendung im Zellgehäuse bei 120°C und 1 mbar über 12h ausgeheizt wird, um mögliche Wasserrückstände zu entfernen. Als Referenzringe werden entweder Lithium-Referenzringe bestehend aus einem vernickelten Edelstahlring mit Lithiumbeschichtung¹ (Drei-Elektroden-Setup) oder Clamping-Ringe bestehend aus Edelstahl (Zwei-Elektroden-Setup) eingesetzt.

¹ Der Lithium-Referenzring wird von der EL-Cell GmbH durch das Eintauchen eines vernickelten Edelstahlrings in eine Lithiumschmelze hergestellt, wobei das flüssige Lithium nach dem Herausziehen aus der Schmelze an der Oberfläche des Edelstahlrings erstarrt.

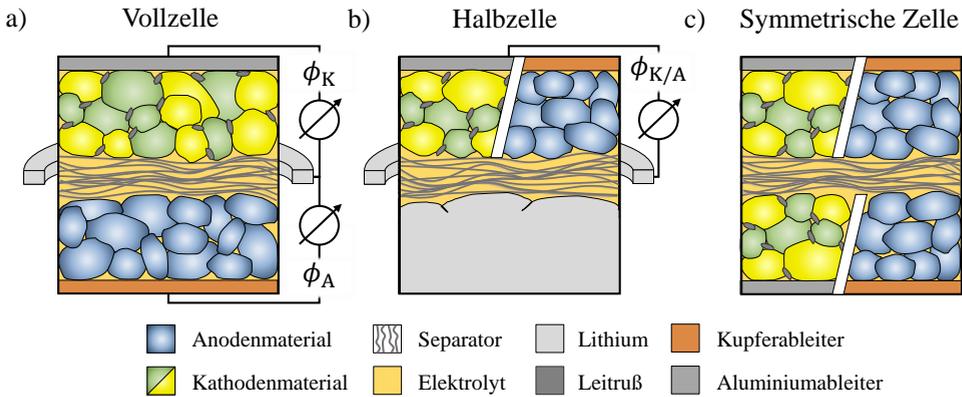


Abbildung 3.4: Experimentalzellkonfigurationen, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden: a) Vollzelle (Kathode | Separator | Anode) mit Lithium-Referenzring, b) Halbzellen (Elektrode | Separator | Lithium) mit Lithium-Referenzring, c) Symmetrische Zellen (Elektrode | Separator | Elektrode).

3.2.3 Zellkonfigurationen

Abbildung 3.4 zeigt die in dieser Arbeit eingesetzten Experimentalzellkonfigurationen, welche sich in a) Vollzellen, b) Halbzellen und c) symmetrische Zellen unterteilen lassen. Der Aufbau der Experimentalzellen erfolgt unter Argonatmosphäre in der Glovebox. Als Elektrolyt wird LP10-VC02 von BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland), bestehend aus 1M LiPF₆ in EC:EMC mit einem Massenverhältnis von 3:7 und einem Massenanteil von 2% VC verwendet, sofern nicht anders angegeben. Die Nennkapazität einer Experimentalzelle $C_{E,N}$ kann aus dem Flächenverhältnis der Experimentalzelle zur Pouchzelle berechnet werden und beträgt:

$$C_{E,N} = \frac{\pi \cdot (0,9 \text{ cm})^2}{207,68 \text{ cm}^2} \cdot 560 \text{ mAh} = 6,86 \text{ mAh} \quad (3.1)$$

Vollzellaufbau

Abbildung 3.4 a) zeigt den Aufbau einer Vollzelle in der Experimentalzellkonfiguration mit Lithium-Referenzring, bestehend aus einer Kathode, einem Separator und einer Anode. Der Vollzellaufbau wird in dieser Arbeit zur Aufnahme von Entladekennlinien bei variierenden Stromraten verwendet. Neben der Vollzellspannung können in diesem Zellaufbau auch die Elektrodenpotentiale zwischen der Kathode und dem Lithium-Referenzring ϕ_K und der Anode und dem Lithium-Referenzring ϕ_A abgegriffen werden. Somit erhält man neben den Vollzellentladekennlinien auch die Halbzellentladekennlinien der Elektroden in Abhängigkeit vom Ladezustand. Die

gemessenen Halbzellkennlinien der Experimentalzellkonfiguration werden im Kapitel 6 zur Validierung der modellierten Halbzellkennlinien verwendet. Im Abschnitt 3.5.1 wird der Einfluss unterschiedlicher Elektrolyte und Separatoren auf die spezifischen Entladekapazitäten in der Experimentalvollzelle untersucht.

Halbzellaufbau

Abbildung 3.4 b) zeigt den Aufbau einer Halbzelle mit Lithium-Referenzring, bestehend aus einer Anode bzw. Kathode, einem Separator und einer metallischer Lithiumelektrode. Die kreisrunde metallische Lithiumelektrode wird aus einer 380 μm dicken Lithiumfolie des Herstellers Sigma-Aldrich (Missouri, USA) mit einem Durchmesser von 18 mm ausgestanzt. Der Halbzellaufbau mit Lithium-Referenzring wird im Rahmen dieser Arbeit zur Aufnahme von Leerlaufkennlinien der Kathode und Anode verwendet, wobei die metallische Lithiumgegenelektrode als unendlich großes Lithiumreservoir angenommen wird. Zur Aufzeichnung der Leerlaufkennlinien wird der Strom zwischen der Elektrode und der Lithiumgegenelektrode eingepreßt und das Elektrodenpotential $\phi_{K/A}$ zwischen der Elektrode und dem unbelasteten Lithium-Referenzring abgegriffen. Neben der Aufzeichnung von OCP Kennlinien wird der Halbzellaufbau auch verwendet, um Elektroden für die Elektrodencharakterisierung in einen definierten Ladezustand zu bringen (siehe Abschnitt 3.4). Alle Halbzellaufbauten werden mit einem 230 μm dicken Glasfaservlies mit der Typenbezeichnung 516-0878(696) der Firma VWR (Pennsylvania, USA) und mit 200 μl LP10-V02 aufgebaut.

Symmetrischer Aufbau

Abbildung 3.4 c) zeigt den Aufbau einer symmetrischen Zelle im Experimentalzellaufbau bestehend aus zwei Elektroden mit identischem Ladezustand (Kathode | Separator | Kathode, Anode | Separator | Anode), welche durch einen Separator voneinander getrennt sind. Hierbei handelt es sich um ein Zwei-Elektroden-Setup. Da der PEEK Insulation Sleeve für den Aufbau immer einen Referenzring benötigt, wird an dieser Stelle anstelle des Lithium-Referenzrings ein Clamping-Ring aus Edelstahl eingesetzt. Das symmetrische Zellsetup wird im Rahmen dieser Arbeit für die Aufnahme von Impedanzspektren verwendet. Alle symmetrischen Zellen werden mit dem originalen 15 μm dicken Folienseparator der kommerziellen Kokam Pouchzelle mit 150 μl LP10-V02 aufgebaut. Die Entnahme des Kokam Separators aus der Pouchzelle und die Präparation für den Experimentalzellaufbau erfolgt entsprechend der Vorgehensweise aus der Dissertation Dippon [Dip21]. Um eine möglichst vollständige Benetzung des Separators durch den Elektrolyten zu erreichen, wird eine im Verhältnis zum Separatorvolumen große Elektrolytmenge eingesetzt, so dass der Elektrolyt aufgrund seiner Schwerkraft in den Folienseparator

eindringen kann. Während der Benetzung ändert der Folienseparator seine Farbe von anfänglich weiß zu transparent, was ein Zeichen für die vollständige Elektrolytbenetzung ist [Dip21]. Anschließend wird der überschüssige Elektrolyt abgegossen, um eine mögliche Verfälschung der Impedanz durch den Elektrolyteinfluss zwischen Ableiter und Plunger zu verhindern. Weitere Details zur elektrochemischen Charakterisierung von Elektroden mit Hilfe symmetrischer Zellen finden sich im Abschnitt 3.4.

3.3 Messstände

In diesem Abschnitt werden die beiden in dieser Arbeit verwendeten Messstände vorgestellt, welche im Folgenden nach ihren Messgeräteherstellern als *BaSyTec*-Messstand bzw. *Solartron*-Messstand bezeichnet werden. Der *BaSyTec*-Messstand wird für alle Gleichstrom-/ Gleichspannungsmessungen verwendet, während der *Solartron*-Messstand für die Aufnahme von Impedanzspektren eingesetzt wird. Neben dem grundsätzlichen Aufbau der Messstände werden im Folgenden auch die einzelnen Messgeräte und Klimaschränke vorgestellt.

3.3.1 BaSyTec-Messstand

Abbildung 3.5 zeigt den *BaSyTec*-Messstand. Dieser Messstand wurde im Rahmen der Dissertation Dippon [Dip21] aufgebaut und für diese Arbeit um zusätzliche Referenzkanäle erweitert, welche Messungen im Drei-Elektroden-Setup ermöglichen. Der Messstand besteht aus zwei Racks, wobei das linke 19 Zoll Rack den Messrechner sowie ein 16 Kanal CTS LAB-XL der Firma BaSyTec (Ulm, Deutschland) mit integrierter 16 Kanal Cell Measurement Unit (CMU) Einheit enthält. Neben dem Messrack befinden sich zwei Friocell 55 Klimaschränke der Firma MMM Group (München, Deutschland) mit jeweils 12 Einschubkanälen, welche ebenfalls in einem Rack untergebracht sind. Die Oberflächentemperatur der Kokam Pouchzelle wird mit Hilfe eines Negative Temperature Coefficient (NTC) Temperatursensor gemessen, welcher mit dem BaSyTec CTS LAB-XL verbunden ist. Details zum Einschub- und Schlittensystem, welches am IAM-ET entwickelt und im Rahmen dieser Arbeit erweitert wurde, kann dem Anhang A.1.3 entnommen werden. Für die Messungen im Drei-Elektroden-Setup wurde der Messstand im Rahmen dieser Dissertation mit einem Patchpanel und zusätzlichen 36 Anschlüssen² in der oberen Friocell 55 Klimakammer ausgestattet. Die Aufgabe des Patchpanels besteht darin, eine feste Verkabelung zwischen dem Patchpanel und der Klimakammer herzustellen. Die Verkabelung zwischen dem

² Von allen 12 Einschüben im Friocell 55 Klimaschränk wurden jeweils 3 Kabel zum Patchpanel geführt: 1) Spannungsmessung Pluspol, 2) Spannungsmessung Minuspol und 3) Referenzmessung, was insgesamt zu 36 zusätzlichen Anschlüssen führt.

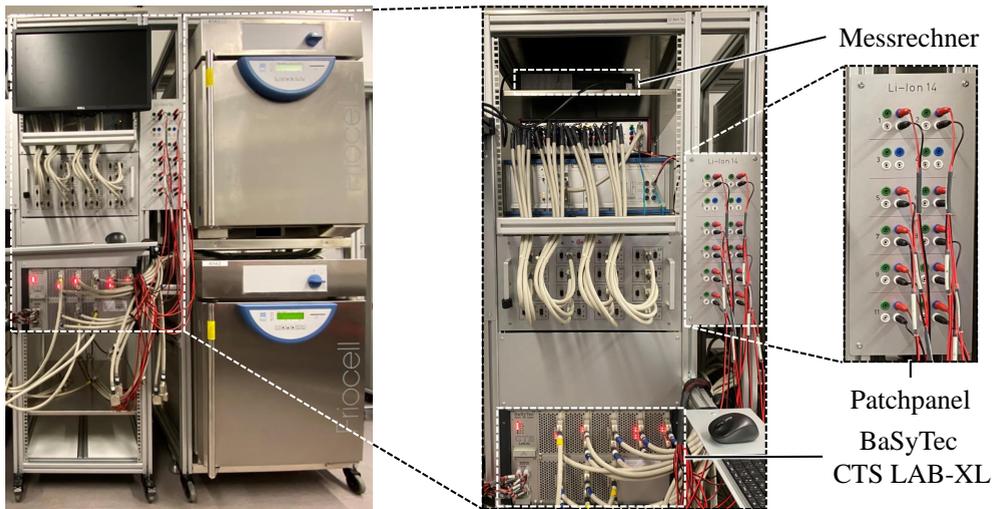


Abbildung 3.5: BaSyTec-Messstand bestehend aus einem Messrack links (Messrechner, Patchpanel, 16 Kanal BaSyTec CTS LAB-XL mit CMU Einheit) und zwei FrioCell Klimaschränken rechts.

Messgerät und dem Patchpanel kann jedoch je nach durchgeführter Messung flexibel verschaltet werden. Durch den Einsatz eines Patchpanels kann die Reproduzierbarkeit der Messungen deutlich erhöht werden, da für die Kontaktierung der Zellen nicht für jede Messung Kabel aufwändig in den Klimaschrank gelegt werden müssen. Die einzelnen CMU-Kanäle (Referenzkanäle) können flexibel mit den Steckplätzen des Patchpanels und mit den Einschüben der oberen Klimakammer verbunden werden.

BaSyTec CTS LAB-XL mit CMU-Einheit

Das verwendete BaSyTec CTS LAB-XL ist ein Zelltestsystem mit 16 Kanälen, welches sowohl galvanostatisch als auch potentiostatisch betrieben werden kann. Es handelt sich dabei um ein reines Gleichstrom/Gleichspannungs-Messgerät. Das CTS LAB-XL erlaubt Spannungen im Bereich $\pm 6\text{ V}$ mit einer Genauigkeit von 1 mV zu stellen. Darüber hinaus können Ströme bis $\pm 5\text{ A}$ gestellt werden, wobei im kleinsten Strombereich ($\pm 1\text{ mA}$) eine Genauigkeit von bis zu $0,2\mu\text{A}$ garantiert wird [BaS23b]. Die integrierte CMU-Einheit ermöglicht über 16 Kanäle die Messung weiterer Spannungssignale im Bereich von $\pm 6\text{ V}$ mit einer Genauigkeit von $200\mu\text{V}$ [BaS23a]. Weitere Details zum BaSyTec CTS LAB-XL sowie der CMU Einheit können der Tabelle A.1 im Anhang entnommen werden. Mit Hilfe der BaSyTec Batterietest Software ist es möglich, hochautomatisierte Messskripte auszuführen. Im Rahmen dieser Arbeit wird das BaSyTec CTS LAB-XL zur Formierung, zum gezielten Anfahren von Ladezuständen und zur Aufnahme von Entladekennlinien bei variierenden Stromraten verwendet. Die Referenzkanäle der CMU-Einheit

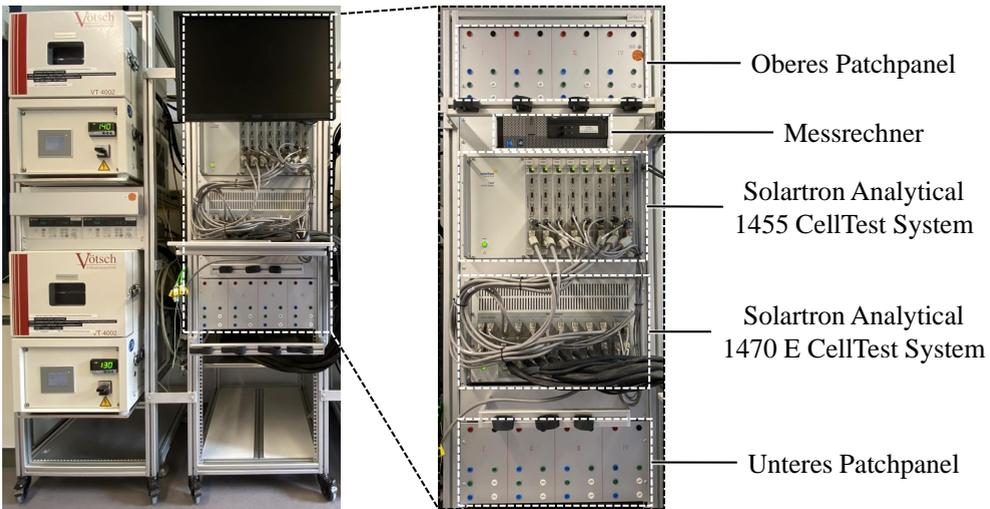


Abbildung 3.6: Solartron-Messstand bestehend aus einem Messrack rechts (Messrechner, 2 x Patchpanel, 8 Kanal Galvanostat/Potentiostat Solartron Analytical 1470 E CellTest System mit Frequency Response Analyzer (FRA) Solartron Analytical CellTest System 1455) und zwei Vötsch Klimaschränken im linken Rack.

ermöglichen zusätzlich die Messung der Elektrodenpotentiale im Drei-Elektroden-Setup zwischen den Elektroden und dem Lithium-Referenzring (siehe Abbildung 3.4 a) und b)).

3.3.2 Solartron-Messstand

Abbildung 3.6 zeigt den Solartron-Messstand. Auch dieser Messstand besteht aus einem 19 Zoll Messrack (rechts), in welchem sich ein Messrechner, ein 8-Kanal Potentiostat/Galvanostat (Solartron Analytical 1470E CellTest System) mit gekoppelter Impedanzmessbrücke (Solartron Analytical 1455 CellTest System) der Firma Ametek, Inc. (Pennsylvania, USA) und zwei Patchpanels befinden. Im Rack neben den Messgeräten befinden sich zwei Vötsch Klimaschränke der Schunk Group (Heuchelheim an der Lahn, Deutschland). Die Temperatur der beiden Klimaschränke wird während den Messungen jeweils mit einem Typ-K Temperatursensor überwacht, welcher an das Solartron Analytical 1470E CellTest System angeschlossen ist. Während es sich bei den Messgeräten und den Klimaschränken um kommerziell erhältliche Produkte handelt, wurden die beiden Patchpanel mit der zugehörigen Verkabelung im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und gefertigt.

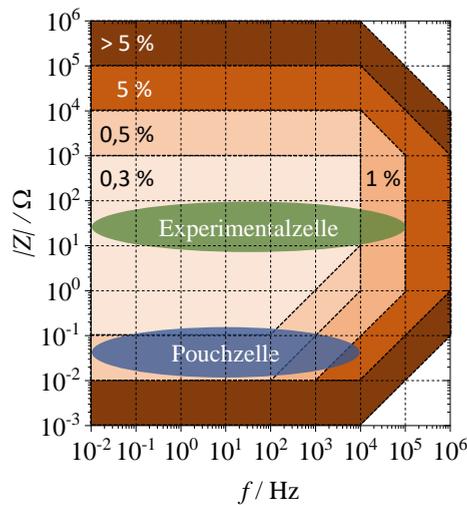


Abbildung 3.7: Relativer Messfehler des Solartron 1470E/1455 CellTest Systems dargestellt in Farbfeldern in Abhängigkeit vom Betrag der Impedanz und der Anregungsfrequenz [Sol22]. Der Impedanz- und Frequenzbereich der Kokam HE Zelle und der zugehörigen Experimentalzellen sind als blaue bzw. grüne Bereiche markiert.

Solartron Analytical CellTest System 1470E/1455

Beim Solartron Analytical CellTest System 1470E/1455 handelt es sich um eine Kombination aus einem 8 Kanal Potentiostat/Galvanostat 1470E in Verbindung mit einer 8 Kanal FRA (engl. Frequency Response Analyzer) Impedanzmessbrücke 1455. Mit der Kombination aus Potentiostat/Galvanostat und Impedanzmessbrücke ist es möglich, automatisierte Zyklisierungs- und Impedanzmessungen durchzuführen. Der Spannungsbereich des 1470E liegt zwischen -3 V und 10 V , wobei die Spannung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1\%$ eingestellt werden kann. Der einstellbare Strombereich beträgt $\pm 4\text{ A}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1\%$. Der 1455 FRA arbeitet im Frequenzbereich von $10\text{ }\mu\text{Hz}$ bis 1 MHz für Impedanzen von $1\text{ m}\Omega$ bis $1\text{ M}\Omega$. Weitere Details zum Solartron CellTest System 1470E/1455 können der Tabelle A.2 im Anhang entnommen werden. Mit Hilfe der Software Multistat ist es möglich, hochautomatisierte Messabläufe, wie z.B. das Anfahren eines Ladezustands mit anschließender Impedanzmessung, durchzuführen. Im Rahmen dieser Arbeit wird das 1470E/1455 verwendet, um die Impedanzen an gezielten Arbeitspunkten sowohl für die kommerzielle Pouchzelle als auch für Experimentalvollzellen und symmetrische Experimentalzellen aufzuzeichnen.

Abbildung 3.7 zeigt den vom Hersteller angegebenen relativen Fehler bei der Impedanzmessung des Solartron 1470E/1455 CellTest Systems in Abhängigkeit vom Betrag der gemessenen Impedanz und der Frequenz. Der relative Messfehler der Impedanzmessbrücke nimmt für hohe und niedrige Impedanzen sowie bei hohen Frequenzen zu. Weiterhin ist der Impedanzbereich der in

Tabelle 3.3: Messparameter zur Aufnahme von Impedanzspektren an der kommerziellen Kokam Pouchzelle und den Experimentalzellen (Anregungsamplitude \hat{U} , Anzahl logarithmisch verteilter Frequenzpunkte pro Dekade N_f , Einschwingzyklen bzw. Einschwingzeit N_{Ein} bzw. t_{Ein} , Integrationszyklen bzw. Integrationszeit N_{Int} bzw. t_{Int} , Strommessbereich I_{Mess}).

Zelle	Messparameter	1 MHz ... 10Hz	10Hz ... 0,1 Hz	0,1 Hz ... 0,05 Hz
Kokam Pouchzelle	\hat{U}	10 mV	10 mV	5 mV
	N_f	12	12	6
	N_{Ein}, t_{Ein}	1 s	10	2
	N_{Int}, t_{Int}	2 s	15	3
	I_{Mess}	Auto	Auto	Auto
Experimentalzellen	\hat{U}	10 mV	10 mV	5 mV
	N_f	20	12	6
	N_{Ein}	200	5	1
	N_{Int}	700	50	3
	I_{Mess}	500 μ A	500 μ A	500 μ A

dieser Arbeit untersuchten Pouchzelle und der zugehörigen Experimentalzellen dargestellt. Es zeigt sich, dass der relative Messfehler im vermessenen Impedanz- und Frequenzbereich beider Zellen in weiten Bereichen unter 0,5 % liegt. Mögliche Messfehler bedingt durch das Messgerät können daher für die weitere Auswertung der Messdaten vernachlässigt werden.

Tabelle 3.3 zeigt die Messparameter für die Aufnahme eines Impedanzspektrums der Kokam Pouchzelle und der Experimentalzellen im Frequenzbereich von 5 mHz bis 1 MHz bei potentiostatischer Anregung. Die Messparameter wurden manuell optimiert, um eine hohe Messdatenqualität (geringe Kramers-Kronig-Residuen) der aufgezeichneten Spektren zu erhalten. Im Abschnitt 3.5.3 werden die entsprechenden Kramers-Kronig-Residuen diskutiert.

3.4 Impedanzmessung in symmetrischen Experimentalzellen

Die Elektroden der Kokam Pouchzelle werden im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der EIS in einem symmetrischen Experimentalzellaufbau charakterisiert. Da der Ladezustand von Elektroden im symmetrischen Zellaufbau (Elektrode | Separator | Elektrode) nicht geändert werden kann, wurde ein spezielles Verfahren entwickelt, um die Elektroden in Abhängigkeit ihres Ladezustands zu charakterisieren, welches in Abbildung 3.8 dargestellt ist. Für den Aufbau einer symmetrischen Zelle (Elektrode | Separator | Elektrode) werden zunächst zwei Halbzellen (Elektrode

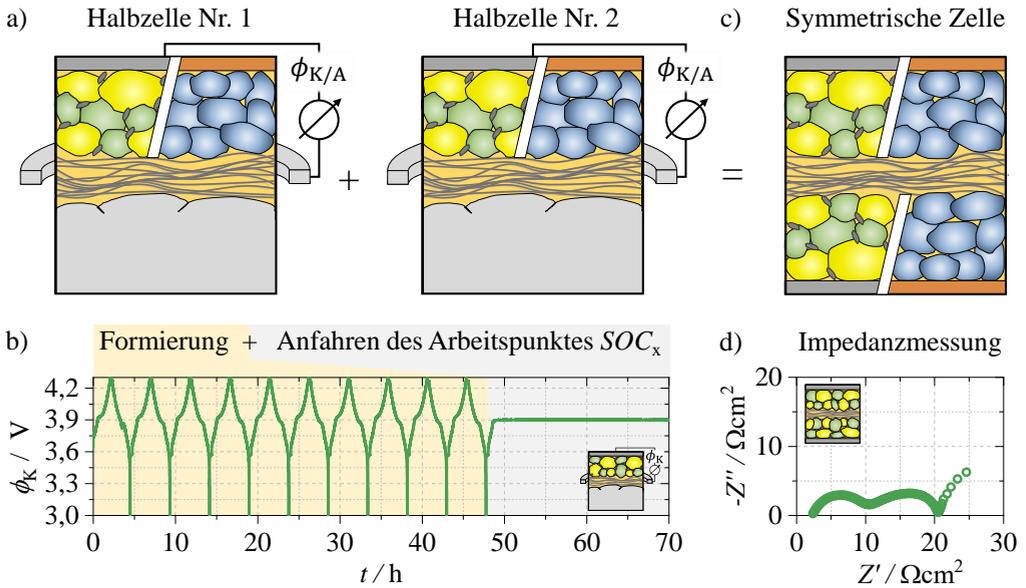


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Routine zur Elektrodencharakterisierung mit Hilfe von symmetrischen Experimentalzellen: a) Aufbau von zwei Halbzellen (Elektrode | Separator | Lithium), b) Formierung und Anfahren des Ladezustands SOC_x (Darstellung für Kathodenhalbzelle), c) Einbau der beiden Elektroden in eine symmetrische Zelle (Elektrode | Separator | Elektrode), d) Aufnahme von Impedanzen im symmetrischen Zell-Setup (Beispiel: Kathodenimpedanz).

| Separator | Lithium) in der Glovebox aufgebaut (a)). Anschließend werden die beiden Halbzellen am *BaSyTec*-Messstand formiert und der Ladezustand SOC_x wird angefahren (b)). Daraufhin werden die beiden Halbzellen erneut in die Glovebox eingeschleust und es wird eine symmetrische Zelle aus den beiden Elektroden mit Ladezustand SOC_x hergestellt (c)). Abschließend wird die Impedanz der symmetrischen Zelle am *Solartron*-Messstand vermessen (d)).

In Experimentalhalbzellen beeinflusst die Überspannung der metallischen Lithiumgegenelektrode das tatsächliche Elektrodenpotential. Daher werden in dieser Arbeit Experimentalhalbzellen mit Lithium-Referenzring (Drei-Elektroden-Setup) verwendet, welche es erlauben, das Elektrodenpotential zwischen der Elektrode und dem unbelasteten Lithium-Referenzring abzugreifen. Abbildung 3.9 zeigt beispielhaft sowohl die Anodenhalbzellspannung U_A (blau) zwischen der Anode und der Lithiumgegenelektrode als auch das Anodenpotential ϕ_A (rot) zwischen der Anode und dem unbelasteten Lithium-Referenzring während einer Zyklisierung mit einer Stromrate von $C/10$. Während einer OCV-Phase liegen die Anodenhalbzellspannung und das Anodenpotential übereinander. Unterschiede zwischen den beiden Potentialen U_A und ϕ_A im Lastfall sind daher auf die Überspannung der metallischen Lithiumgegenelektrode zurückzuführen. Während des ersten Entladezyklus innerhalb der ersten 11,6h zeigt sich eine deutliche Diskrepanz zwischen beiden Spannungssignalen (grauer Bereich), welche auf die Überspannung und damit auf

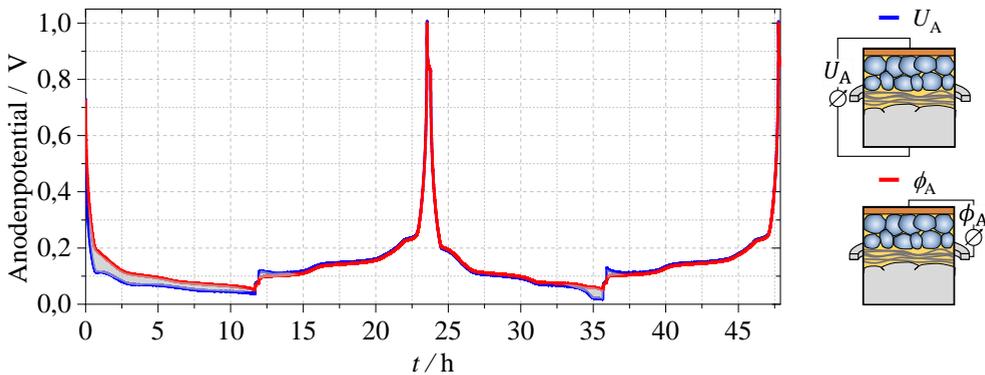


Abbildung 3.9: Anodenhalbzellspannung U_A (blau) bei $T = 25^\circ\text{C}$ gemessen zwischen der Anode und der metallischen Lithiumgegenelektrode sowie das Anodenpotential ϕ_A (rot) gemessen zwischen der Anode und dem Lithium-Referenzring. Die Differenz zwischen beiden Spannungssignalen (grau) entspricht der Lithiumüberspannung.

elektrochemische Verluste an der metallischen Lithiumgegenelektrode zurückzuführen sind. In den darauffolgenden Zyklen schwächt sich die Differenz zwischen den beiden Potentialen deutlich ab. Die anfänglichen Überspannungsverluste der Lithiumelektrode sind auf chemische Reaktionen zwischen der metallischen Lithiumelektrode und dem Elektrolyten u.a. zur Bildung der SEI-Schicht zurückzuführen [Lee15, Li18], was beim Einsatz von metallischen Lithiumgegenelektroden unvermeidbar ist. Für die Kathodenhalbzellen zeigen sich ebenfalls Abweichungen zwischen der Kathodenhalbzellspannung U_K und dem Kathodenpotential ϕ_K . Da sowohl für die Formierung als auch das gezielte Anfahren des Ladezustands der Elektroden die unverfälschten Elektrodenpotentiale benötigt werden, wird das Elektrodenpotential in Halbzellaufbauten mit metallischer Lithiumgegenelektrode immer zwischen der Elektrode und dem Lithium-Referenzring abgegriffen, wobei der Strom zwischen der Elektrode und der metallischen Lithiumgegenelektrode in die Zelle eingeleitet wird.

Abbildung 3.10 a) zeigt den Messplan für die Formierung und das Anfahren des Ladezustands SOC_x der Anodenhalbzellen. Zur Formierung wird die Zelle in einer CC-Phase mit einer Stromrate von $C/10$ über zwei Zyklen zwischen $0,05\text{ V}$ und 1 V zyklert, wobei zwischen dem Lade- und Entladevorgang jeweils eine 15-minütige OCV-Phase folgt. Da das Anodenpotential gegenüber Lithium über einen weiten SOC-Bereich flach verläuft (siehe Abbildung 2.3), ist es nicht möglich, die einzelnen Ladezustände der Anode potentiostatisch anzufahren. Daher werden die Ladezustände der Anode ladungsgesteuert angefahren. Dazu wird die Anodenhalbzelle mit einer Stromrate von $C/20$ bis 1 V geladen und anschließend mit einer Stromrate von $C/20$ bis zur unteren Spannungsgrenze von $0,05\text{ V}$ entladen. Bei dieser niedrigen Stromrate sind die Überspannungsverluste der Anode vernachlässigbar, was eine zuverlässige Bestimmung der Anodenkapazität $Q_{C/20}$ ermöglicht. Nach einer 15-minütigen OCV-Phase wird der Ladezustand der Anode

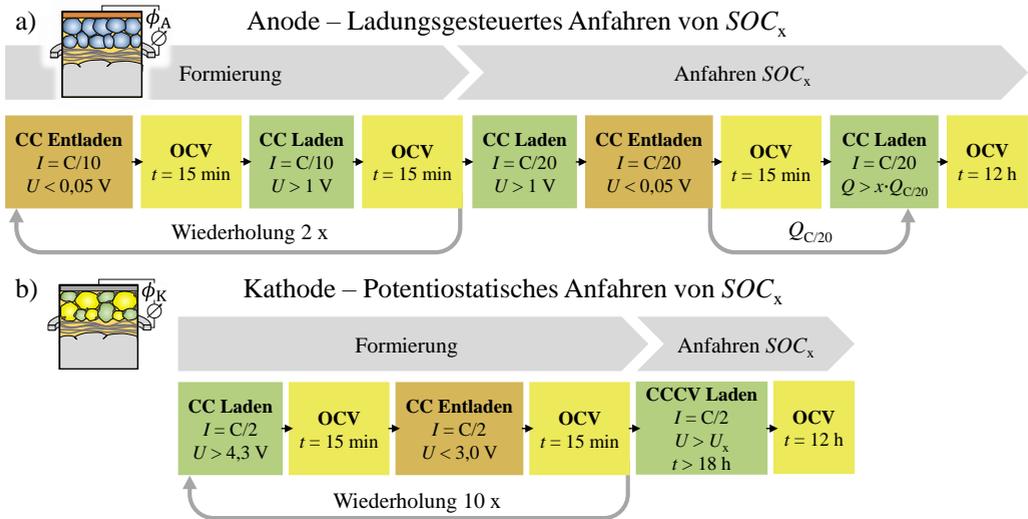


Abbildung 3.10: Messplan zur Formierung und zum Anfahren eines Ladezustands SOC_x für a) Anodenhalbzellen (ladungsgesteuert) und b) Kathodenhalbzellen (potentiostatisch).

SOC_x in Abhängigkeit von der zuvor bestimmten Anodenkapazität $Q_{C/20}$ mit einer Stromrate von $C/20$ angefahren. Eine abschließende OCV-Phase über 12h dient der Qualitätssicherung. Dabei wird überprüft, ob das Anodenpotential nach dem Anfahren des Ladezustands stabil bleibt und sich nicht durch Entladungseffekte ändert.

Abbildung 3.10 b) zeigt den Messplan für die Formierung und das Anfahren des Ladezustands SOC_x der Kathodenhalbzelle. Die Kathodenhalbzelle wird zunächst mit einer Stromrate von $C/2$ über zehn Zyklen zwischen 3V und 4,3V formiert, wobei zwischen der Lade- und Entladephase jeweils eine 15-minütige OCV-Phase folgt. Im Vergleich zum flachen Verlauf des Anodenpotentials verläuft das Kathodenpotential ausreichend steil, so dass ein Anfahren der Ladezustände SOC_x über die jeweiligen Spannungen U_x erfolgen kann. Nach der Formierung wird die Kathodenhalbzelle über das CC-CV Ladeprotokoll (engl. constant current constant voltage) in einer CC-Phase von $C/2$ bis zu einer Spannung von U_x des jeweiligen Ladezustands SOC_x geladen und anschließend über 18h in einer CV-Phase bei U_x gehalten. Die 18-stündige CV-Phase stellt sicher, dass der Strom so weit abklingt, dass sich das Kathodenpotential und damit der Ladezustand der Kathode nicht mehr ändert. Die abschließende 12-stündige OCV-Phase dient erneut zur Überwachung der Spannungsstabilität nach dem Anfahren des Ladezustands.

Nach dem Umbau der Elektroden aus den beiden Halbzellen in den symmetrischen Zellaufbau werden die symmetrischen Zellen für 12h kurzgeschlossen. Dadurch wird sichergestellt, dass eventuelle Unterschiede im Ladezustand zwischen den beiden Elektroden ausgeglichen werden und diese anschließend den gleichen Ladezustand aufweisen. Daraufhin wird die Zelle mit Hilfe

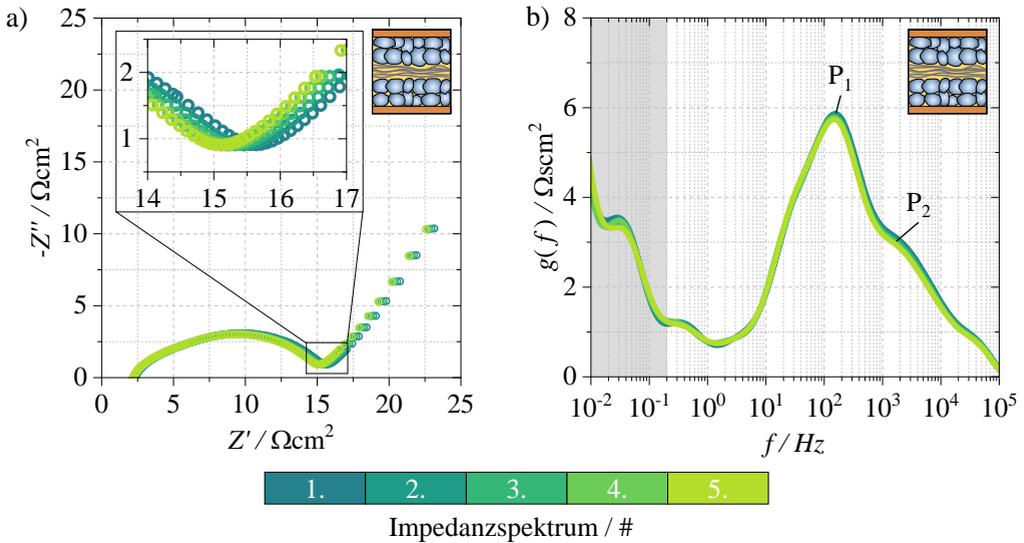


Abbildung 3.11: Fünf nacheinander aufgezeichnete Impedanzspektren einer symmetrischen Anodenzelle bei $SOC = 52\%$ und $T = 25^\circ\text{C}$ in a) mit zugehörigen DRTs in b).

der elektrochemischen Impedanzspektroskopie vermessen, wobei jeweils fünf aufeinander folgende Impedanzspektren gemessen werden. Zwischen den Messungen der einzelnen Impedanzspektren wird die symmetrische Zelle jeweils für 5 h in einer CV-Phase bei 0V gehalten. Die fünf aufgezeichneten Impedanzspektren dienen der Qualitätskontrolle, um mögliche Änderungen der Impedanz während der Messzeit festzustellen. Abbildung 3.11 a) zeigt beispielhaft fünf nacheinander aufgezeichneten Impedanzspektren einer symmetrischen Anode bei $SOC = 50\%$ und $T = 25^\circ\text{C}$. Da eine symmetrische Zelle jeweils zwei Elektroden enthält, sind die gezeigten Anodenimpedanzen halbiert, was auch für alle weiteren in dieser Arbeit gezeigten symmetrischen Impedanzspektren gilt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die fünf Anodenimpedanzen während der Messzeit nur geringfügig ändern. Die zugehörigen DRT-Spektren in Abbildung 3.11 b) bestätigen die Stabilität der symmetrischen Zelle. Während der Messzeit bleiben auch die beiden sichtbaren Peaks P_1 und P_2 nahezu unverändert. Die geringen Abweichungen zwischen den einzelnen Impedanzen können einerseits durch eine Entladung der beiden Anoden erklärt werden, wodurch sich der Ladezustand beider Elektroden ändert, was wiederum die gemessene Impedanz der symmetrischen Zelle beeinflusst. Andererseits können chemische Reaktionen zwischen dem Elektrolyten und der Anode stattfinden, wodurch sich Deckschichten auf der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel bilden [Che01, Trö06], welche ebenfalls die gemessene Impedanz beeinflussen. Zusammenfassend sind die Abweichungen zwischen den individuellen Impedanzen jedoch vernachlässigbar gering, was die Robustheit und Stabilität der Elektrodencharakterisierung mit Hilfe symmetrischer Zellen bestätigt. Alle weiteren aufgezeichneten symmetrischen

Anoden- und Kathodenimpedanzen bei variierenden Ladezuständen zeigen eine vergleichbare Stabilität der aufgezeichneten Impedanzen.

3.5 Messergebnisse

In diesem Unterkapitel werden die Messergebnisse vorgestellt, welche zur Modellparametrierung im Kapitel 5 und zur Modellvalidierung im Kapitel 6 verwendet werden. Im Kapitel 6 sollen neben den simulierten Vollzellspannungen auch die simulierten Elektrodenpotentiale gegen Messdaten validiert werden. Dazu ist es notwendig, die Kathoden- und Anodenpotentiale während eines Entladevorgangs mit hoher Übereinstimmung zur kommerziellen Kokam Pouchzelle zu vermessen. Die individuelle Vermessung der Elektrodenpotentiale ist in der Kokam Pouchzelle jedoch nicht ohne weiteres möglich. Aus diesem Grund werden Experimentalzellen im Drei-Elektroden-Setup mit einer Lithium-Ringreferenz aufgebaut (siehe Abbildung 3.4 a)), welche es erlauben, neben der Vollzellspannung auch die Kathoden- und Anodenpotentiale zu vermessen. Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass sowohl der Typ des verwendeten Elektrolyten als auch des Separators maßgeblich die gemessenen Kennlinien im Experimentalzellgehäuse beeinflussen. Im Folgenden sollen daher Variationsstudien durchgeführt werden, welche den Einfluss des Elektrolyten und des Separators auf die gemessenen Entladekennlinien im Experimentalzellaufbau systematisch untersuchen. Im zweiten Teil des Abschnitts werden die gemessenen Leerlaufkennlinien, die Kennlinienanalyse und die Entladekennlinien der Pouchzelle vorgestellt. Abschließend werden die gemessenen Impedanzspektren der kommerziellen Pouchzelle, der Experimentalvollzelle und der symmetrischen Zellaufbauten aus Abschnitt 3.4 vorgestellt und miteinander verglichen. Das Ziel dabei ist zum einen die eindeutige Zuordnung der Verlustprozesse der Vollzelle zur Kathode bzw. Anode und zum anderen die Zuordnung der Verlustprozesse zu ihrem jeweiligen physikalischen Ursprung. Die gemessenen Impedanzen werden sowohl zur Modellparametrierung im Kapitel 5 als auch zur Modellvalidierung im Kapitel 6 verwendet.

3.5.1 Variationsstudien zur Untersuchung der Vergleichbarkeit von Experimentalzelle und kommerzieller Pouchzelle

Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass Experimentalzellaufbauten für Stromraten oberhalb von 1C häufig einen vorzeitigen Einbruch der Vollzellspannung zeigen, was zu einer geringeren entnehmbaren Kapazität der Experimentalzelle im Vergleich zur kommerziellen Pouchzelle führt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die entnehmbare Kapazität

Tabelle 3.4: Übersicht der Elektrolyte und deren Eigenschaften für die durchgeführte Elektrolytvariation. Bei den prozentualen Angaben handelt es sich jeweils um Massenanteile.

Name	Hersteller	Leitsalz	Lösungsmittel	Anzahl Zellen
E1	BASF (LP10)	1 M LiPF ₆	EC:EMC 3 : 7 % + 2 % VC	3
E2	selbst gemischt	1 M LiPF ₆	EC:EMC 3 : 7 % + 2 % VC	3
E3	Sigma Aldrich	1 M LiPF ₆	EC:EMC 1 : 1 %	2
E4	Sigma Aldrich	1 M LiPF ₆	EC:DMC 1 : 1 %	3

der Experimentalzelle mit dem Verlauf der gemessenen Entladekennlinien korreliert. Bei den Experimentalzellaufbauten haben sowohl der eingesetzte Elektrolyt als auch der Separator einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Entladekennlinien und damit auf die entnehmbare Kapazität der Versuchszellen. Beim Öffnen der Zelle wird der Elektrolyt aus der kommerziellen Pouchzelle nicht entnommen und ist daher unbekannt. Der originale Folienseparator wird entnommen und wie in [Dip21] beschrieben für den Experimentalzellaufbau präpariert. Die Benutzbarkeit von Separatoren mit Elektrolyt erweist sich jedoch häufig als schwierig [Jeo12, Pfl14]. Im Folgenden soll daher die entnehmbare Zellkapazität bei einer Variation des verwendeten Elektrolyten und Separators bei variierenden Stromraten untersucht werden. Das Ziel dieser Untersuchung ist es, diejenige Kombination aus Elektrolyt und Separator für den Experimentalzellaufbau zu finden, welche eine bestmögliche Übereinstimmung mit den gemessenen Entladekennlinien der kommerziellen Kokam HE Pouchzelle zeigt. Abschließend werden die Entladekennlinien und die Impedanzen der Vollzelle zwischen dem Experimentalzellaufbau und der Pouchzelle verglichen und mögliche Abweichungen diskutiert.

Elektrolytvariation

In diesem Abschnitt werden Experimentalvollzellen im Drei-Elektroden-Setup mit den Elektroden und dem Folienseparator aus der Kokam Pouchzelle bei variierenden Elektrolyten untersucht. Tabelle 3.4 gibt einen Überblick über die verwendeten Elektrolyte, welche im Folgenden mit E1 bis E4 bezeichnet werden. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit werden jeweils mindestens zwei Zellen vermessen, was ebenfalls in Tabelle 3.4 aufgeführt ist. Um eine direkte Vergleichbarkeit zwischen den Experimentalvollzellen und der kommerziellen Zelle zu erreichen, werden beide Zelltypen mit demselben Messprotokoll analysiert, welches in Abbildung 3.12 dargestellt ist. Dazu werden die Zellen zunächst über zehn Zyklen mit einer Stromrate von $C/2$ formiert, wobei nach jedem Lade-/Entladevorgang eine 15-minütige Pause folgt. Anschließend werden Entladekennlinien aufgenommen, wobei die Zellen zunächst mit einer Konstantstromrate von $C/40$ vollständig entladen und dann mit der Stromrate von $C/2$ geladen werden. Daraufhin folgt ein Ladevorgang mit $C/40$ zur vollständigen Aufladung der Zelle. Anschließend

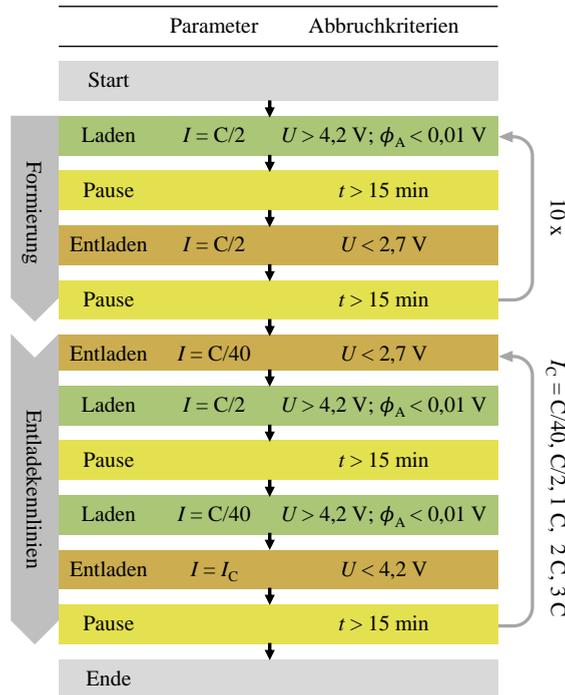


Abbildung 3.12: Messplan zur Aufzeichnung von Entladekennlinien bei variierender Stromrate für die Elektrolytvariation.

wird die Zelle mit der Entladestromrate I_C bis zur unteren Spannungsgrenze entladen. Während der gesamten Messung wird das Anodenpotential ϕ_A zwischen der Anode und dem Lithium-Referenzring im Experimentalzellaufbau mitgemessen. Da das Unterschreiten des Anodenpotentials ϕ_A unter 0 V zur metallischen Abscheidung von Lithium auf Anodenseite führt, auch bekannt als Lithiumplating [Dip21], wird während der Ladephase das zusätzliche Abbruchkriterium $\phi_A < 0,01 \text{ V}$ für die Experimentalzelle vorgegeben. Durch die Lade- und Entladephasen mit einer Stromrate von $C/40$ wird außerdem sichergestellt, dass während eines Ladevorgangs immer die gleiche Ladungsmenge in die Zelle eingebracht bzw. während eines Entladevorgangs aus der Zelle entnommen wird. Der Lade- und Entladevorgang wird für die Entladestromraten I_C von $C/40, C/2, 1 C, 2 C$ und $3 C$ wiederholt. Die untere und die obere Abbruchspannung während des gesamten Messplans sind $2,7 \text{ V}$ bzw. $4,2 \text{ V}$.

Abbildung 3.13 zeigt die gemittelten spezifischen Entladekapazitäten mit den Fehlerbalken der zugehörigen Standardabweichung in Abhängigkeit von der Entladerate für die Experimentalvollzellen mit den vier eingesetzten Elektrolyten E1 bis E4 und der kommerziellen Pouchzellen. Es

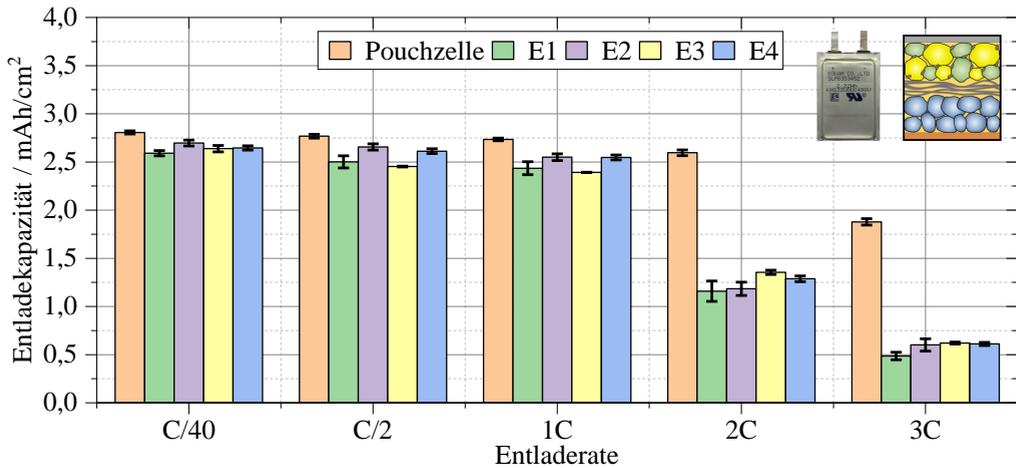


Abbildung 3.13: Spezifische Entladekapazitäten von Experimentalvollzellen in Abhängigkeit der Entladerate bei variierendem Elektrolyten (siehe Tabelle 3.4). Zum Vergleich ist die spezifische Entladekapazität der Kokam Pouchzelle (orange) dargestellt. Alle Messungen wurden bei $T = 25^\circ\text{C}$ durchgeführt.

zeigt sich, dass die Experimentalzellen mit den unterschiedlichen Elektrolyten für alle Stromraten eine ähnliche spezifische Entladekapazität aufweisen. Vergleicht man die spezifischen Entladekapazitäten der Experimentalzellen mit der spezifischen Entladekapazität der Kokam Pouchzelle, so zeigt sich, dass die Experimentalzellen für Stromraten von C/40 bis 1C eine etwas geringere spezifische Entladekapazität als die kommerzielle Pouchzelle aufweisen. Bei höheren Stromraten von 2C und 3C zeigen sich deutliche Unterschiede in der spezifischen Entladekapazität zwischen den Experimentalzellen und der Pouchzelle. So kann den Experimentalzellen bei einer Stromrate von 2C nur etwa die Hälfte und bei 3C nur etwa ein Drittel der spezifischen Kapazität der Pouchzelle entnommen werden.

Die geringe entnehmbare spezifische Entladekapazität der Experimentalzellen im Vergleich zur kommerziellen Zelle kann auf eine unzureichende Benetzung des Folienseparators mit Elektrolyt zurückgeführt werden. Während bei der Herstellung kommerzieller Zellen der Elektrolyt unter Vakuum in die Zelle eingezogen wird und somit die Benetzbarkeit des Separators mit Elektrolyt gefördert wird [Kor13, Woo15, Wey18, Hab19], ist die Elektrolytbenetzung bei Experimentalzellen deutlich gehemmt. Durch die geringe Benetzung des Separators mit Elektrolyt im Experimentalzellengehäuse enthält der Separator Bereiche, welche nicht vollständig oder nur unzureichend mit Elektrolyt gefüllt sind. Daraus ergeben sich verlängerte ionische Transportpfade innerhalb des Separators, was zu einem erhöhten ohmschen Widerstand des Separators und folglich zum verfrühten Erreichen der unteren Spannungsgrenze und damit zu einer geringeren spezifischen Entladekapazität führt. Bei geringen Stromraten spielen die verlängerten ionischen

Tabelle 3.5: Übersicht der Separatoren und deren Eigenschaften für die durchgeführte Separatorvariation mit dem Elektrolyt E1 (siehe Tabelle 3.4).

Name	Hersteller	Material	Dicke	Anzahl Zellen
S1	Kokam ¹	unbekannt	15 μm	3
S2	VWR ²	Glasfaser (GF)	230 μm	3
S3	Freudenberg [Fre18]	PET + Al ₂ O ₃	19 μm	2
S4	Omnipore Membran ³	PTFE	30 μm	2

Transportpfade nur eine untergeordnete Rolle. Bei hohen Stromraten hingegen führt die unzureichende Benetzung mit Elektrolyt jedoch zu einem frühzeitigen Einbruch der Zellspannung und damit zu einer geringeren spezifischen Entladekapazität.

Aufgrund der deutlichen Abweichung in der spezifischen Entladekapazität zwischen der Kokam Pouchzelle und der Experimentalzelle für erhöhte Stromraten von 2C und 3C soll im Folgenden der Einfluss unterschiedlicher Separatoren auf die spezifische Entladekapazität untersucht werden.

Separatorvariation

Die im Experimentalzellengehäuse verwendeten Separatoren S1 bis S4 mit Elektrolyt E1 sind in Tabelle 3.5 aufgeführt, wobei aus Gründen der Reproduzierbarkeit erneut mindestens zwei Zellen vermessen werden. Um die Ergebnisse aus der Separatorvariation direkt mit den Ergebnissen der Elektrolytvariation vergleichen zu können, wird der gleiche Messplan wie für die Elektrolytvariation verwendet, welcher in Abbildung 3.12 dargestellt ist.

Abbildung 3.14 zeigt die gemittelten spezifischen Entladekapazitäten mit den Fehlerbalken der zugehörigen Standardabweichung in Abhängigkeit von der C-Rate für die Pouchzelle und die Experimentalvollzellen mit variierenden Separatoren S1 bis S4. Für geringe Stromraten von C/40, C/2 und 1C zeigt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen der spezifischen Entladekapazität der Pouchzelle und den Experimentalzellen. Bei höheren Stromraten von 2C und 3C zeigen jedoch die beiden Separatoren S1 (Kokam, Material unbekannt) und S3 (Freudenberg, Polyethylenterephthalat (PET) + Aluminiumoxid (Al₂O₃)) eine deutlich verringerte spezifische Entladekapazität im Vergleich zur kommerziellen Pouchzelle. Im Gegensatz dazu zeigen die Experimentalzellen mit den Separatoren S2 (VWR, GF) und S4 (Omnipore, Polytetrafluorethylen

¹ Das Material des Separators aus der Kokam Zelle ist unbekannt. Vermutlich handelt es sich um einen Polyethylen (PP) / Polypropylen (PP) Separator.

² Gemessen mit Hilfe einer Mikrometerschraube.

³ Quelle: Merck Millipore (Omnipore Membran, PTFE, hydrophil, 0,1 μm , 47 mm, weiß, glatt).

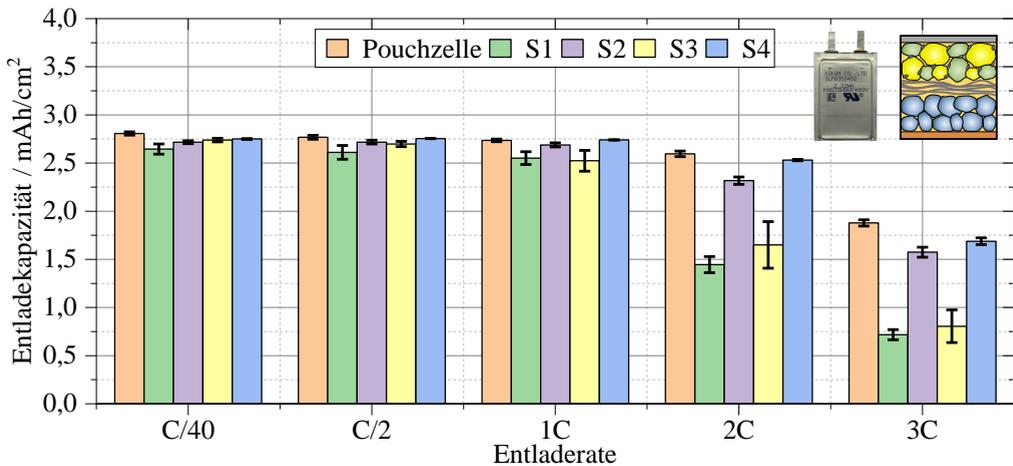


Abbildung 3.14: Spezifische Entladekapazitäten von Experimentalvollzellen in Abhängigkeit der Entladerate bei variierenden Separatoren (siehe Tabelle 3.5). Zum Vergleich ist jeweils die spezifische Entladekapazität der Kokam Pouchzelle (orange) dargestellt. Alle Messungen wurden bei $T = 25^\circ\text{C}$ durchgeführt.

(PTFE)) bis zu einer Stromrate von 3 C eine deutlich bessere Übereinstimmung in der spezifischen Entladekapazität mit der Kokam Pouchzelle.

Die unterschiedlichen spezifischen Entladekapazitäten bei Variation der Separatoren sind unter anderem auf deren Material, Schichtdicke, Porosität, Tortuosität sowie Benetzbarkeit mit Elektrolyt zurückzuführen [Dav20, Sau20].

Es erscheint zunächst verwunderlich, dass der Zellaufbau mit dem Separator S2 (VWR, GF) trotz seiner Dicke von $230\mu\text{m}$ eine höhere spezifische Entladekapazität aufweist als der Zellaufbau mit dem Separator S1 (Kokam, Material unbekannt) mit seiner deutlich geringeren Dicke von $15\mu\text{m}$. Der Separator S2 (VWR, GF) ist jedoch im Vergleich zum originalen Folienseparator S1 kompressibel, wodurch seine Dicke, eingespannt im PAT-Cell Experimentalzellengehäuse, geringer ist. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, beeinflusst zudem die Benetzbarkeit des Separators mit Elektrolyt die Entladekapazität der Zelle. Bereits der erste optische Eindruck zeigt, dass der Elektrolyt in den Separator S2 (VWR, GF) leichter und schneller eindringt als in den Separator S1 (Kokam, Material unbekannt), was zu einer deutlich geringeren Elektrolytbenetzung des Separators S1 führt.

Zusammenfassend zeigt der Experimentalzellaufbau mit dem Separator S4 (Omnipore, PTFE) und dem Elektrolyten E1 (EC:EMC Massenanteil 3 : 7% + 2% Massenanteil VC) die beste Übereinstimmung in der spezifischen Entladekapazität mit der kommerziellen Pouchzelle. Im Folgenden sollen daher die Entladekennlinien zwischen diesem Experimentalzellaufbau und der

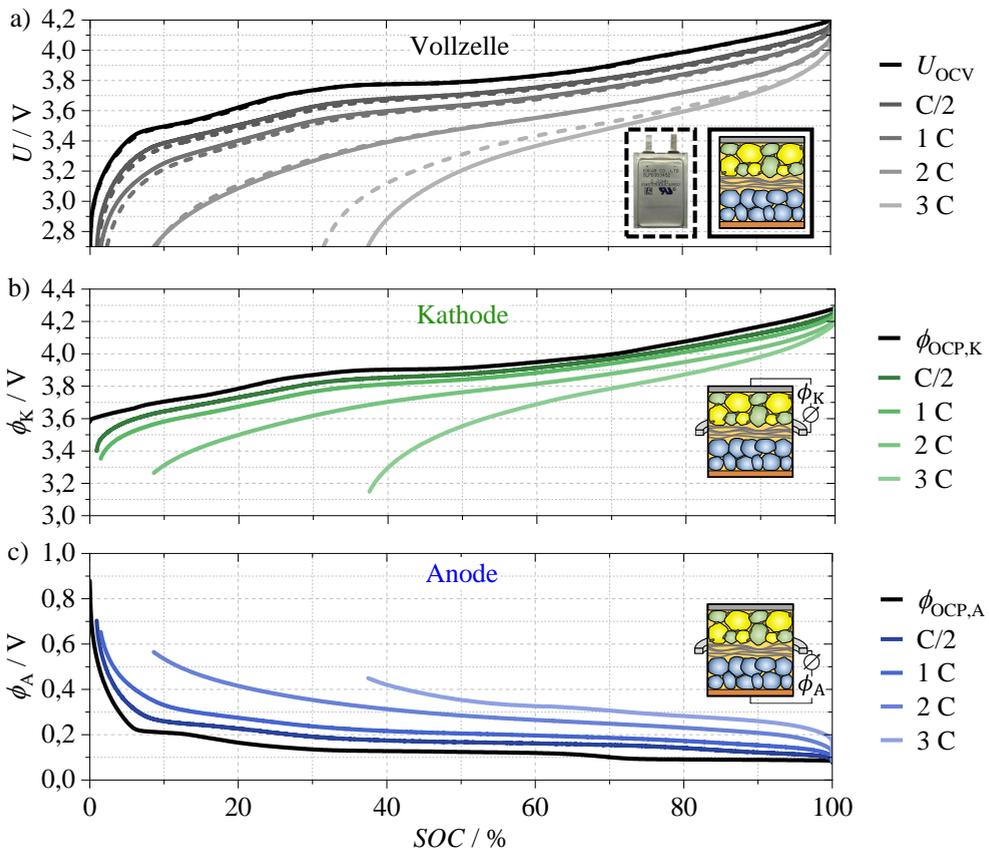


Abbildung 3.15: Vollzellentladekennlinien der Kokam Pouchzelle (gestrichelte Linie) und der Experimentalvollzelle (durchgezogene Linie) in a) mit zugehörigen Kathoden- und Anodenentladekennlinien gemessen im Drei-Elektroden-Setup der Experimentalzelle in b) und c) bei $T = 25^\circ\text{C}$.

kommerziellen Pouchzelle verglichen werden. Wie bereits zu Beginn des Abschnitts 3.5.1 beschrieben, können im Drei-Elektroden-Setup des Experimentalzellgehäuses neben der Vollzellspannung zusätzlich die Elektrodenpotentiale der Kathode und Anode gemessen werden. Diese Elektrodenpotentiale werden in Kapitel 6 zur Validierung der simulierten Kathoden- und Anodenpotentiale verwendet.

Vergleich der Entladekennlinien von Pouchzelle und Experimentalzelle

Abbildung 3.15 a) zeigt die Entladekennlinien der Experimentalvollzelle im Drei-Elektroden-Setup mit dem Separator S4 und dem Elektrolyten E1 (durchgezogene Linien) und der Kokam Pouchzelle (gestrichelte Linie). Sowohl die Leerlaufkennlinien als auch die Entladekennlinien

bis 2 C der Experimentalvollzelle stimmen gut mit der Kokam Pouchzelle überein. Auch die entnehmbaren Kapazitäten sind mit einer Abweichung von 0,1 % (0,5 C), 0,8 % (1 C) und 0,3 % (2 C) vergleichbar. Für eine Entladestromrate von 3 C zeigt sich jedoch eine deutliche Abweichung im Verlauf der Entladekennlinie für $SOC < 80\%$ und die Entladekapazität der Experimentalzelle wird im Vergleich zur Pouchzelle um 6 % unterschätzt. In der Experimentalzelle kann dies einerseits auf eine unzureichende Benetzung der Elektroden und des Separators mit Elektrolyt zurückgeführt werden. Andererseits spielen bei einer 3 C-Entladung thermische Effekte der Pouchzelle eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Während eine Erwärmung der Zelle im Experimentalzellgehäuse aufgrund der großen thermischen Masse vernachlässigt werden kann, erwärmt sich die Pouchzelle bei einer 3 C-Entladung an der Oberfläche um bis zu 9 K, wie in Abbildung 3.19 b) dargestellt. Bei höheren Temperaturen sinken daher die Überspannungsverluste und es kann mehr Kapazität aus der Zelle entnommen werden.

Neben den Vollzellentladekennlinien können im Drei-Elektroden-Setup der Experimentalzelle auch die zugehörigen Kathoden- und Anodenentladekennlinien gemessen werden, welche in den Abbildungen 3.15 b) und c) dargestellt sind. Die Entladekennlinien der Kathode verlaufen unterhalb der Kathodenleerlaufkennlinie $\phi_{OCP,K}$ und sinken mit steigender Stromrate und geringeren $SOCs$ deutlich ab. Die Entladekennlinien der Anode hingegen verlaufen oberhalb der Anodenleerlaufkennlinie $\phi_{OCP,A}$ und steigen mit steigender Stromrate zu geringeren $SOCs$ an.

Vergleich der Impedanzen von Pouchzelle und Experimentalzelle

Neben den Entladekennlinien sollen auch die Impedanzen der Pouchzelle und der Experimentalvollzelle verglichen werden. Damit soll unter anderem überprüft werden, ob eine zuverlässige Impedanzmessung mit Hilfe des PAT-Cell Experimentalzellgehäuses möglich ist. In Abbildung 3.16 a) ist beispielhaft die Vollzellimpedanz der Pouchzelle (schwarz) und der Experimentalvollzelle (rot) für $SOC = 50\%$ und $T = 25^\circ C$ dargestellt. Die gemessenen Impedanzen sind bezogen auf die jeweilige Zellfläche A_{Zelle} in der Einheit Ωcm^2 angegeben, was einen direkten quantitativen Vergleich zwischen der Kokam Pouchzelle und der eingesetzten Experimentalzelle ermöglicht. Widerstände, welche sich auf die Zellfläche beziehen, werden im Folgenden mit r bezeichnet. Der Schnittpunkt der Impedanzspektren mit der realen Achse entspricht dem gemessenen ohmschen Anteil des Impedanzspektrums und wird als $r_{0,mess}$ bezeichnet. Die beiden Impedanzspektren unterscheiden sich im gemessenen ohmschen Widerstand $r_{0,mess}$, wobei die kommerzielle Pouchzelle einen höheren gemessenen ohmschen Widerstand $r_{0,mess}$ aufweist. Die Abweichung des ohmschen Widerstands $r_{0,mess}$ lässt sich zum einen durch die unterschiedliche Induktivität der Zellaufbauten der Pouchzelle und der Experimentalzelle erklären. Die Pouchzelle weist im Vergleich zur Experimentalzelle eine höhere Induktivität auf, wodurch die gemessene Impedanz der Pouchzelle bereits bei einer geringeren Frequenz von 13,9 kHz verglichen

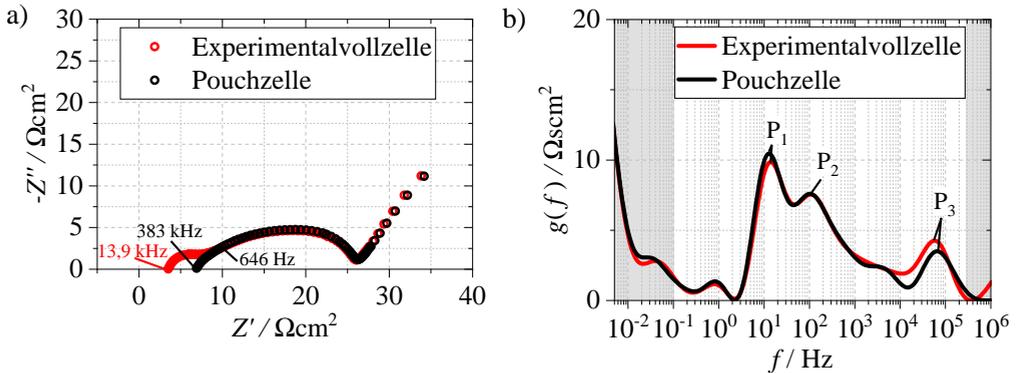


Abbildung 3.16: Vollzellimpedanz der Kokam Pouchzelle (schwarz) und der Experimentalvollzelle (rot) bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$ und $T = 25^\circ\text{C}$ in a) mit den zugehörigen DRTs in b).

zur Experimentalzelle von 383 kHz die x-Achse im Nyquistplot schneidet. Die hochfrequenten Polarisationsprozesse der Pouchzelle sind also in den positiven Imaginärteil verschoben. Zum anderen wird der Widerstand r_0 maßgeblich von der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten im Separator und den Elektroden beeinflusst. Der Elektrolyt der Kokam Pouchzelle ist unbekannt und unterscheidet sich vermutlich von dem der Experimentalzelle (siehe Abschnitt 3.2.3). Da die beiden Impedanzspektren jedoch ab einer Frequenz von 646 Hz nahezu deckungsgleich sind, spielt der Einfluss eines unterschiedlichen Elektrolyten keine wesentliche Rolle. Die zugehörigen DRT-Spektren sind in Abbildung 3.16 b) dargestellt, wobei die nieder- und die hochfrequenten Bereiche durch die kapazitiven und induktiven Anteile des Impedanzspektrums überlagert werden (grau hinterlegt) und daher physikalisch nicht interpretierbar sind. Es zeigen sich die Verlustprozesse P_1 bis P_3 , welche in ihrer Höhe und Peakfrequenz zwischen der Experimentalzelle und der kommerziellen Pouchzelle nahezu identisch sind. Lediglich der hochfrequente Prozess P_3 der Experimentalvollzelle ist leicht erhöht, was auf das bereits erwähnte unterschiedliche induktive Verhalten der beiden Zellaufbauten zurückzuführen ist, wodurch hochfrequente Prozesse der kommerziellen Pouchzelle nicht mehr vollständig im Impedanzspektrum aufgelöst vorliegen und somit zu einem geringeren Peak in der DRT führen. Für alle weiteren Ladezustände zeigt sich eine ähnlich gute Übereinstimmung zwischen den Impedanzen der Pouchzelle und den Experimentalvollzellen. Aufgrund der hohen Übereinstimmung der Impedanzen und DRTs der Experimentalvollzelle und der kommerziellen Pouchzelle zeigt es sich als erwiesen, dass das PAT-Cell Experimentalzellengehäuse belastbare Ergebnisse liefert und daher auch für weitere Impedanzanalysen eingesetzt werden kann.

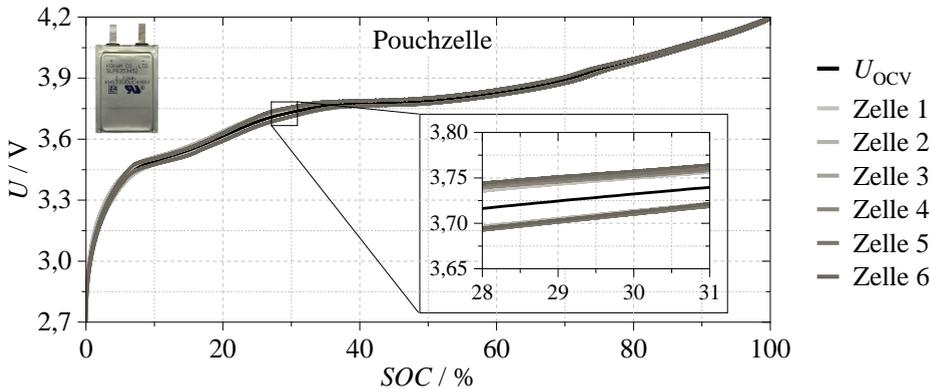


Abbildung 3.17: Leerlaufspannung $U_{OCV, \text{Vollzelle}}$ der kommerziellen Pouchzelle berechnet aus der Mittelung von C/40 Lade- und Entladekennlinien in Abhängigkeit des SOC bei $T = 25^\circ\text{C}$.

3.5.2 Kennlinien

Im Folgenden werden zunächst die Leerlaufspannung der Vollzelle und die Leerlaufpotentiale der Elektroden vorgestellt. Mit den Leerlaufpotentialen wird dann eine Kennlinienanalyse durchgeführt. Damit können die für die Elektrodencharakterisierung angefahrenen Arbeitspunkte der Elektroden aus Abschnitt 3.4 dem zugehörigen SOC der Vollzelle zugeordnet werden, was für die anschließende Modellparametrierung in Kapitel 5 benötigt wird. Für die Modellvalidierung in Kapitel 6 werden zudem Entladekennlinien der Vollzelle bei variierenden Stromraten benötigt. Aus diesen Entladekennlinien kann darüber hinaus die Energie- und Leistungsdichte der Zelle bestimmt werden, welche im Kapitel 6 zur Validierung der simulierten Energie- und Leistungsdichten verwendet werden.

OCV Kennlinie

Die Bestimmung der OCV Kennlinie in dieser Arbeit erfolgt durch ein quasistationäres Verfahren, bei welchem die Zelle mit einer Stromrate von C/40 entladen und geladen wird. Trotz der geringen Stromrate und der damit verbundenen geringen Verlustüberspannungen, zeigt sich dennoch eine Hysterese zwischen der Lade- und Entladekennlinie. Aus diesem Grund wird die OCV-Kennlinie aus der Lade- und Entladekennlinie gemittelt. Abbildung 3.17 zeigt die OCV Kennlinien $U_{OCV, \text{Vollzelle}}$ (schwarz) als Mittelwert von sechs Pouchzellen (Grautöne) in Abhängigkeit vom SOC im vom Hersteller angegebenen Spannungsbereich von 2,7V bis 4,2V.

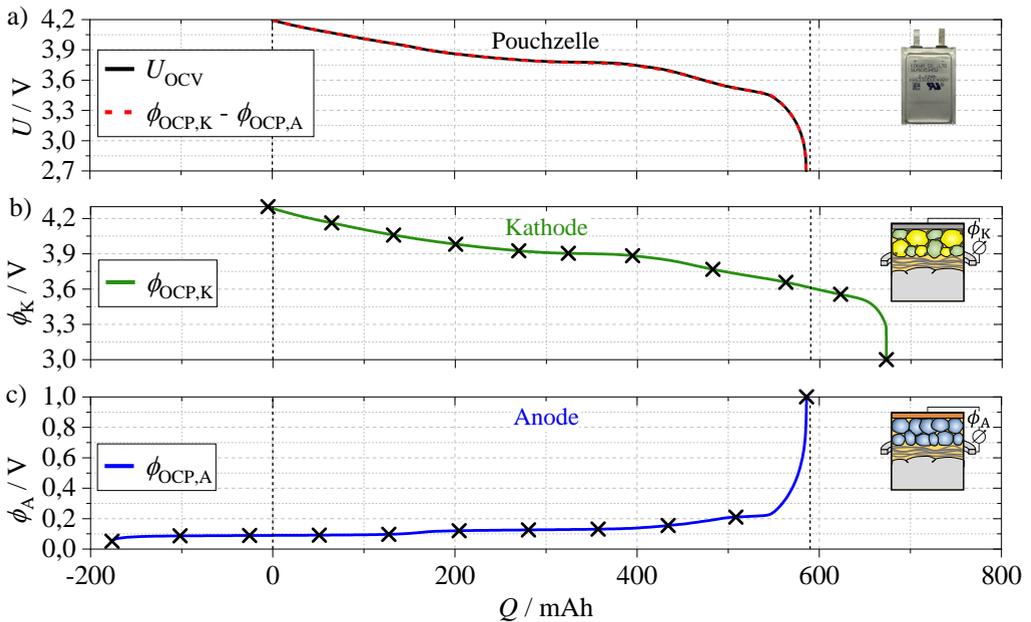


Abbildung 3.18: Ergebnisse der Kennlinienanalyse der Kokam Pouchzelle bei $T = 25^\circ\text{C}$: a) Gemessene Leerlaufkennlinie (schwarz) und Nachbildung der Leerlaufkennlinie aus der Kathoden- abzüglich der Anodenleerlaufkennlinie (rot gestrichelt), b) Leerlaufkennlinie der Kathode und c) Leerlaufkennlinie der Anode. Die schwarzen Kreuze zeigen die angefahrenen Arbeitspunkte für die Impedanzmessungen (siehe Tabellen A.5 und A.6).

Kennlinienanalyse

Die Leerlaufspannung der Pouchzelle berechnet sich aus dem Kathodenleerlaufpotential abzüglich dem Anodenleerlaufpotential (siehe Gleichung 2.6). Der Potentialbereich der Elektroden wird im realen Betrieb nicht vollständig ausgenutzt. Um das Abscheiden von metallischem Lithium, auch Lithium-Plating genannt, auf der Anodenseite zu verhindern, wird die Anodenkapazität größer ausgelegt als die Kathodenkapazität [Kas17]. Zur Analyse der ausgenutzten Kathoden- und Anodenkapazitäten wurde am IAM-ET die sogenannte Kennlinienanalyse entwickelt, welche in Abschnitt 2.2.1 eingeführt wurde. Hierbei werden die Kathoden- und Anodenpotentiale so gegeneinander gestreckt/gestaucht und verschoben, dass das Kathodenpotential abzüglich des Anodenpotentials die Vollzellspannung der Pouchzelle möglichst genau nachbildet. Die Halbzellpotentiale für diese Analyse werden im Halbzellaufbau (Elektrode | Separator | Lithium) gemessen, wobei das Elektrodenpotential zwischen der Elektrode und dem Lithium-Referenzring abgegriffen wird, wie bereits im Abschnitt 3.4 beschrieben. Die Kathoden- und Anodenleerlaufkennlinien $\phi_{\text{OCP,K}}$ und $\phi_{\text{OCP,A}}$ sind wie auch die OCV-Kennlinie der Pouchzelle eine Mittelung der C/40 Lade- und Entladekennlinie, wobei jeweils drei Halbzellen pro Elektrode für die Berechnung der Leerlaufpotentiale ausgewertet wurden. Abbildung 3.18 zeigt das Ergebnis der

Kennlinienanalyse. In Teilabbildung a) ist die Leerlaufkennlinie der Pouchzelle und das Ergebnis der Kennlinienanalyse (rot gestrichelt) dargestellt. Beide Kennlinien zeigen eine hohe Übereinstimmung, was die korrekte Verschiebung/Stauchung des Kathoden- und Anodenpotentials bestätigt. In den Teilabbildungen b) und c) sind die gestreckten/gestauchten und verschobenen Kathoden- und Anodenleerlaufkennlinie aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass in beiden Fällen der untere Potentialbereich in Bezug auf die Vollzellspannung, welche als senkrecht gestrichelte Linien dargestellt sind, ungenutzt bleibt. Die schwarzen Kreuze kennzeichnen die angefahrenen Ladezustände für die Elektrodencharakterisierung mit Hilfe der symmetrischen Zellen (vgl. Abschnitt 3.4), wobei die zugehörigen Impedanzspektren im Kapitel 3.5.3 diskutiert werden. Die Tabellen A.5 und A.6 im Anhang zeigen die Kathoden- und Anodenpotentiale mit den zugehörigen Ladezuständen und Spannungen der Vollzelle. Für die Kennlinienanalyse wurden neben dem Vergleich der Vollzellkennlinien und der Elektrodenpotentiale auch die DVAs (engl. differential voltage analysis) der Vollzellkennlinien und der Elektrodenpotentiale analysiert. Die entsprechende Auswertung ist im Anhang A.1.5 aufgeführt.

Entladekennlinien

Zur Validierung der simulierten Entladekennlinien der Vollzellen sowie der simulierten Energie- und Leistungsdichten im Kapitel 6 werden die gemessenen Entladekennlinien sowie die Energie- und Leistungsdichte der kommerziellen Pouchzelle benötigt. Für die Aufnahme der Entladekennlinien bei variierender Stromrate wird die Zelle zunächst mit einer Stromrate von $C/2$ bis zur oberen Spannungsgrenze von 4,2V geladen und anschließend mit einer Stromrate von $C/40$ erneut bis zur oberen Spannungsgrenze von 4,2V geladen. Daraufhin wird die Zelle mit den Entladestromraten I_C bis zur unteren Spannungsgrenze von 2,7V entladen, wobei sie danach erneut mit einer Stromrate von $C/40$ entladen wird. Die $C/40$ -Phasen am Ende der Lade- bzw. Entladephase stellen sicher, dass dieselbe Ladungsmenge in die Zelle eingebracht bzw. entnommen wird. Nur so ist eine zuverlässige Bestimmung der Entladekennlinien möglich. Der Lade-/Entladezyklus wird für die Entladestromraten I_C von $C/40$, $C/5$, $C/2$, $1C$, $2C$, $3C$, $4C$, $5C$, $6C$, $7C$ und $8C$ durchgeführt. Die Zellspannung der Pouchzelle ergibt sich aus der Leerlaufspannung OCV abzüglich den Verlustüberspannungen, welche mit steigender Stromrate zunehmen. Damit wird die untere Spannungsgrenze von 2,7V bei steigender Stromrate verfrüht erreicht und der Zelle kann weniger Kapazität entnommen werden.

Die Entladekennlinien der Kokam Pouchzelle für Stromraten von $C/40$ bis $8C$ in Abhängigkeit von der entnehmbaren Kapazität sind in Abbildung 3.19 a) dargestellt. Es zeigt sich, dass bei einer Stromrate von $1C$ eine Kapazität von 573mAh aus der Pouchzelle entnommen werden kann, was etwas mehr ist als die vom Hersteller angegebene Nennkapazität von 560mAh. Für die laut Hersteller maximal zulässige Entladestromrate von $2C$ (gestrichelte Linie) können der

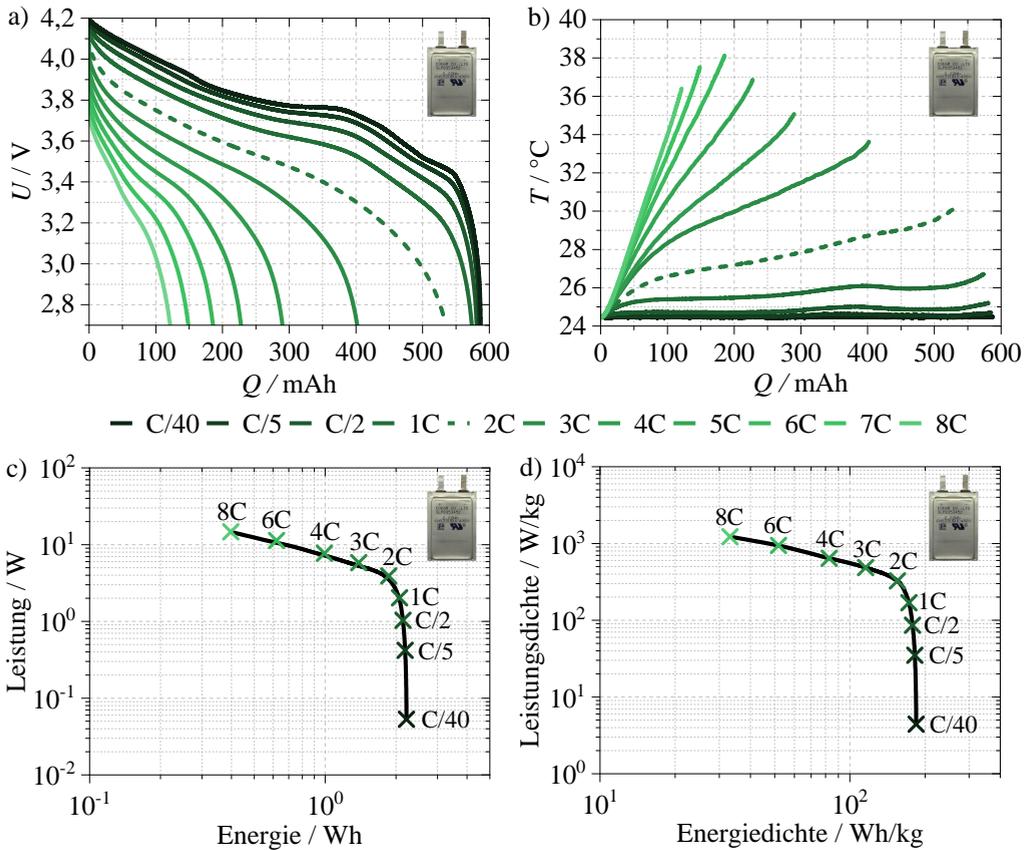


Abbildung 3.19: Entladekennlinien der Kokam HE Zelle in a) mit zugehöriger Oberflächentemperatur in b) bei einer Klimaschranktemperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ und Ragonediagramme in c) und d).

Zelle 535mAh entnommen werden. Bei steigenden Stromraten sinkt die entnehmbare Kapazität zunächst deutlich ab, wobei ab einer Entladerate von 4C eine verlangsamt Abnahmen der entnehmbaren Zellkapazität zu beobachten ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Kokam Pouchzelle mit Entladeraten bis zu 20C belastet, wobei noch 26mAh an Kapazität entnommen werden kann.

Abbildung 3.19 b) zeigt die Oberflächentemperatur der Kokam Pouchzelle während den Entladevorgängen bei variierenden Stromraten. Die maximale Oberflächentemperatur steigt zunächst bis auf $38,1^\circ\text{C}$ an für eine Entladerate von 6C. Für höhere Stromraten oberhalb von 6C verkürzt sich die Entladezeit und damit die Betriebszeit der Zelle, wodurch die maximale Oberflächentemperatur wieder absinkt. Es ist hierbei wichtig zu erwähnen, dass die gemessene Oberflächentemperatur von der Temperatur im Inneren der Zelle abweicht. Im Inneren der Zelle werden höhere

Temperaturen erwartet [Ma18, Che20, Jin22]. Thermische Effekte haben daher einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss bei erhöhten Stromraten auf die entnehmbare Kapazität.

Mit den Gleichungen 2.13 und 2.14 lassen sich aus den Entladekennlinien in Abbildung 3.19 a) die Energie und Leistung sowie die gravimetrische Energie- und Leistungsdichte berechnen, welche in Abbildung 3.19 c) und d) dargestellt sind. Für eine Stromrate von $C/40$ kann eine Energiedichte von 185 Wh/kg erreicht werden. Mit steigender Stromrate nimmt die Energiedichte ab, wobei bei einer Stromrate von $8C$ eine Leistungsdichte von $1,2 \text{ kW/kg}$ erzielt wird.

3.5.3 Impedanzanalyse

In diesem Abschnitt werden die gemessenen Vollzellimpedanzen der Kokam Pouchzelle sowie die zugehörigen Kathoden- und Anodenimpedanzen gemessen im symmetrischen Zellaufbau vorgestellt und diskutiert. Dabei wird zunächst die Messdatenqualität der aufgezeichneten Impedanzspektren mit Hilfe des linearen Kramers-Kronig-Validitätstests überprüft. Über einen Vergleich zwischen den Vollzellimpedanzen und den Elektrodenimpedanzen erfolgt mit Hilfe der DRT eine Zuordnung der Verlustprozesse an die jeweilige Elektrode. Zudem sollen die Verlustprozesse ihrem physikalischen Ursprung zugeordnet werden. Die gezeigten Elektrodenimpedanzen beziehen sich jeweils auf den *SOC* der Vollzelle, welcher durch die Kennlinienanalyse aus den Kathoden- und Anodenpotentialen in Abbildung 3.18 ermittelt wurde. Bei einem Vergleich der Impedanzen zwischen der Experimentalzelle und der Pouchzelle werden jeweils die nächstgelegenen Ladezustände der Vollzelle nach den Tabellen A.5 und A.6 im Anhang dieser Arbeit verwendet, wobei diese im Folgenden in den Graphiken bzw. im Text angegeben sind.

Überprüfung der Messdatenqualität

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein sensitives Messverfahren. Die Sicherstellung einer hohen Messdatenqualität ist daher essentiell für belastbare Ergebnisse. Nach Abschnitt 2.2.2.2, wird der lineare Kramers-Kronig-Validitätstest (LIN-KK) eingesetzt, um die Messdatenqualität von Impedanzspektren zu überprüfen. Abbildung 3.20 a) zeigt einerseits die gemessene Impedanz der Pouchzelle bei $\text{SOC} = 50\%$ und $T = 25^\circ\text{C}$ (blau) sowie den zugehörigen LIN-KK Fit (rot). In Abbildung 3.20 d) sind die zugehörigen LIN-KK Residuen für den Realteil (blau) und den Imaginärteil (rot) dargestellt. Beide Residuen weisen ein Rauschen um 0% über den kompletten Frequenzbereich auf. Auch für die Kathoden- und Anodenimpedanzen in b) und c) zeigen sich ähnlich geringe LIN-KK Residuen in e) und f) wie bereits für die Vollzelle. Die geringen LIN-KK Residuen von deutlich unter $0,25\%$ bestätigen die hohe Qualität der aufgezeichneten Impedanzspektren und zeigen darüber hinaus, dass die in Tabelle 3.3 aufgelisteten Impedanzparameter korrekt gewählt wurden. Auch für alle weiteren in dieser Arbeit

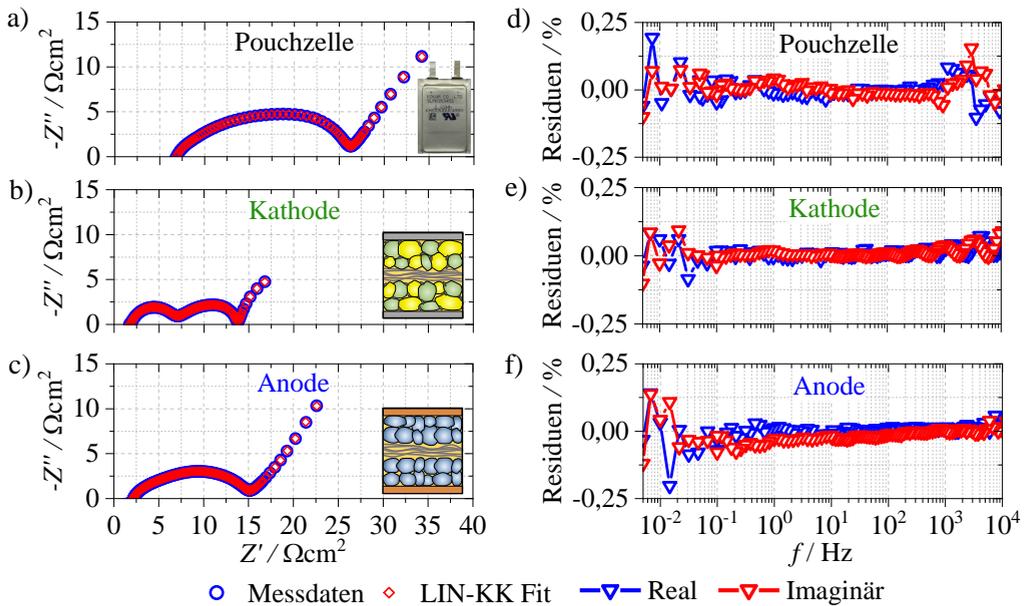


Abbildung 3.20: Lineare Kramers-Kronig-Tests (LIN-KK Tests): Gemessene Impedanzspektren (blau) und LIN-KK Fits (rot) der Pouchzelle ($SOC = 50\%$), der Kathode ($SOC = 54\%$) und der Anode ($SOC = 52\%$) bei $T = 25^\circ\text{C}$ in a) bis c) mit den zugehörigen Kramers-Kronig-Residuen in d) bis f).

vermessenen Impedanzen zeigen sich ähnlich geringe LIN-KK Residuen. Mit dem LIN-KK Test wird im Rahmen dieser Arbeit erstmalig gezeigt, dass mit dem PAT-Cell Experimentalzellgehäusen Impedanzen in hoher Messdatenqualität aufgezeichnet werden können, was für die weitere Analyse der gemessenen Impedanzen unabdingbar ist.

Kokam Pouchzelle

In Abbildung 3.21 a) ist die Impedanz der Kokam Pouchzelle in Abhängigkeit von ihrem Ladezustand dargestellt. Der Widerstand $r_{0,\text{mess}}$ zeigt keine Abhängigkeit vom SOC. Der an den Widerstand $r_{0,\text{mess}}$ anschließende Polarisationswiderstand r_{pol} steigt mit sinkendem Ladezustand an. Um den Polarisationsanteil der Impedanzspektren genauer zu untersuchen, sind in Abbildung 3.21 b) die zugehörigen DRT-Spektren dargestellt. Es zeigen sich zwei SOC-abhängige Verlustprozesse P_1 und P_2 sowie ein SOC-unabhängiger Verlustprozess P_3 . Der Prozess P_1 bei einer Peakfrequenz um 10 Hz ist der dominierende Verlustprozess der Kokam Pouchzelle, wobei die Höhe des Peaks mit sinkendem Ladezustand deutlich ansteigt und die Peakfrequenz absinkt. P_2 tritt bei einer Peakfrequenz um 100 Hz auf, steigt jedoch bei sinkendem Ladezustand deutlich weniger stark an verglichen zu P_1 . Der Prozess P_3 findet bei einer Peakfrequenz von $6 \cdot 10^4$ Hz statt und ändert sich weder in der Höhe noch in der Peakfrequenz in Abhängigkeit des SOC.

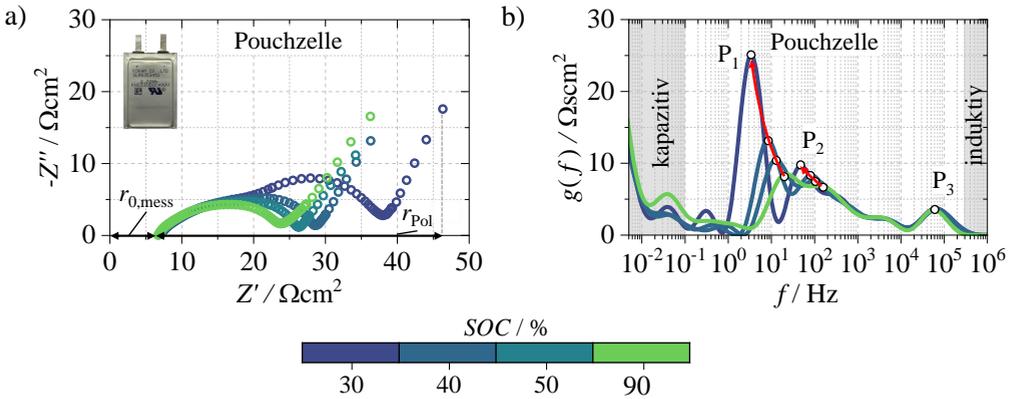


Abbildung 3.21: Vollzellimpedanzen der Kokam Pouchzelle für die Ladezustände 30%, 40%, 50% und 90% bei $T = 25^\circ\text{C}$ in a) mit zugehörigen DRTs in b).

Die niederfrequenten ($f < 10^{-1} \text{ Hz}$) und die hochfrequenten Bereiche ($f > 3 \cdot 10^5 \text{ Hz}$) der DRT werden durch den kapazitiven und induktiven Anteil des Impedanzspektrums überlagert (grau hinterlegt) und sind daher nicht physikalisch interpretierbar. Eine Zuordnung der Prozesse P_1 bis P_3 zu den zugrundeliegenden physikalischen Verlustprozessen ist nur mit Hilfe der getrennten Betrachtung der Kathoden- und Anodenimpedanzen möglich und erfolgt im folgenden Abschnitt mit Hilfe von symmetrischen Experimentalzellen.

Experimentalzellen

Bevor die gemessenen Kathoden- und Anodenimpedanzen nach der Routine aus Abbildung 3.8 vorgestellt werden, soll zunächst die Summe der Kathoden- und Anodenimpedanz mit der Vollzellimpedanz der Kokam Pouchzelle verglichen werden. Dieser Vergleich ist notwendig, um zu überprüfen, ob die Summe der gemessenen Kathoden- und Anodenimpedanzen im symmetrischen Experimentalzellaufbau der Vollzellimpedanz der Kokam Pouchzelle entspricht. Abbildung 3.22 a) zeigt neben der Impedanz der Kokam Pouchzelle in schwarz für $\text{SOC} = 90\%$ auch die Summe aus Kathodenimpedanz ($\text{SOC} = 89\%$) und Anodenimpedanz ($\text{SOC} = 91\%$) in cyan bei $T = 25^\circ\text{C}$. Beide Impedanzspektren unterscheiden sich im gemessenen ohmschen Widerstand $r_{0,\text{mess}}$, wobei diese Abweichung auf das unterschiedliche induktiven Verhalten zwischen der kommerziellen Pouchzelle und Experimentalzelle zurückzuführen ist und bereits basierend auf Abbildung 3.16 diskutiert wurde. Die zugehörige DRT Analyse in Abbildung 3.22 b) zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung für die Prozesse P_1 und P_2 der Kokam Pouchzelle

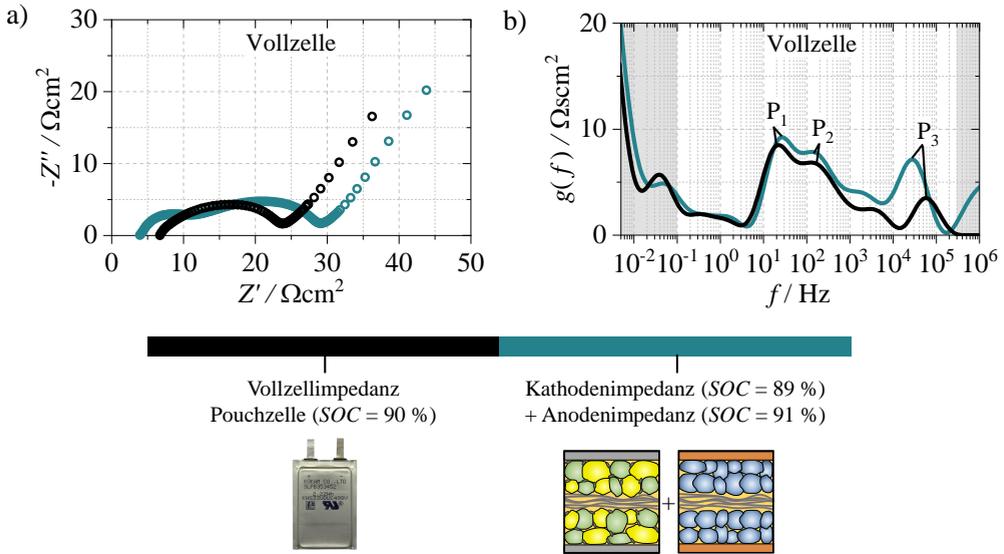


Abbildung 3.22: Vollzellimpedanz der Kokam Pouchzelle (schwarz) sowie Summe aus Kathoden- und Anodenimpedanz (cyan) bei $T = 25^\circ\text{C}$ in a) mit zugehörigen DRTs in b).

(schwarz) und der Summe aus Kathoden- und Anodenimpedanz (cyan). Verbliebene Abweichungen können durch einen leicht abweichenden Ladezustand der Kathode bzw. Anode verglichen zur Vollzellkonfiguration erklärt werden. Darüber hinaus kann es im Experimentalzellaufbau aufgrund eines geänderten Elektrolyten verglichen zur Pouchzelle zur anoden- bzw. kathodenseitigen Deckschichtbildung (z.B. anodenseitige SEI-Bildung) kommen, was die gemessene Impedanz ebenfalls beeinflusst [Che01, Trö06]. Der Prozess P_3 aus der Summe der Kathoden- und Anodenimpedanz ist leicht erhöht verglichen zur Kokam Pouchzelle, was auf die Kathodenimpedanz zurückzuführen ist und im Rahmen der Abbildung 3.23 näher erläutert wird. Trotz der diskutierten Abweichungen zeigt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen der Summe aus Kathoden- und Anodenimpedanz und der Kokam Pouchzelle. Auch für alle weiteren SOC's zeigt sich eine ähnlich hohe Übereinstimmung zwischen der Summe aus Kathoden- und Anodenimpedanz mit der Impedanz der Kokam Pouchzelle. Dies bestätigt die Übertragbarkeit der gemessenen Kathoden- und Anodenimpedanzen im symmetrischen Zellaufbau auf die gemessene Vollzellimpedanz der Pouchzelle und ermöglicht damit eine weitere Analyse der Elektrodenimpedanzen.

In Abbildung 3.23 a) sind die Vollzellimpedanzen der Experimentalzelle in Abhängigkeit des Ladezustands bei $T = 25^\circ\text{C}$ dargestellt. Wie bereits für die Pouchzelle aus Abbildung 3.21 zeigt sich auch für die Experimentalzelle ein Anstieg der Impedanz mit sinkendem Ladezustand. Die zugehörigen DRT-Spektren zu den Vollzellimpedanzen sind in Abbildung 3.23 d) dargestellt.

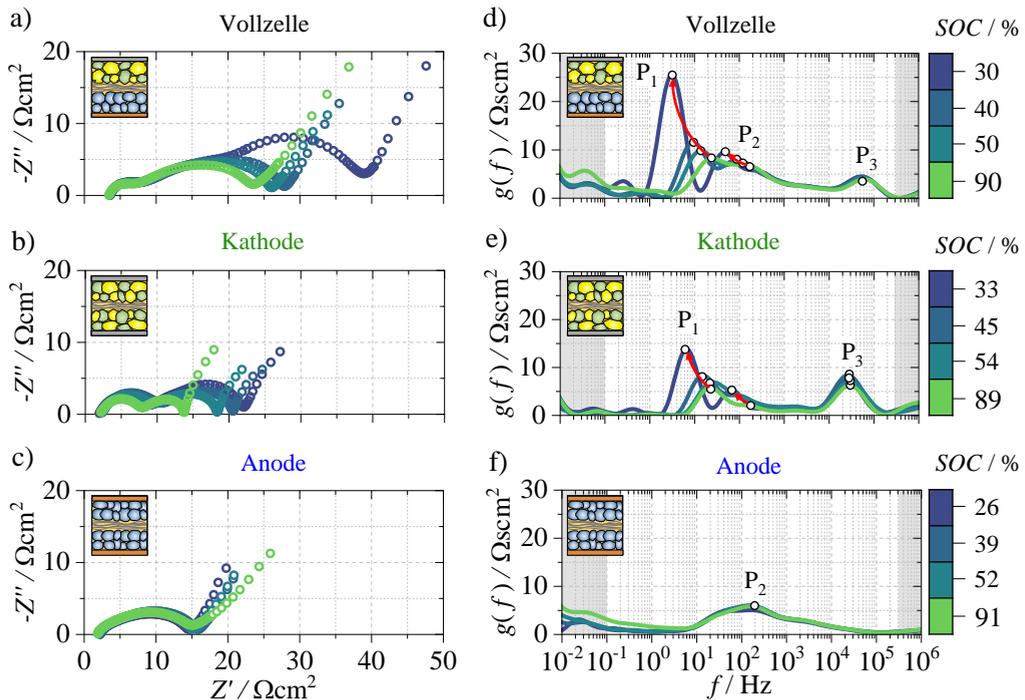


Abbildung 3.23: Vollzellimpedanz sowie Kathoden- und Anodenimpedanz in Abhängigkeit vom Ladezustand gemessen im PAT-Cell Experimentalzellgehäuse bei $T = 25^\circ\text{C}$ in a) bis c) mit zugehörigen DRTs in d) bis f).

Auch hier zeigen sich drei Verlustprozesse P_1 bis P_3 , wobei P_1 und P_2 ebenfalls eine Abhängigkeit vom Ladezustand aufweisen, während P_3 keine Abhängigkeit vom Ladezustand zeigt. Die niederfrequenten ($f < 10^{-1}\text{ Hz}$) und die hochfrequenten Bereiche ($f > 3 \cdot 10^5\text{ Hz}$) der DRT werden durch den kapazitiven und induktiven Anteil des Impedanzspektrums überlagert (grau hinterlegt) und sind daher nicht physikalisch interpretierbar.

In Abbildung 3.23 b) sind die Impedanzen der symmetrischen Kathodenexperimentalzellen in Abhängigkeit des Ladezustands gezeigt. Der Polarisationsanteil der Kathodenimpedanzen steigt mit sinkendem Ladezustand. Die zugehörigen DRTs sind in Abbildung 3.23 e) dargestellt. Es zeigen sich zwei Peaks P_1 und P_3 , welche hinsichtlich ihrer Peakfrequenz in hoher Übereinstimmung mit den Peaks P_1 und P_3 der Vollzell-DRT in Abbildung 3.23 d) stehen. Damit können die Peaks P_1 und P_3 der Vollzell-DRT kathodenseitigen Verlustprozessen zugeordnet werden. Während der Prozess P_1 unter Berücksichtigung des leicht abweichenden SOC zwischen Kathoden- und Vollzellimpedanz hinsichtlich seiner Höhe einen ähnlichen Verlauf zum Peak P_1 der Vollzelle zeigt, ist der Prozess P_3 der Kathode erhöht und zeigt eine stärkere Streuung verglichen zum Prozess P_3 der Vollzelle. Im Experimentalzellgehäuse beeinflussen sowohl der Anpressdruck [Fri20] sowie die Oberflächenbeschaffenheit des Kathodenableiters die charakteristische

Frequenz als auch die Höhe des Prozesses P_3 . Aufgrund des verwendeten PAT-Cell Experimentalzellengehäuses sowie der Elektrodenpräparation nach Abschnitt 3.2.1 ist dies jedoch unvermeidbar und muss daher im Folgenden akzeptiert werden. Neben den Peaks P_1 und P_3 tritt darüber hinaus beim Kathodenprozess P_1 ein hochfrequenter Nebenpeak auf, welcher den Peak P_2 der Vollzell-DRTs beeinflusst.

In Abbildung 3.23 c) sind die Impedanzen der symmetrischen Anodenexperimentalzellen in Abhängigkeit des Ladezustands dargestellt. Die Anodenimpedanzen zeigen nur eine geringfügige Abhängigkeit vom Ladezustand, was auch durch die DRT Analyse in Abbildung 3.23 f) bestätigt wird. Es zeigt sich ein Peak P_2 , welcher in hoher Übereinstimmung mit dem Peak P_2 der Vollzell-DRT steht.

Nachdem die einzelnen Verlustprozesse P_1 bis P_3 der jeweiligen Elektrode zugeordnet wurden, soll nun der physikalische Ursprung der Verlustprozesse geklärt werden. Dies erfolgt unter Berücksichtigung der gezeigten SOC-Variationen und den zugehörigen Peakfrequenzen der Prozesse P_1 bis P_3 nach [Sch11, III12, III14, Cos18, Wei20]. Der Prozess P_1 der Kathoden-DRT kann aufgrund seiner Peakfrequenz und der starken SOC-Abhängigkeit dem Ladungstransferprozess an der Grenzfläche zwischen der Aktivmaterialoberfläche und dem Elektrolyten der Kathode zugeordnet werden und wird im Folgenden als $P_{CT,K}(SOC)$ bezeichnet (engl. CT = charge transfer). Der hochfrequente Nebenpeak von P_1 kann laut [III15, Cos18] dem Einfluss der Elektrodenmikrostruktur zugewiesen werden und wird als $P_{Mikro.,K}$ bezeichnet. Er überlagert in der Vollzell-DRT den Prozess P_2 . Durch die hohe Peakfrequenz von P_3 und der nicht vorhandenen Abhängigkeit vom Ladezustand wird dieser Prozess dem Kontaktwiderstandsprozess zwischen dem Ableiter und den Aktivmaterialpartikeln der Kathode zugeordnet ($P_{CR,K}$, engl. CR = contact resistance). Der Peak P_2 der Anoden-DRT zeigt eine abgeflachte Form, was auf mehrere Verlustprozesse hindeutet. In dieser Arbeit wird der Anodenladungstransferprozess nach [Wei20] zwischen 10Hz und 100Hz angenommen und als $P_{CT,A}$ bezeichnet. Nach [III14] und [Wei20] wird für 100Hz der SEI Prozess der Anode erwartet ($P_{SEI,A}$). Der Kontaktwiderstandsprozess der Anode ist vernachlässigbar klein, und wird der Vollständigkeit halber als $P_{CR,A}$ aufgeführt. In der Vollzell-DRT überlagern sich die Prozesse der Kathode und der Anode. Der Prozess P_1 wird fast ausschließlich vom kathodenseitigen Ladungstransfer $P_{CT,K}(SOC)$ dominiert, wohingegen der Prozess P_2 eine Überlagerung aus hochfrequentem kathodenseitigen Nebenpeak $P_{Mikro.,K}$, anodenseitigem SEI Prozess $P_{SEI,A}$ und anodenseitigem Ladungstransferprozess $P_{CT,A}$ darstellt. Der Prozess P_3 kann fast ausschließlich dem Kontaktwiderstandsprozess $P_{CR,K}$ der Kathode zugewiesen werden, da die Anode einen vernachlässigbar kleinen Kontaktwiderstandsprozess aufweist. Tabelle 3.6 gibt eine Übersicht der kathoden- und anodenseitigen Verlustprozesse. Die zugrundeliegenden elektrochemischen Verlustprozesse der Elektrodenimpedanzen werden im Unterkapitel 5.3.3 durch die Anpassung eines Kettenleitermodells mit Hilfe des CNLS-Fit,

Tabelle 3.6: Elektrochemische Verlustprozesse der Kokam HE Zelle P_1 bis P_3 nach Abbildung 3.23 d) und deren Zuordnung zu den zugrundeliegenden elektrochemischen Verlustprozessen der Kathode und Anode.

Verlustprozess	P_1	P_2	P_3
Vollzelle	$P_{CT,K}(SOC)$	$P_{CT,A} + P_{SEI,A} + P_{Mikro.,K}$	$P_{CR,K} + P_{CR,A}$
Kathode	$P_{CT,K}(SOC)$	$P_{Mikro.,K}$	$P_{CR,K}$
Anode	-	$P_{CT,A} + P_{SEI,A}$	$P_{CR,A}$

angelehnt an die Dissertation Weiss [Wei20], quantifiziert und anschließend für die Modellparametrierung verwendet.

Neben den bereits beschriebenen Polarisationsprozessen P_1 bis P_3 zeigen die DRTs in Abbildung 3.23 auch Anteile der Diffusionsprozesse im niederfrequenten ausgegrauten Bereich. Diese werden jedoch stark von der differentiellen Kapazität der Impedanzspektren überlagert und sind aufgrund einer minimalen Anregungsfrequenz von 50 mHz (siehe Tabelle 3.3) nicht vollständig aufgelöst, weswegen diese nicht weiter ausgewertet werden können. Diffusionsprozesse im Elektrolyten und in den Aktivmaterialpartikeln spielen jedoch für die realitätsnahe Modellierung von Entladekennlinien nach [Gan18, Gan19] eine wichtige Rolle und werden daher bei der Modellentwicklung in Kapitel 4 berücksichtigt. Die entsprechende Parametrierung der Diffusionsprozesse erfolgt im Rahmen dieser Arbeit anhand von Literaturdaten und wird in den Unterkapiteln 5.3.4 und 5.3.5 vorgestellt. Im hochfrequenten Teil der Impedanzspektren überlagert die Induktivität des Mess- und Zellaufbaus die gemessenen Impedanzen. Die Bereiche im hochfrequenten Teil der DRT können daher nicht weiter physikalisch interpretiert werden und sind ebenfalls ausgegraut dargestellt.

4 Modellentwicklung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Modellierung von Entladekennlinien der in Kapitel 3 vorgestellten Kokam Pouchzelle, wobei eine hohe Übereinstimmung zwischen den modellierten und gemessenen Entladekennlinien bis zu einer Entladestromrate von 3C angestrebt wird. Da Lithium-Ionen-Batterien für hohe Stromraten ein stark nichtlineares Verhalten zeigen, muss das Modell dieser Arbeit in der Lage sein, die zugrundeliegenden nichtlinearen Effekte zuverlässig und mit hoher Genauigkeit abzubilden. Aus den Entladekennlinien lassen sich anschließend die Energie- und Leistungsdichten der Zelle berechnen, welche als Kriterium zur Einordnung der Leistungsfähigkeit moderner Lithium-Ionen-Batterien verwendet werden können, und in Kapitel 7 Anwendung finden.

Um die Vorteile einer kurzen Rechenzeit und einer einfachen Parametrierung bei gleichzeitiger Berücksichtigung physikalischer Verlustprozesse zu vereinen, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei aufeinander aufbauende physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle entwickelt, welche nachfolgend als Homogenisiertes Modell und Erweitertes Modell bezeichnet werden.

- **Homogenisiertes Modell:** Das Homogenisierte Modell soll Entladekennlinien bei geringer Stromrate unter Berücksichtigung geometrischer, mikrostruktureller und elektrochemischer Parameter berechnen. Darüber hinaus soll es eine Partikelgrößenverteilung berücksichtigen. Das Homogenisierte Modell dient als Ausgangspunkt und Vergleichsmaßstab für das Erweiterte Modell.
- **Erweitertes Modell:** Das Erweiterte Modell baut auf dem Homogenisierten Modell auf. Es soll nichtlineare Verlustprozesse bei hohen Stromraten basierend auf der Verarmung der Elektrolytkonzentration sowie basierend auf dem inhomogenen Ladezustand entlang der Schichtdicke der Elektrode berücksichtigen. Mit diesen fundamentalen Erweiterungen soll eine wesentlich realitätsnähere Beschreibung des Zellverhaltens bei hohen Stromraten erreicht werden.

Dieses Kapitel widmet sich zunächst dem allgemeinen Modellierungsansatz und anschließend der Vorstellung des Homogenisierten und Erweiterten Modells. Beide im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modelle sind in *MathWorks MATLAB* implementiert. Die Parametrierung und Validierung der Modelle erfolgt in den Kapiteln 5 und 6.

4.1 Allgemeiner Modellierungsansatz

Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Modellierungsansatz des Homogenisierten und des Erweiterten Modells, welcher in die drei Bereiche Eingangsgrößen, Modellierung und Ausgangsgrößen aufgeteilt ist.

Eingangsgrößen

Die Eingangsgrößen werden unterschieden in Eingangsparameter und Modellparameter. Über die Eingangsparameter werden den beiden Modellen die Stromrate I_C und die Temperatur T übergeben, wobei alle Simulationen im Rahmen dieser Arbeit bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt werden. Alle Zell-, Kathoden-, Anoden-, Separator- und Elektrolytparameter sind in Tabelle 5.6 (Kapitel 5) zusammengefasst.

Modellierung

Die Modellierung unterteilt sich in den Frequenz- und den Zeitbereich. Im Frequenzbereich werden die Impedanzen von Anode, Separator und Kathode berechnet. Dabei findet die Berechnung der Elektrodenimpedanzen im Homogenisierten Modell mit Hilfe des Homogenisierten Kettenleitermodells (Homogenisiertes TLM, siehe Abschnitt 4.2) und im Erweiterten Modell mit Hilfe des Erweiterten Kettenleitermodells (Erweitertes TLM, siehe Abschnitt 4.3) statt. Alle weiteren Berechnungsschritte beider Modelle sind identisch.

Zur Modellierung von Entladekennlinien im Zeitbereich muss die Zellimpedanz vom Frequenzbereich in eine zeitabhängige Überspannung transformiert werden. Hierzu wird die modellierte Zellimpedanz durch ein Verhaltensmodell angepasst, welches aus einem ohmschen Widerstand und einer endlichen Anzahl von RC-Gliedern besteht. Damit ist es möglich fraktionale Impedanzen wie beispielsweise eine Warburg Impedanz oder ein RQ-Glied in den Zeitbereich zu transformieren [Sch13b, Sch13a, Sch15b, Sch17b, Bra19]. Die zugehörige Formel lautet wie folgt:

$$Z_{\text{Zelle}}(SOC, I) = R_0(SOC, I) + \sum_{n=1}^{40} \frac{R_{\text{RC},n}(SOC, I)}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau_{\text{RC},n}} \quad (4.1)$$

Hierbei entspricht Z_{Zelle} der Zellimpedanz, R_0 dem ohmschen Widerstand, $R_{\text{RC},n}$ den Widerständen und $\tau_{\text{RC},n}$ den Zeitkonstanten der RC-Glieder sowie ω der Kreisfrequenz. Für die Beschreibung der Zellimpedanz Z_{Zelle} nach Gleichung 4.1 werden die Zeitkonstanten $\tau_{\text{RC},n} =$

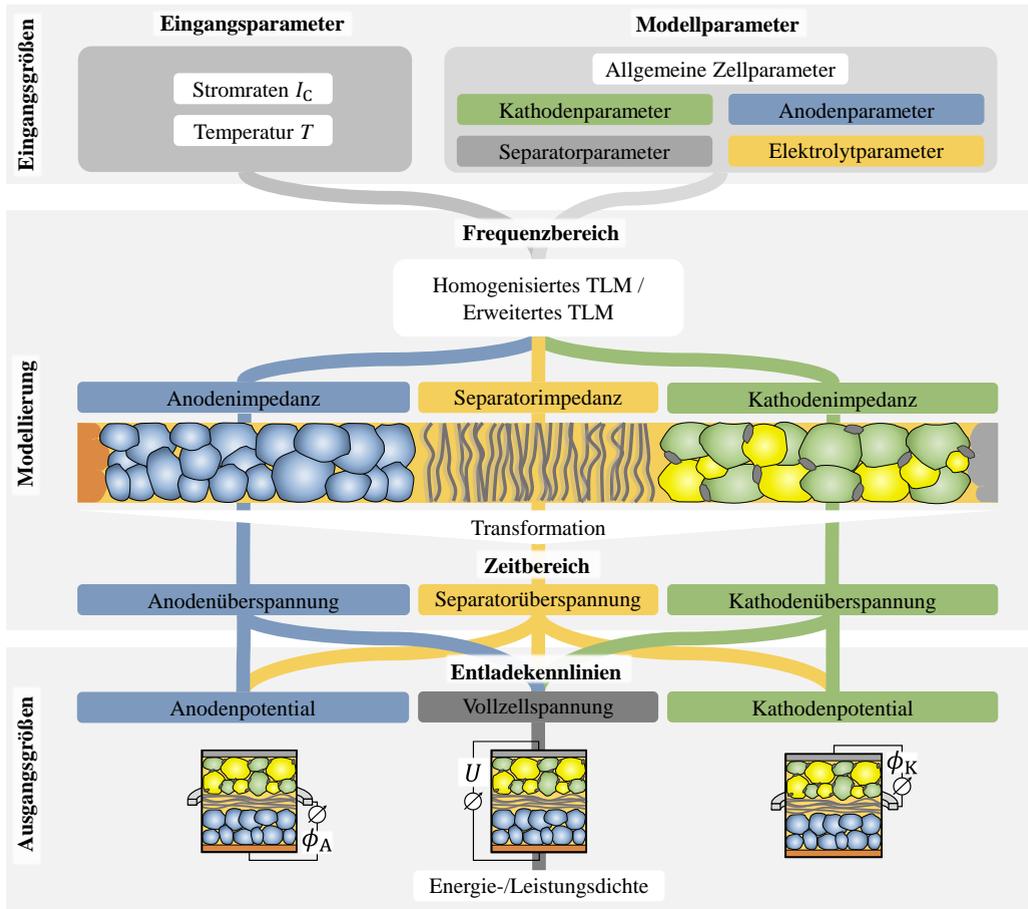


Abbildung 4.1: Struktur des Homogenisierten und Erweiterten Modells.

$1/(2 \cdot \pi \cdot f_{RC,n})$ logarithmisch äquidistant verteilt zwischen $f_{RC,1} = 10^{-6}$ Hz und $f_{RC,n} = 10^6$ Hz festgesetzt, wobei R_0 und $R_{RC,n}$ automatisiert angepasst werden, bis eine optimale Übereinstimmung zwischen der modellierten und angepassten Impedanz erreicht ist. Das Homogenisierte Modell berücksichtigt die Widerstände R_0 und $R_{RC,n}$ ausschließlich in Abhängigkeit vom Ladezustand SOC . Das Erweiterte Modell betrachtet zusätzlich die Abhängigkeit der Widerstände R_0 und $R_{RC,n}$ vom Strom I (vgl. Abschnitt 4.3). Im Allgemeinen gilt: Je mehr RC-Glieder verwendet werden, desto höher ist die Übereinstimmung zwischen der modellierten und angepassten Impedanz. Mit zunehmender Anzahl an RC-Gliedern steigt jedoch die Modellkomplexität. Als Kompromiss zwischen Modellkomplexität und Genauigkeit werden im Rahmen dieser Arbeit 40 RC-Glieder verwendet.

Aus den ermittelten Widerständen R_0 und $R_{RC,n}$ und deren Multiplikation mit dem Strom I lässt sich die Zellüberspannung η_{Zelle} nach Gleichung 4.2 berechnen.

$$\eta_{Zelle}(SOC, t, I) = R_0(SOC, I) \cdot I + \sum_{n=1}^{40} R_{RC,n}(SOC, I) \cdot I \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{RC,n}}} \right) \quad (4.2)$$

Während die Überspannung des ohmschen Widerstands R_0 keine zeitliche Abhängigkeit zeigt und sofort einen stationären Zustand erreicht, zeigt die Überspannung der RC-Glieder ein zeitliches Aufklingen entsprechend den zugrundeliegenden Zeitkonstanten $\tau_{RC,n}$.

Ausgangsgrößen

Beide Simulationsmodelle liefern Entladekennlinien als Ausgangsgröße, wobei diese wie folgt berechnet werden:

$$U_{Entladung}(SOC, t, I) = U_{OCV}(SOC) - \eta_{Zelle}(SOC, t, I) \quad (4.3)$$

Dabei entspricht $U_{Entladung}$ der Entladespannung und U_{OCV} der Leerlaufspannung. Neben der Vollzellspannung können auch die Kathoden- und Anodenpotentiale während eines Entladevorgangs wie folgt berechnet werden:

$$\phi_K(SOC, t, I) = \phi_{OCP,K}(SOC) - \eta_K(SOC, t, I) \quad (4.4)$$

$$\phi_A(SOC, t, I) = \phi_{OCP,A}(SOC) + \eta_A(SOC, t, I) \quad (4.5)$$

Hierbei entsprechen ϕ_K und ϕ_A dem Kathoden- und Anodenpotential, $\phi_{OCP,K}$ und $\phi_{OCP,A}$ dem Kathoden- und Anodenleerlaufpotential und η_K und η_A dem Kathoden- bzw. Anodenüberpotential.

Aus den Entladekennlinien der Vollzellspannung lassen sich die entnehmbare Energie und Leistung je Stromstärke I wie folgt berechnen:

$$W_{Zelle}(I) = \int_{Q_0}^{Q_{end}} U_{Entladung}(Q, I) dQ \quad (4.6)$$

$$P_{\text{Zelle}}(I) = \frac{W_{\text{Zelle}}(I)}{t_{\text{Entladung}}(I)} \quad (4.7)$$

Dabei sind W_{Zelle} die Energie und P_{Zelle} die Leistung der Zelle, Q die Ladungsmenge, Q_0 die Kapazität vor dem Entladevorgang ($U = 4,2\text{ V}$), Q_{end} die Kapazität nach dem Entladevorgang ($U = 2,7\text{ V}$) und $t_{\text{Entladung}}$ die Entladezeit.

Wird die Energie und Leistung auf die Zellmasse bezogen, ergeben sich daraus die gravimetrischen Energie- und Leistungsdichten:

$$W_{\text{grav.,Zelle}}(I) = \frac{W_{\text{Batterie}}(I)}{m_{\text{Zelle}}} \quad (4.8)$$

$$P_{\text{grav.,Zelle}}(I) = \frac{W_{\text{grav.,Batterie}}(I)}{t_{\text{Entladung}}(I)} \quad (4.9)$$

$W_{\text{grav.,Zelle}}$ ist die gravimetrische Energiedichte, $P_{\text{grav.,Zelle}}$ ist die gravimetrische Leistungsdichte und m_{Zelle} ist die Zellmasse. Die Zellmasse wird im Rahmen dieser Arbeit auf der Grundlage der Dichte der einzelnen Zellkomponenten berechnet (siehe Abbildung 5.1). Die gravimetrischen Energie- und Leistungsdichten werden in Abhängigkeit von der Stromrate im Ragonediagramm aufgetragen und können damit direkt mit weiteren Lithium-Ionen-Batterien oder anderweitigen Energiespeichern verglichen werden. Neben der gravimetrischen Energie- und Leistungsdichte kann auch die volumetrische Energie- und Leistungsdichte berechnet werden, wobei die Energie und Leistung jeweils ins Verhältnis zum Batterievolumen gesetzt werden.

4.2 Homogenisiertes Modell

Abbildung 4.2 zeigt den Aufbau des Homogenisierten Modells. Die Zellimpedanz Z_{Zelle} berechnet sich aus der Anodenimpedanz Z_{A} , der Separatorimpedanz Z_{S} und der Kathodenimpedanz Z_{K} nach Gleichung 4.10.

$$Z_{\text{Zelle}} = Z_{\text{A}} + Z_{\text{S}} + Z_{\text{K}} \quad (4.10)$$

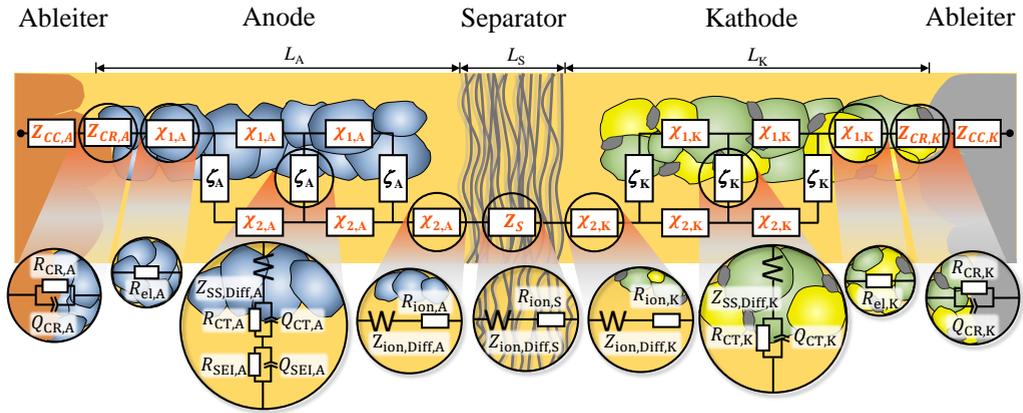


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Ersatzschaltbildmodells zur Simulation der Zellimpedanz basierend auf zwei Kettenleitermodellen je Elektrode als Teil des Homogenisierten Modells. Das Ersatzschaltbildmodell berücksichtigt die in Tabelle 4.1 aufgeführten Verlustprozesse. Für das Erweiterte Modell (Abschnitt 4.3) werden dieselben Ersatzschaltbildelemente verwendet, allerdings unterscheidet sich die Berechnungsmethode zur Zellimpedanz von der des Homogenisierten Modells.

4.2.1 Modellierung der Elektrodenimpedanz

Im Homogenisierten Modell wird für die poröse Elektrodenstruktur ein 1D-homogenisiertes Kettenleitermodell nach Bisquert et al. [Bis99] verwendet:

$$Z_{TLM}(\omega) = \frac{\chi_1 \cdot \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \left(L_{\text{Elektrode}} + \frac{2 \cdot \lambda}{\sinh\left(\frac{L_{\text{Elektrode}}}{\lambda}\right)} \right) + \lambda \cdot \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \coth\left(\frac{L_{\text{Elektrode}}}{\lambda}\right) \quad (4.11)$$

Wobei für die Eindringtiefe λ gilt:

$$\lambda = \left(\frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2} \right)^{1/2} \quad (4.12)$$

Das Homogenisierte Kettenleitermodell berücksichtigt die Elektrodendicke $L_{\text{Elektrode}}$, die Impedanz χ_1 des elektronischen Pfads, die Impedanz χ_2 des ionischen Pfads sowie die Koppelimpedanz ζ , welche den elektronischen mit dem ionischen Pfad verknüpft.

Die Impedanzen der Elektroden $Z_{\text{Elektrode}}$ Anode und Kathode berechnen sich jeweils aus der Impedanz der Ableiter Z_{CC} , der Impedanz des Kontaktwiderstands Z_{CR} und der Impedanz der porösen Elektrode Z_{TLM} (siehe Abbildung 4.2):

$$Z_{\text{Elektrode}} = Z_{\text{CC}} + Z_{\text{CR}} + Z_{\text{TLM}} \quad (4.13)$$

Im Folgenden werden die einzelnen Impedanzbeiträge im Detail vorgestellt und sind darüber hinaus in Tabelle 4.1 zusammengefasst aufgeführt.

Stromableiter

Die Impedanz des Stromableiters Z_{CC} (engl. CC = current collector) beschreibt die endliche Leitfähigkeit des Ableiters und wird als ohmscher Widerstand R_{CC} wie folgt modelliert:

$$Z_{\text{CC}} = R_{\text{CC}} = \frac{1}{\sigma_{\text{CC}}} \cdot \frac{L_{\text{CC}}}{A_{\text{Zelle}}} \quad (4.14)$$

Hierbei ist σ_{CC} die Leitfähigkeit des Ableiters, L_{CC} die Dicke des Ableiters und A_{Zelle} die Zellfläche (vgl. Tabelle 3.2).

Kontaktwiderstand

Die Impedanz des Kontaktwiderstands Z_{CR} (engl. CR = contact resistance) beschreibt den Übergang von Elektronen zwischen dem Ableiter und den Aktivmaterialpartikeln und wird über ein RQ-Element berechnet [III12, Wei20]:

$$Z_{\text{CR}}(\omega) = \frac{r_{\text{CR}}}{1 + (j\omega\tau_{\text{CR}})^{n_{\text{CR}}}} \cdot \frac{1}{A_{\text{Zelle}}} \quad (4.15)$$

Mit dem Kontaktwiderstand r_{CR} , der Kreisfrequenz ω , der Zeitkonstante τ_{CR} und dem Exponenten n_{CR} des RQ-Glieds.

Elektronischer Pfad der Elektrode

Der elektronische Pfad χ_1 beschreibt die Verluste durch die endliche elektronische Leitfähigkeit der porösen Elektrodenstruktur. Die Impedanz des elektronischen Pfads χ_1 bezieht sich auf die Elektrodendicke (Einheit: Ω/m) [Bra18, Cos21] :

$$\chi_1 = R_{\text{el}} \cdot L_{\text{Elektrode}}^{-1} = \left(\frac{1}{\sigma_{\text{el,eff}}} \cdot \frac{L_{\text{Elektrode}}}{A_{\text{Zelle}}} \right) \cdot L_{\text{Elektrode}}^{-1} \quad (4.16)$$

mit dem elektronischen Widerstand R_{el} und der effektiven elektronischen Leitfähigkeit $\sigma_{el,eff}$ der Elektrode.

Koppelpfad zwischen elektronischem und ionischem Pfad

Anodenseitig setzt sich die Impedanz des Koppelpfades ζ nach Gleichung 4.17 aus den Impedanzen der Festkörperdiffusion $Z_{SS,Diff}$, des Ladungstransferprozesses Z_{CT} und des SEI Prozesses Z_{SEI} zusammen, wobei die Impedanzbeiträge vor der weiteren Berechnung im Homogenisierten Kettenleitermodell mit der Elektrodendicke normiert werden (Einheit: Ωm). Die Impedanz des kathodenseitigen Koppelpfades wird analog zur anodenseitigen Impedanz des Koppelpfades ohne Berücksichtigung der SEI-Impedanz berechnet.

$$\zeta = (Z_{SS,Diff} + Z_{CT} + Z_{SEI}) \cdot L_{Elektrode} \quad (4.17)$$

Die Impedanz der Festkörperdiffusion $Z_{SS,Diff}$ wird für zylindrische Partikel angenommen, welche eine Einlagerung aus zwei Raumrichtungen ermöglichen. Die Schichtstruktur von Graphit (Anode) und LCO-NCA (Kathode) wird damit hinreichend gut beschrieben [III14]. Der zugehörige Impedanzterm berechnet sich nach [Jac95, Sch17a, Sch17b, Bra18] wie folgt:

$$Z_{SS,Diff} = \frac{1}{C_0(SOC)} \cdot \frac{L_{SS,Diff}}{D_{SS,Diff}} \cdot \frac{I_0\left(\sqrt{\frac{j\omega L_{SS,Diff}^2}{D_{SS,Diff}}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega L_{SS,Diff}^2}{D_{SS,Diff}}} \cdot I_1\left(\sqrt{\frac{j\omega L_{SS,Diff}^2}{D_{SS,Diff}}}\right)} \cdot \frac{1}{V_{Elektrode} \cdot a_V} \quad (4.18)$$

Dabei entspricht C_0 der volumenspezifischen differentiellen Kapazität, $L_{SS,Diff}$ der Diffusionslänge im Aktivmaterialpartikel, $D_{SS,Diff}$ der Diffusionskonstante des Aktivmaterials, $V_{Elektrode}$ dem Elektrodenvolumen, a_V der volumenspezifischen aktiven Oberfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt und $I_n(x)$ der modifizierten Besselfunktion erster Art und n-ter Ordnung. Für die Diffusionslänge im Aktivmaterialpartikel wird die halbe Partikelgröße angenommen ($L_{SS,Diff} = p_s/2$, siehe Abschnitt 2.2.4).

Die volumenspezifische differentielle Kapazität C_0 kann nach [Sch17a, Bra18, Bra19] wie folgt berechnet werden:

$$C_0(SOC) = \frac{F^2}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{c_{Li,max} \cdot soc} + \frac{1}{c_{Li,max} \cdot (1 - soc)} \right) \quad (4.19)$$

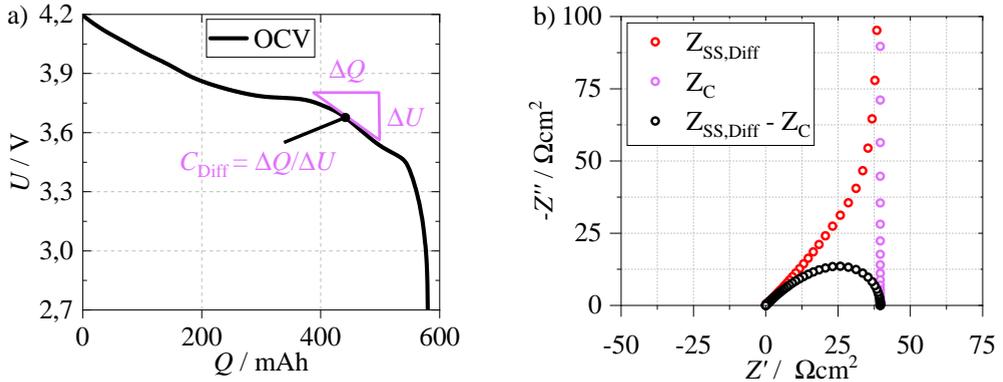


Abbildung 4.3: Zusammenhang zwischen der differentiellen Kapazität C_{diff} und der Leerlaufkennlinie OCV nach [Sch15c, Sch17b] in a). $Z_{\text{SS,Diff}}$ und das durch den kapazitiven Anteil Z_C bereinigte Impedanzspektrum $Z_{\text{SS,Diff}} - Z_C$ in b).

wobei $c_{\text{Li,max}}$ der maximalen Lithiumkonzentration im Elektrodenmaterial, F der Faradaykonstante, R der idealen Gaskonstante, T der Temperatur in K und soc dem Lithierungsgrad der jeweiligen Elektrode entspricht.

Bei $Z_{\text{SS,Diff}}$ handelt es sich um den Impedanzausdruck eines Finite Space Warburg Elements, welches im niederfrequenten Bereich ein kapazitives Verhalten aufweist (vgl. Abbildung 2.14). Nach [Sch15c, Sch17b] ist das kapazitive Zellverhalten in der differentiellen Kapazität C_{Diff} der Leerlaufkennlinie U_{OCV} nach Abbildung 4.3 a) enthalten, welche nach Gleichung 4.3 bereits im Modell berücksichtigt ist. Daher wird für die weitere Berechnung der kapazitive Anteil Z_C der Impedanz $Z_{\text{SS,Diff}}$ entfernt, wobei der zugehörige Impedanzterm im Folgenden als $Z_{\text{SS,Diff,ohneC}} = Z_{\text{SS,Diff}} - Z_C$ bezeichnet wird und in Abbildung 4.3 b) durch schwarze Kreise dargestellt ist. Im Weiteren wird ausschließlich der Impedanzausdruck $Z_{\text{SS,Diff,ohneC}}$ für die Festkörperdiffusion betrachtet.

Der Ladungstransferprozess wird über ein RQ-Glied modelliert [Bra18]:

$$Z_{CT} = \frac{\rho_{CT}(SOC, c_{\text{Li}^+})}{V_{\text{Elektrode}} \cdot a_V} \cdot \frac{1}{1 + (j\omega \tau_{CT}(SOC, c_{\text{Li}^+)})^{n_{CT}}} \quad (4.20)$$

Hierbei entspricht ρ_{CT} dem spezifischen Ladungstransferwiderstand, τ_{CT} der Zeitkonstante des Ladungstransferprozesses und n_{CT} dem zugehörigen Exponenten des RQ-Glieds. Der spezifische Ladungstransferwiderstand ρ_{CT} ist ein geometrieunabhängiger Widerstandswert und berechnet sich aus dem Ladungstransferwiderstand R_{CT} multipliziert mit der zugehörigen aktiven Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt A_{akt} nach Formel 4.21.

$$\rho_{CT}(SOC, c_{Li^+}) = R_{CT}(SOC, c_{Li^+}) \cdot A_{akt} \quad (4.21)$$

Die Impedanz des SEI-Prozesses Z_{SEI} der Anode wird in der Literatur vorwiegend über ein RQ-Glied beschrieben [Sti14, Ill15, Wei20]:

$$Z_{SEI} = \frac{\rho_{SEI}}{V_{Elektrode} \cdot a_V} \cdot \frac{1}{1 + (j\omega\tau_{SEI})^{n_{SEI}}} \quad (4.22)$$

wobei ρ_{SEI} dem spezifischen SEI-Widerstand, τ_{SEI} der Zeitkonstante des SEI-Prozesses und n_{SEI} dem zugehörigen Exponenten des RQ-Glieds entspricht. Der spezifische SEI-Widerstand ρ_{SEI} berechnet sich, wie bereits der spezifische Ladungstransferwiderstand, aus dem SEI-Widerstand R_{SEI} multipliziert mit der zugehörigen aktiven Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt A_{akt} nach Gleichung 4.23.

$$\rho_{SEI} = R_{SEI} \cdot A_{akt} \quad (4.23)$$

Ionischer Pfad der Elektrode

Der ionische Pfad χ_2 des Kettenleitermodells beschreibt die Verluste durch die endliche ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten, berücksichtigt den Verlust durch die Elektrolytdiffusion in den Porenräumen der Elektrode und ist bezogen auf die Elektrodendicke (Einheit: Ω/m) [Sch17a, Sch17b]:

$$\chi_2 = (R_{ion} + Z_{ion,Diff}) \cdot L_{Elektrode}^{-1} \quad (4.24)$$

Hierbei entspricht R_{ion} dem ionischen Widerstand und $Z_{ion,Diff}$ dem Impedanzterm hervorgerufen durch die Elektrolytdiffusion. Der ionische Widerstand R_{ion} berechnet sich wie folgt [Bra18, Cos21]:

$$R_{ion} = \frac{1}{\sigma_{ion}(c_{Li^+})} \cdot \frac{\tau_{Pore}}{\epsilon_{Pore}} \cdot \frac{L_{Elektrode}}{A_{Zelle}} \quad (4.25)$$

Dabei ist σ_{ion} die ionische Leitfähigkeit, c_{Li^+} die Elektrolytkonzentration, τ_{Pore} die Tortuosität der Poren und ϵ_{Pore} der Volumenanteil der Pore. Die Elektrolytkonzentration c_{Li^+} wird im Homogenisierten Modell auf 1 mol/l festgesetzt. Erst im Erweiterten Modell wird eine orts-

und zeitabhängige Elektrolytkonzentration betrachtet (siehe Abschnitt 2.1.5). Die Impedanz der Elektrolytdiffusion ergibt sich zu [Sch17a, Sch17b]:

$$Z_{\text{ion,Diff}} = \frac{RT}{F^2} \cdot \frac{1-t^+}{c_{\text{Li}^+}} \cdot \frac{L_{\text{Elektrode}}}{D_{\text{ion,Diff,eff}}(c_{\text{Li}^+})} \cdot \frac{\tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_{\text{ion,Diff,eff}}(c_{\text{Li}^+})} \cdot \frac{L_{\text{Elektrode}}}{2}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_{\text{ion,Diff,eff}}(c_{\text{Li}^+})} \cdot \frac{L_{\text{Elektrode}}}{2}}} \cdot \frac{1}{A_{\text{Zelle}}} \quad (4.26)$$

mit der idealen Gaskonstante R , der Temperatur T , der Faradaykonstante F , der Überföhrungszahl t^+ und der effektiven ionischen Diffusionskonstante $D_{\text{ion,Diff,eff}}$, welche sich aus der ionischen Diffusionskonstante $D_{\text{ion,Diff}}$ wie folgt berechnet:

$$D_{\text{ion,Diff,eff}}(c_{\text{Li}^+}) = \frac{\epsilon_{\text{Pore}}}{\tau_{\text{Pore}}} \cdot D_{\text{ion,Diff}}(c_{\text{Li}^+}) \quad (4.27)$$

4.2.2 Modellierung der Separatorimpedanz

Analog zum ionischen Pfad in den Elektroden lässt sich auch die Impedanz des Separators durch einen ohmschen Widerstand $R_{\text{ion,S}}$ zur Beschreibung der endlichen ionischen Leitfähigkeit und aus dem Impedanzterm $Z_{\text{ion,Diff,S}}$ zur Beschreibung der Elektrolytdiffusion im Separator nach Gleichung 4.28 beschreiben.

$$Z_{\text{S}} = R_{\text{ion,S}} + Z_{\text{ion,Diff,S}} \quad (4.28)$$

Der ohmsche Widerstand des Separators berechnet sich analog zu Gleichung 4.25 wie folgt:

$$R_{\text{ion,S}} = \frac{1}{\sigma_{\text{ion}}(c_{\text{Li}^+})} \cdot \frac{\tau_{\text{Pore,S}}}{\epsilon_{\text{Pore,S}}} \cdot \frac{L_{\text{S}}}{A_{\text{Zelle}}} \quad (4.29)$$

mit der Schichtdicke L_{S} , der Porosität $\epsilon_{\text{Pore,S}}$ und der Tortuosität $\tau_{\text{Pore,S}}$ des Separators. Die Impedanz der Elektrolytdiffusion im Separator berechnet sich zu:

$$Z_{\text{ion,Diff,S}} = \frac{RT}{F^2} \cdot \frac{1-t^+}{c_{\text{Li}^+}} \cdot \frac{L_{\text{S}}}{D_{\text{ion,Diff,S,eff}}(c_{\text{Li}^+})} \cdot \frac{\tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_{\text{ion,Diff,S,eff}}(c_{\text{Li}^+})} \cdot \frac{L_{\text{S}}}{2}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_{\text{ion,Diff,S,eff}}(c_{\text{Li}^+})} \cdot \frac{L_{\text{S}}}{2}}} \cdot \frac{1}{A_{\text{Zelle}}} \quad (4.30)$$

Tabelle 4.1: Übersicht der Impedanzbeiträge (Einheit: Ω), welche im Homogenisierten und Erweiterten Modell dieser Arbeit berücksichtigt werden.

Verlustprozess	Formelzeichen	Formel	Quellen
Ableiterwiderstand	R_{CC}	$\frac{1}{\sigma_{CC}} \cdot \frac{L_{CC}}{A_{Zelle}}$	
Kontaktwiderstand	Z_{CR}	$\frac{r_{CR}}{1 + (j\omega\tau_{CR})^{n_{CR}}} \cdot \frac{1}{A_{Zelle}}$	[III12, Wei20]
Elektronischer Widerstand	R_{el}	$\frac{1}{\sigma_{el,eff}} \cdot \frac{L_{Elektrode}}{A_{Zelle}}$	[Bra18, Cos21]
Ionischer Widerstand	R_{ion}	$\frac{1}{\sigma_{ion}(c_{Li+})} \cdot \frac{\epsilon_{pore}}{\epsilon_{pore}} \cdot \frac{L_{Elektrode}}{A_{Zelle}}$	[Bra18, Cos21]
Ionendiffusion	$Z_{ion,Diff}$	$\frac{RT}{F^2} \cdot \frac{1-r^+}{c_{Li+}} \cdot \frac{L_{Elektrode}}{D_{ion,Diff} \cdot \text{eff}(c_{Li+})} \cdot \frac{\tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_{ion,Diff} \cdot \text{eff}(c_{Li+})} \cdot \frac{L_{Elektrode}}{2}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_{ion,Diff} \cdot \text{eff}(c_{Li+})} \cdot \frac{L_{Elektrode}}{2}}} \cdot \frac{1}{A_{Zelle}}$	[Sch17a]
Festkörperdiffusion	$Z_{SS,Diff}$	$\frac{1}{C_0(SOC)} \cdot \frac{L_{SS,Diff}}{D_{SS,Diff}} \cdot \frac{I_0 \left(\sqrt{\frac{j\omega L_{SS,Diff}^2}{D_{SS,Diff}}} \right)}{\sqrt{\frac{j\omega L_{SS,Diff}^2}{D_{SS,Diff}}} \cdot I_1 \left(\sqrt{\frac{j\omega L_{SS,Diff}^2}{D_{SS,Diff}}} \right)} \cdot \frac{1}{V_{Elektrode} \cdot \alpha_V}$	[Sch17a, Bra18]
Ladungstransfer	Z_{CT}	$\frac{\rho_{CT}(SOC, c_{Li+})}{V_{Elektrode} \cdot \alpha_V} \cdot \frac{1}{1 + (j\omega\tau_{CT}(SOC, c_{Li+}))^{n_{CT}}}$	[Bra18]
SEI-Widerstand	Z_{SEI}	$\frac{\rho_{SEI}}{V_{Elektrode} \cdot \alpha_V} \cdot \frac{1}{1 + (j\omega\tau_{SEI})^{n_{SEI}}}$	ähnlich [Bra18]

wobei die effektive ionische Diffusionskonstante $D_{\text{ion,Diff,S,eff}}$, aus der ionischen Diffusionskonstante $D_{\text{ion,Diff}}$ und der Porosität $\epsilon_{\text{Pore,S}}$ und Tortuosität $\tau_{\text{Pore,S}}$ des Separators nach Gleichung 4.31 berechnet wird.

$$D_{\text{ion,Diff,S,eff}}(c_{\text{Li}^+}) = \frac{\epsilon_{\text{Pore,S}}}{\tau_{\text{Pore,S}}} \cdot D_{\text{ion,Diff}}(c_{\text{Li}^+}) \quad (4.31)$$

4.2.3 Modellierung der Partikelgrößenverteilung

Neben den bisher vorgestellten elektrochemischen Verlustprozessen berücksichtigt das Homogenisierte Kettenleitermodell auch eine Partikelgrößenverteilung, wie sie in realen Elektroden allgemein vorhanden ist [End12, End14b, End15, Nar17, Alm19]. Durch die Berücksichtigung einer Partikelgrößenverteilung und damit einer Verteilung von Diffusionslängen ($L_{\text{SS,Diff}} = p_{\text{S}}/2$), werden nach Gleichung 4.32 unterschiedliche Zeitkonstanten der Festkörperdiffusion von Lithiumatomen in den Aktivmaterialpartikeln der Elektrode berücksichtigt. Dadurch kann das Elektrodenverhalten realitätsnäher abgebildet werden, als bei Berücksichtigung von nur einer Partikelgröße [Sch17b].

$$\tau_{\text{SS,Diff},i} = \frac{L_{\text{SS,Diff},i}^2}{D_{\text{SS,Diff}}} \quad (4.32)$$

Hier entspricht $\tau_{\text{SS,Diff},i}$ der Zeitkonstante und $L_{\text{SS,Diff},i} = p_{\text{S},i}/2$ der Diffusionslänge der i -ten Partikelgröße sowie $D_{\text{SS,Diff}}$ der zugehörigen Festkörperdiffusionskonstante.

Eine Partikelgrößenverteilung kann nach [Sch13a, Sch17b] durch die parallele Verschaltung von M unterschiedlich großen Partikeln im Koppelpfad des Kettenleitermodells erfolgen, was in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt ist. Die Impedanzbeiträge im Koppelpfad werden dabei nicht wie bisher (vgl. Formeln 4.18, 4.20, 4.22) zur gesamten aktiven Oberfläche $A_{\text{akt}} = V_{\text{Elektrode}} \cdot a_{\text{V}}$ sondern lediglich zur jeweils aktiven Oberfläche $A_{\text{akt},i} = V_{\text{Elektrode}} \cdot a_{\text{V},i}$ der Partikel mit der Diffusionslänge $L_{\text{SS,Diff},i} = p_{\text{S},i}/2$ entnormiert. Für die Impedanz des Koppelpfads einer Partikelgröße χ_i mit zugehöriger Diffusionslänge $L_{\text{SS,Diff},i}$ gilt daher:

$$\chi_i = (Z_{\text{SS,Diff}}(L_{\text{SS,Diff},i}) + Z_{\text{CT}} + Z_{\text{SEI}}) \cdot \frac{A_{\text{akt}}}{A_{\text{akt},i}} \quad (4.33)$$

Die gesamte Koppelimpedanz χ (Einheit: Ωm) berechnet sich schließlich zu (Parallelschaltung):

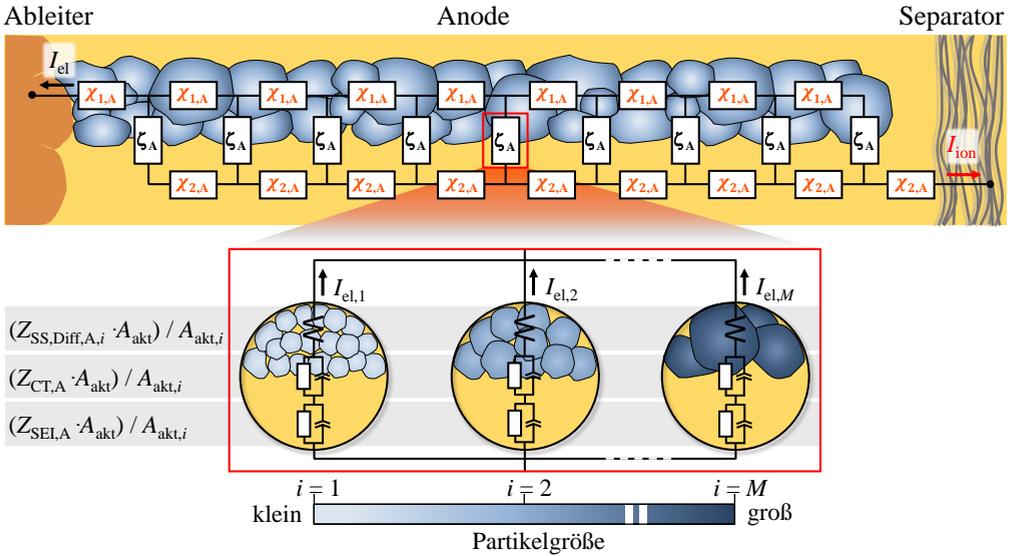


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der im Homogenisierten Kettenleitermodell hinterlegten Partikelgrößenverteilung am Beispiel der Anode. Die Koppelpfade zwischen ionischem und elektronischem Pfad werden hierfür entsprechend der Anzahl an Partikelgrößen in parallele Pfade aufgeteilt. Für das Erweiterte Kettenleitermodell (Abschnitt 4.3) wird dieselbe Berechnungsmethode zur Partikelgrößenverteilung eingesetzt.

$$\chi = \left(\sum_{i=1}^M \frac{1}{\chi_i} \right)^{-1} \cdot L_{\text{Elektrode}} \quad (4.34)$$

4.3 Erweitertes Modell

Das im Abschnitt 4.2 vorgestellte Homogenisierte Modell berücksichtigt zwar erste nichtlineare Verlustprozesse, die durch einen sich ändernden globalen Ladezustand während des Entladevorgangs hervorgerufen werden. Die örtliche Auflösung des Ladezustandes entlang der Elektrodendicke bleibt jedoch bisher unberücksichtigt. Während eines Entladevorgangs werden separatornahe Anodenpartikel bevorzugt delithiert, während separatornahe Kathodenpartikel bevorzugt lithiiert werden. Da ableiternahe Bereiche entsprechend weniger delithiert bzw. lithiiert werden, bildet sich ein von der Stromrate und der Zeit abhängiger Gradient des Ladezustands entlang der Elektrodenschichtdicke aus [Ful94, Doy96, Zha15]. Dieser Gradient beeinflusst die vom Ladezustand abhängigen Impedanzbeiträge des Ladungstransferprozesses und der Festkörperdiffusion (Tabelle 4.1). Darüber hinaus beeinflusst die Auslenkung der Elektrolytkonzentration während des Zellbetriebs die Leistungsfähigkeit der Batterie. Bei hohen Entladeströmen kommt es zur

kathodenseitigen, ableiternahen Verarmung der Elektrolytkonzentration, wodurch der Ladungstransport im ionischen Pfad der Elektrode stark eingeschränkt wird [New75, Cha15]. Dies erhöht die von der Elektrolytkonzentration abhängigen Impedanzbeiträge zum Ladungstransferprozess, zum ionischen Widerstand und zur Ionendiffusion (Tabelle 4.1). Zur Beschreibung dieser nichtlinearen Effekte basierend auf einem Gradienten des Ladezustands und der Verarmung der Elektrolytkonzentration, wird das Homogenisierte Modell im Folgenden um die Berücksichtigung eines orts- und zeitabhängigen Ladezustands und einer orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration erweitert. Die daraus resultierende neuartige Modellstruktur wird als Erweitertes Modell bezeichnet. Durch die Modellerweiterungen ist die homogenisierte Formel 4.11 nach Bisquet et al. [Bis99] zur Berechnung der Elektrodenimpedanz nicht mehr anwendbar, da diese keine Ortsauflösung berücksichtigt. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher eine neue Methode zur Berechnung der Elektrodenimpedanz entwickelt. Während die Zellimpedanz des Homogenisierten Modells nur eine Abhängigkeit vom globalen Ladezustand der Zelle berücksichtigt, ist die Zellimpedanz des Erweiterten Modells zusätzlich von der Entladezeit und der Stromrate abhängig.

Im Folgenden werden die Implementierung des orts- und zeitabhängigen Ladezustands und der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration im Impedanznetzwerk des Erweiterten Kettenleitermodells beschrieben. Abschließend wird die neuartige Methode zur Berechnung der Elektrodenimpedanz auf Basis orts- und zeitaufgelöster Impedanzelemente vorgestellt.

4.3.1 Berücksichtigung eines orts- und zeitabhängigen Ladezustands

Wie in Abbildung 4.2 dargestellt, wird die Elektrodenimpedanz im Homogenisierten und Erweiterten Modell aus einem Impedanznetzwerk aus ohmschen Widerständen, RQ-Elementen und Warburg-Elementen beschrieben. Zur Bestimmung eines orts- und zeitabhängigen Ladezustands entlang der Schichtdicke der Elektrode ist es notwendig, die Stromverteilung innerhalb des Impedanznetzwerks zu berechnen. Durch eine zeitliche Integration des Stroms im Koppelpfad kann dann die geflossene Ladungsmenge und damit auch der orts- und zeitabhängige Ladezustand der Elektrode bestimmt werden. Die Ermittlung der Stromverteilung innerhalb eines Impedanznetzwerks ist dabei jedoch nicht ohne größeren Aufwand möglich. Einfacher ist es dagegen, die Stromverteilung in einem Widerstandsnetzwerk zu berechnen. Wie im Abschnitt A.2.1 im Anhang beschrieben, wird dazu das Impedanznetzwerk zunächst über die Polarisationswiderstände der einzelnen Impedanzbeiträge in ein Widerstandsnetzwerk überführt.

Abbildung 4.5 a) zeigt die Stromverteilung innerhalb des Kettenleitermodells am Beispiel der Kathode. Zur besseren Veranschaulichung sind fünf Elemente im Kettenleiter gewählt, sodass jeweils fünf Widerstände im elektronischen Pfad, fünf Widerstände im ionischen Pfad und fünf

Widerstände im Koppelpfad betrachtet werden. Für die weitere Analyse der Stromverteilung innerhalb des Widerstandsnetzwerks werden die Ströme I_1 bis I_{15} und die Widerstände R_1 bis R_{15} eingeführt. Das Ziel dieses Abschnitts ist die Entwicklung eines Algorithmus, welcher die orts aufgelösten Ströme I_1 bis I_{15} bei den gegebenen Widerständen R_1 bis R_{15} bestimmt. Für die Berechnung der orts aufgelösten Ströme werden die Kirchhoffschen Regeln auf das Widerstandsnetzwerk angewandt.

Das 1. Kirchhoffsche Gesetz besagt, dass die Summe der zufließenden Ströme gleich der Summe der abfließenden Ströme in einen Knoten ist [Las14]. Folglich muss die Summe der ein- und ausfließenden Ströme I_i in einen Knoten Null ergeben:

$$\sum_{i=1}^n I_i = 0 \quad (4.35)$$

Für das Impedanznetzwerk im Knoten K_1 in Abbildung 4.5 a) bedeutet dies:

$$I_1 = I_2 + I_6 \quad (4.36)$$

Das 2. Kirchhoffsche Gesetz besagt, dass die Summe aller Teilspannungen U_i in einer Masche Null sein muss [Las14]:

$$\sum_{i=1}^n U_i = \sum_{i=1}^n R_i \cdot I_i = 0 \quad (4.37)$$

Für die Masche M_1 in Abbildung 4.5 a) bedeutet dies nach Anwendung des ohmschen Gesetzes ($U = R \cdot I$):

$$R_6 \cdot I_6 + R_{11} \cdot I_{11} = R_2 \cdot I_2 + R_7 \cdot I_7 \quad (4.38)$$

Auf Basis der acht Knoten K_1 bis K_8 und vier Maschen M_1 bis M_4 ergeben sich in Summe zwölf Gleichungen. Allerdings fordert das zu lösende Problem die 15 Ströme I_1 bis I_{15} als Lösung, womit das Problem zunächst unterbestimmt ist. Berücksichtigt man, dass der ins Widerstandsnetzwerk einfließende Strom gleich dem ausfließenden Strom ist ($I_1 = I_{15}$) und die Ströme an den „Enden“ des Kettenleiters identisch sind ($I_5 = I_{10}$, $I_6 = I_{11}$) erhält man drei weitere und damit in Summe 15 Gleichungen. Es liegt somit ein lösbares lineares Gleichungssystem vor. Dieses Verfahren wurde äquivalent implementiert, wobei die Berücksichtigung von beliebig vielen Elementen ermöglicht wird.

Tabelle 4.2: Maximale und minimale Ladezustände SOC_{\max} (Separator) und SOC_{\min} (Ableiter) der Kathode während eines Entladevorgangs bei einer Stromrate von 2C und $T = 25^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die Daten sind der Abbildung 4.5 b) entnommen.

Zeit t / min	SOC_{\max} / %	SOC_{\min} / %	$SOC_{\max} - SOC_{\min}$ / %
0	0	0	0
6	37	10	27
12	68	21	47
18	89	36	53
24	99	55	44
30	100	100	0

steigt der Ladezustand der Kathode in separatornahen Bereichen zuerst, wobei ableiternahe Bereiche zur gleichen Zeit einen deutlich geringeren Ladezustand aufweisen. Es bildet sich damit ein deutlicher Gradient des Ladezustands entlang der Schichtdicke der Kathode aus. Damit wird der Effekt berücksichtigt, dass die an der Kathode ankommenden Lithium-Ionen zuerst die separatornahen Aktivmaterialpartikel lithiiieren. Der separatornahe Ladezustand wird im Folgenden als SOC_{\max} und der ableiternahe Ladezustand als SOC_{\min} bezeichnet. Die Werte zu SOC_{\max} und SOC_{\min} in Abhängigkeit der Entladezeit können Tabelle 4.2 entnommen werden. Der SOC-Gradient entlang der Dicke der Kathode verstärkt sich für fortschreitende Zeiten wobei er nach 18 min sein Maximum erreicht ($SOC_{\max} - SOC_{\min} = 53\%$). Anschließend werden auch ableiternahe Aktivmaterialpartikel stärker geladen, wobei die Kathode nach abgeschlossenem Entladevorgang ($t = 30\text{ min}$) einen Ladezustand von 100% entlang der gesamten Kathodendicke aufweist.

Die Stromverteilung wurde äquivalent auch für die Anode implementiert. Diese Erweiterung ermöglicht die Betrachtung lokal verteilter ladezustandsabhängiger Impedanzelemente wie des Ladungstransferprozesses oder der Festkörperdiffusion. Dadurch kann das nichtlineare Elektrodenverhalten, insbesondere bei hohen Entladestromraten, im Erweiterten Modell realitätsnah abgebildet werden.

4.3.2 Berücksichtigung einer orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration

Wird die Lithium-Ionen-Batterie über einen Verbraucher entladen, kommt es entlang der Zelldicke zu einer zeitlichen Auslenkung der Elektrolytkonzentration. Abbildung 4.6 a) veranschaulicht dies durch einen orangefarbenen Gradient entlang der Zelldicke. Dabei kommt es während des Entladevorgangs anodenseitig zu einer Anreicherung (dunkles orange) und kathodenseitig zu einer Verarmung (helles orange) der Leitsalzkonzentration. Wie bereits in Abschnitt 2.1.5

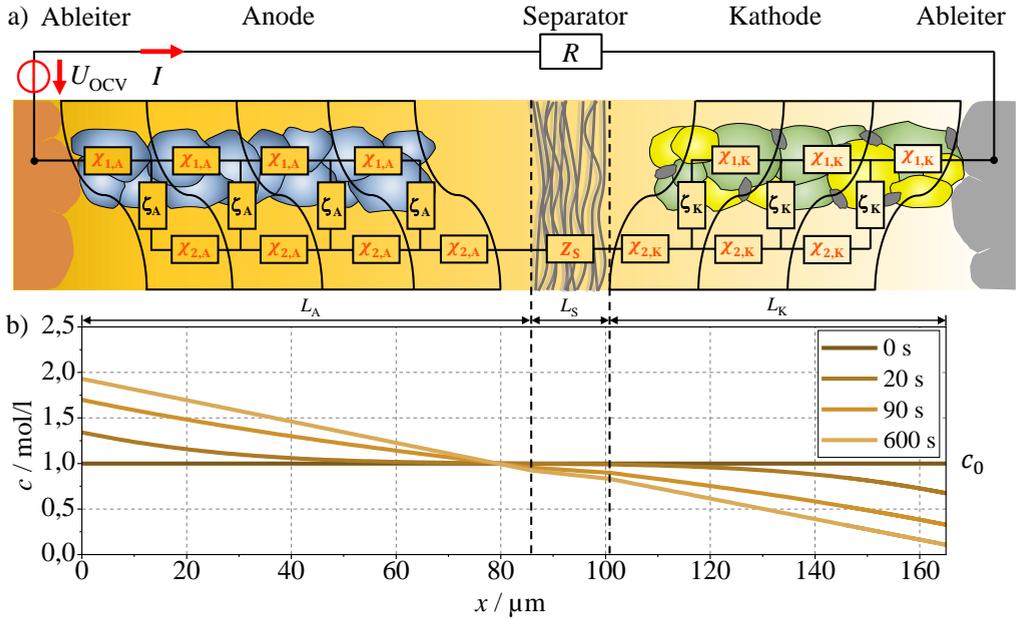


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der ortsaufgelösten Elektrolytkonzentration im Erweiterten Kettenleitermodell in a). Beim Strom I handelt es sich um die physikalische Stromrichtung (Flussrichtung von Elektronen). Orts- und zeitabhängige Auslenkung der Elektrolytkonzentration bei einer Entladerate von 2C in b).

beschrieben lässt sich die Auslenkung der Elektrolytkonzentration durch das zweite Fick'sche Gesetz mit nachfolgender partieller Differentialgleichung PDE (engl. partial differential equation) beschreiben [Sch17b]:

$$\frac{\partial c_{\text{Li}^+}(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{eff,Elektrolyt},i}(c_{\text{Li}^+}(x,t)) \cdot \frac{\partial c_{\text{Li}^+}(x,t)}{\partial x} \right) \quad (4.40)$$

Hier beschreibt $c_{\text{Li}^+}(x,t)$ die orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration und $D_{\text{eff,Elektrolyt},i}$ die effektive Elektrolytdiffusionskonstante in den porösen Medien i . Die effektive Elektrolytdiffusionskonstante wird für die porösen Medien Anode, Separator und Kathode nach den Gleichungen 4.41, 4.42 und 4.43 im Erweiterten Modell berücksichtigt.

$$D_{\text{eff,Elektrolyt},A}(c_{\text{Li}^+}(x,t)) = \frac{\varepsilon_A}{\tau_A} \cdot D_{\text{Elektrolyt}}(c_{\text{Li}^+}(x,t))|_{x=0,x=L_A} \quad (4.41)$$

$$D_{\text{eff,Elektrolyt},S}(c_{\text{Li}^+}(x,t)) = \frac{\varepsilon_S}{\tau_S} \cdot D_{\text{Elektrolyt}}(c_{\text{Li}^+}(x,t))|_{x=L_A,x=L_A+L_S} \quad (4.42)$$

$$D_{\text{eff, Elektrolyt, K}}(c_{\text{Li}^+}(x, t)) = \frac{\varepsilon_{\text{K}}}{\tau_{\text{K}}} \cdot D_{\text{Elektrolyt}}(c_{\text{Li}^+}(x, t)) \Big|_{x=L_{\text{A}}+L_{\text{S}}, x=L_{\text{A}}+L_{\text{S}}+L_{\text{K}}} \quad (4.43)$$

Für die PDE nach Gleichung 4.40 gelten nachfolgende Randbedingungen mit der Stromdichte j :

$$\frac{j}{F} \cdot (1 - t^+) = -D_{\text{eff, Elektrolyt, t}}(c_{\text{Li}^+}(x, t)) \cdot \frac{\partial c_{\text{Li}^+}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0, x=L_{\text{Zelle}}} \quad (4.44)$$

Bei der Berechnung der Elektrolytkonzentration $c_{\text{Li}^+}(x, t)$ unter den Randbedingungen nach Gleichung 4.44 handelt es sich um eine vereinfachte Berechnung der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration $c_{\text{Li}^+}(x, t)$. Dabei wird die Stromdichte j zwischen dem Stromableiter und dem Elektrolyten betrachtet. In porösen Elektroden ist die Stromdichte j jedoch über die aktive Oberfläche zwischen Aktivmaterialpartikeln und Elektrolyt örtlich verteilt. Die Berücksichtigung einer örtlich aufgelösten Stromdichte führt allerdings zu einer deutlich komplexeren Berechnungsmethode von $c_{\text{Li}^+}(x, t)$, ähnlich den Ansätzen in streng physikalischen Modellen, und ist daher nicht zielführend für den Modellierungsansatz dieser Arbeit. Ein Vergleich zwischen der simulierten Elektrolytkonzentration nach Gleichung 4.40 und einem streng physikalischen Modell wird im Anhang A.2.2 diskutiert.

Die Lösung der PDE aus Gleichung 4.40 für eine Entladung mit einer Stromrate von 2C unter den Randbedingungen 4.44 ist in Abbildung 4.6 b) dargestellt (Modellparameter aus Tabelle 5.6). Zum Zeitpunkt $t = 0$ s entspricht die Elektrolytkonzentration entlang der Zelldicke der Gleichgewichtskonzentration von $c_0 = 1$ mol/l. Mit fortschreitender Zeit steigt die Elektrolytkonzentration anodenseitig an bzw. fällt kathodenseitig ab, da die Lithium-Ionen während eines Entladevorgangs anodenseitig aus der Anode in den Elektrolyten übergehen bzw. kathodenseitig vom Elektrolyten in die Kathode übergehen [Doy93]. Nach 600s erreicht die Auslenkung der Elektrolytkonzentration einen stationären Zustand, wobei sich die beiden Ladungstransportprozesse der Migration (aufgrund eines elektrischen Felds) und der Diffusion (aufgrund des vorherrschenden Konzentrationsprofils im Elektrolyten) ausgleichen [Gud12]. Die maximale Elektrolytkonzentration wird am anodenseitigen Ableiter (1,9 mol/l) und die minimale Elektrolytkonzentration wird am kathodenseitigen Ableiter (0,1 mol/l) erreicht. Die unterschiedlichen Mikrostrukturen (Porosität, Tortuosität) der Anode, des Separators und der Kathode führen zu einem „Knick“ in der Elektrolytkonzentration an den Übergängen der beiden Elektroden zum Separator.

Die orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration $c_{\text{Li}^+}(x, t)$ ermöglicht es, Verlustprozesse mit einer Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration orts- und zeitaufgelöst zu berücksichtigen. Die Impedanzelemente des Kettenleitermodells sind daher in Abbildung 4.6 a) entlang der Zelldicke farblich hinterlegt dargestellt. Tabelle 4.1 zeigt, dass der ionsche Widerstand, die Impedanz zur Ionendiffusion und der Ladungstransferwiderstand eine Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration c_{Li^+} besitzen.

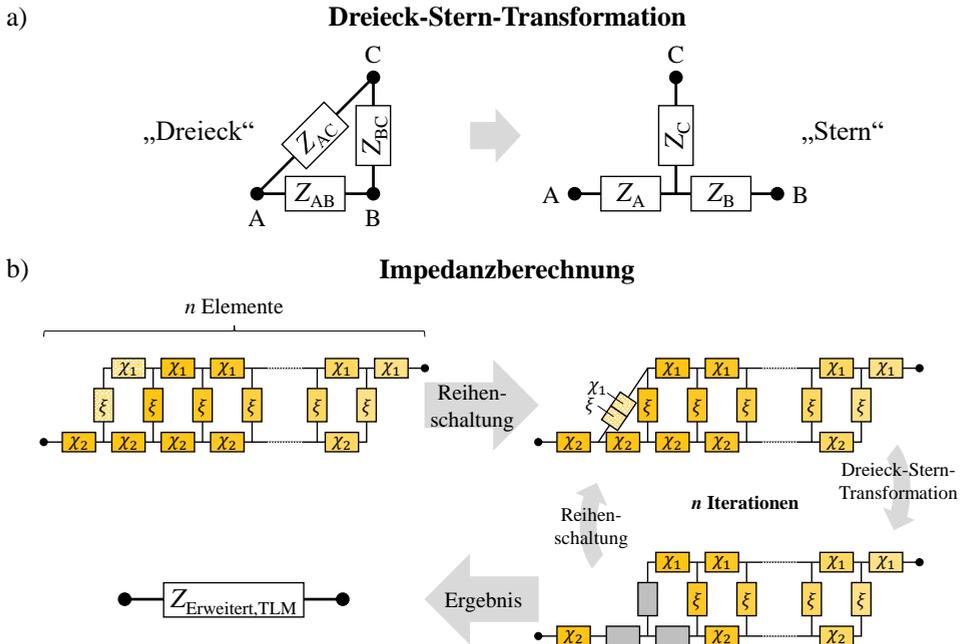


Abbildung 4.7: Neuartige Methode zur Berechnung der Elektrodenimpedanz im Erweiterten Kettenleitermodell. a) Dreieck-Stern-Transformation. b) Graphische Darstellung des Algorithmus, zur Berechnung der Gesamtimpedanz aus dem ortsaufgelösten Impedanznetzwerk aus Abbildung 4.6.

4.3.3 Erweiterte Impedanzberechnung

Aufgrund der Berücksichtigung des orts- und zeitaufgelösten Ladezustands nach Abschnitt 4.3.1 sowie der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration nach Abschnitt 4.3.2 werden ortsabhängige Impedanzelemente im Kettenleitermodell notwendig. Dazu wird in dieser Arbeit eine neuartige Berechnungsmethode der Elektrodenimpedanz auf Basis der Dreieck-Stern-Transformation basierend auf Dierickx et al. [Die19] und Abarbanel et al. [Aba16] entwickelt.

Abbildung 4.7 a) zeigt eine graphische Veranschaulichung der Dreieck-Stern-Transformation. Die Umrechnung der Widerstände von der Dreiecksschaltung in die Sternschaltung erfolgt durch nachfolgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 Z_A &= \frac{Z_{AC} \cdot Z_{AB}}{Z_{AC} + Z_{AB} + Z_{BC}} \\
 Z_B &= \frac{Z_{AB} \cdot Z_{BC}}{Z_{AC} + Z_{AB} + Z_{BC}} \\
 Z_C &= \frac{Z_{AC} \cdot Z_{BC}}{Z_{AC} + Z_{AB} + Z_{BC}}
 \end{aligned}
 \tag{4.45}$$

Abbildung 4.7 b) zeigt die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur Berechnung der Gesamtimpedanz des Impedanznetzwerks bestehend aus n Elementen. Ein Element umfasst jeweils ein Impedanzelement des elektronischen Pfads χ_1 , des Koppelpfads ζ sowie des ionischen Pfads χ_2 . Zunächst werden die beiden Impedanzen im oberen linken „Eck“ ζ und χ_1 in Reihe geschaltet. Damit erhält man im linken „Eck“ des Impedanznetzwerks eine „Dreieck“-Schaltung bestehend aus den drei Impedanzelementen $\zeta + \chi_1$, ζ und χ_2 . Diese „Dreieck“-Schaltung wird nun mit Hilfe der Dreieck-Stern-Transformation in eine Sternschaltung überführt. Die daraus entstandenen Impedanzelemente sind in Abbildung 4.7 b) als graue Kästchen dargestellt. Das aus der Dreieck-Stern-Transformation erhaltene Impedanznetzwerk ist um ein Element kürzer verglichen zum anfänglichen Impedanznetzwerk. Es folgt nun wieder eine Reihenschaltung der beiden Impedanzen im linken oberen „Eck“ des Impedanznetzwerks, wobei anschließend erneut die Dreieck-Stern-Transformation angewandt wird. Dieser Prozess wird über n Iterationen wiederholt, wobei das Ergebnis dieser Berechnungsmethode der Impedanzausdruck $Z_{\text{Erweitert, TLM}}$ ist, welcher die Gesamtimpedanz des Impedanznetzwerks berechnet. Der vorgestellte Algorithmus zur Berechnung der Elektrodenimpedanz aus ortsaufgelösten Impedanzelementen arbeitet mit einer beliebigen Anzahl an n Elementen.

Das Erweiterte Kettenleitermodell unterscheidet sich zwar hinsichtlich der Berechnungsmethode der Elektrodenimpedanz grundlegend vom Homogenisierten Modell aus Abschnitt 4.2.1, die individuellen Impedanzbeiträge aus Abbildung 4.2 und die Formeln zur Berechnung der Impedanz aus Tabelle 4.1 sind aber identisch zum Homogenisierten Modell. Mit der hier vorgestellten Berechnungsmethode des Kettenleitermodells ist es nun möglich, orts- und zeitaufgelöste Impedanzelemente entlang der Elektrodendicke zu berücksichtigen. Die Berechnung der Elektrodenimpedanz des homogenisierten Kettenleitermodells nach Bisquet et al. [Bis99] berücksichtigt dagegen homogene (ortsunabhängige) Impedanzelemente entlang der Elektrodenschichtdicke. Dabei werden die elektronischen und ionischen Impedanzbeiträge nach den Gleichungen 4.16 und 4.24 durch die Elektrodendicke geteilt und die Koppelimpedanz nach Gleichung 4.17 mit der Elektrodendicke multipliziert bevor sie in die Formel 4.11 zur Berechnung der homogenisierten Elektrodenimpedanz eingesetzt werden. Das Erweiterte Kettenleitermodell verarbeitet nach Abbildung 4.7 n Impedanzelemente entlang der Elektrodenschichtdicke. Die elektronischen und ionischen Impedanzbeiträge χ_1 und χ_2 werden daher durch die Anzahl an n Impedanzelementen

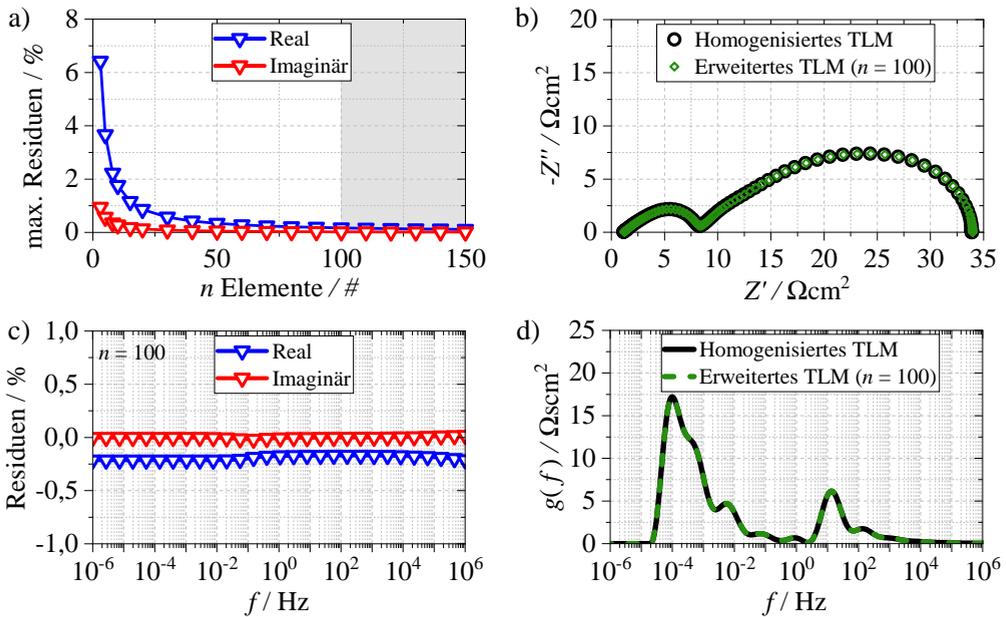


Abbildung 4.8: a) Maximale prozentuale Residuen zwischen der modellierten Elektrodenimpedanz nach dem Homogenisierten und Erweiterten TLM in Abhängigkeit von der Anzahl an n Elementen des Impedanznetzwerks aus Abbildung 4.7 b). b) Elektrodenimpedanz modelliert nach Bisquert et al. [Bis99] (Homogenisiertes TLM) und nach der neuartigen Berechnungsmethode (Erweitertes TLM, $n = 100$) gemäß Abbildung 4.7 b) mit zugehörigen Residuen in c) und DRTs in d).

geteilt, während die Beiträge der Koppelimpedanz ζ mit der Anzahl an n Impedanzelementen multipliziert werden, bevor aus den einzelnen Impedanzbeiträgen mit dem Algorithmus aus Abbildung 4.7 b) die Elektrodenimpedanz berechnet wird.

Im Folgenden soll der in Abbildung 4.7 dargestellte Algorithmus auf Korrektheit überprüft werden. Der wesentliche Unterschied zwischen dem Homogenisierten und dem Erweiterten Kettenleitermodell ist die Ortsauflösung der Impedanzelemente im Erweiterten Kettenleitermodell. Bei identischen Impedanzelementen entlang der Elektroden-schichtdicke sollte die Impedanz des Erweiterten Kettenleitermodells eine hohe Übereinstimmung mit der Impedanz des Homogenisierten Kettenleitermodells aufweisen. Dabei stellt sich die Frage wie viele Elemente n im Erweiterten Kettenleitermodell gewählt werden müssen.

Je mehr Elemente n gewählt werden umso feiner wird die örtliche Auflösung. Allerdings steigt mit steigender Anzahl an Elementen n auch der Rechenaufwand des Algorithmus zur Berechnung der Elektrodenimpedanz. Als Maß für die Abweichung zwischen der modellierten Elektrodenimpedanz nach dem Homogenisierten und Erweiterten Kettenleitermodell werden die prozentualen Residuen des Realteils und des Imaginärteils zwischen beiden modellierten Impedanzspektren berechnet. Abbildung 4.8 a) zeigt die maximalen prozentualen Residuen zwischen dem

Realteil und dem Imaginärteil in Abhängigkeit von der Anzahl an n Elementen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die maximalen Residuen des Realteils sowie des Imaginärteils mit steigender Anzahl an Elementen sinken. Dabei ist zu beobachten, dass die Residuen des Realteils stets über den Residuen des Imaginärteils verlaufen. Allerdings gleichen sich beide Residuen über die Zeit hinweg immer weiter an. Ab einer Anzahl von $n = 100$ Elementen liegen die maximalen Residuen des Real- und Imaginärteils unterhalb von 0,5% was als ausreichende Übereinstimmung zwischen der modellierten Impedanz des Erweiterten Kettenleitermodells und des Homogenisierten Kettenleitermodells angesehen werden kann. In Abbildung 4.8 b) sind die beiden modellierten Impedanzen für $n = 100$ Elemente gezeigt (Homogenisiertes TLM in schwarz, Erweitertes TLM in grün), wobei die modellierten Impedanzen eine hohe Übereinstimmung aufweisen. Abbildung 4.8 c) bestätigt die geringen prozentualen Residuen des Realteils bzw. Imaginärteils von unter 0,21% bzw. 0,01% über den simulierten Frequenzbereich von 10^{-6} Hz bis 10^6 Hz. Auch die DRTs beider Impedanzen (Homogenisiertes TLM in schwarz, Erweitertes TLM in grün gestrichelt) in Abbildung 4.8 d) zeigen eine hohe Übereinstimmung zwischen den Peaks des Homogenisierten und Erweiterten Kettenleitermodells. Diese hohe Übereinstimmung gilt als Qualitätsmerkmal, dass die Methode zur Berechnung der Elektrodenimpedanz des Erweiterten Kettenleitermodells aus Abbildung 4.7 b) funktioniert und korrekt implementiert wurde.

Mit der Erweiterung nach Abbildung 4.7 ist es nun möglich sowohl die Impedanz der porösen Anode sowie der porösen Kathode bestehend aus ortsaufgelösten Impedanzelementen zu berechnen. Nach Abbildung 4.6 b) ändert sich auch die Elektrolytkonzentration über der Dicke des Separators, weswegen auch für den Separator eine örtliche Auflösung der Impedanzelemente implementiert wurde. Da die beiden Impedanzterme des Separators zur Berechnung des ionischen Widerstands und der Ionendiffusion nach Gleichung 4.28 in Reihe verschaltet sind, können die orts- und zeitaufgelösten Impedanzelemente des Separators einfach aufaddiert werden, wobei die Separatorimpedanz mit 18 Elementen diskretisiert werden.

5 Modellparametrierung

In diesem Kapitel werden alle Modellparameter vorgestellt, welche zur Parametrierung des in Kapitel 4 entwickelten Homogenisierten Modells und Erweiterten Modells benötigt werden. Ausschließlich die Elektrolytparameter und die Parameter zur Festkörperdiffusion werden der Literatur entnommen.

5.1 Allgemeine Zellparameter

Abbildung 5.1 a) zeigt die prozentuale Massenverteilung der einzelnen Zellkomponenten für die Kokam Pouchzelle. In Abbildung 5.1 b) sind zusätzlich die Dichten der einzelnen Komponenten dargestellt welche in Kapitel 7 zur Bestimmung der Zellmasse bei variierenden Zellparametern verwendet werden. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse in Abbildung 5.1 findet sich im Anhang A.3.1.

5.2 Mikrostruktur

In diesem Abschnitt werden die mikrostrukturellen Eigenschaften der Elektroden und des Separators vorgestellt.

5.2.1 Kathodenmikrostruktur

Abbildung 5.2 a) zeigt eine REM-Aufnahme der Kathodenoberfläche bei 20.000-facher Vergrößerung. Das Aktivmaterial der Kathode wurde mittels EDX-Untersuchungen analysiert und konnte den Materialien $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCA) und LiCoO_2 (LCO) zugeordnet werden [Wei20]. Die NCA-Partikel zeigen eine kugelförmige Struktur mit einer rauen Oberfläche. Ein NCA Partikel besteht aus einem Agglomerat von NCA Primärpartikeln mit einem Durchmesser von ca. 500nm. Die LCO-Partikel zeigen eine eiförmige Struktur mit einer glatten Oberfläche. Zwischen den Aktivmaterialpartikeln ist ein fein verteiltes Binder-Leitrußnetzwerk und das

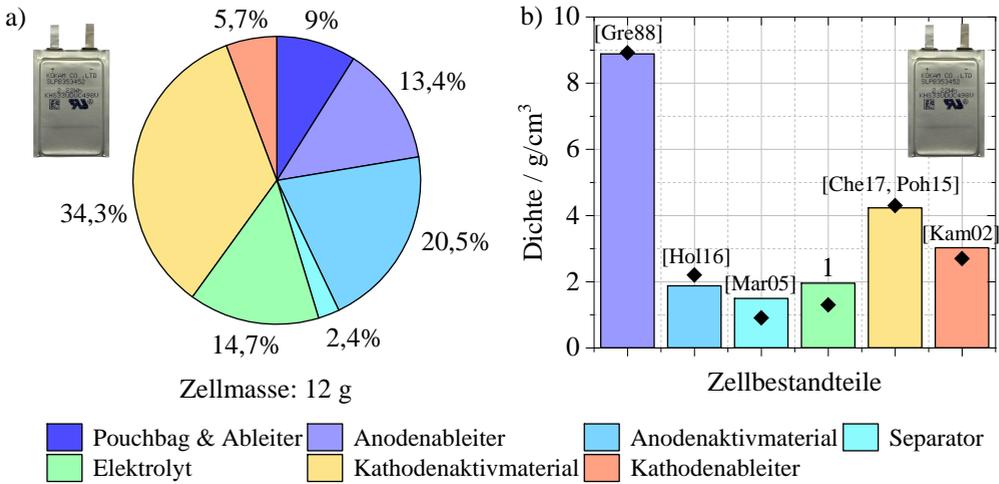


Abbildung 5.1: Prozentuale Massenverteilung der individuellen Zellbestandteile der Kokam Pouchzelle in a) mit zugehörigen Dichten in b).

Porennetzwerk. Eine farbliche Unterscheidung der einzelnen Elektrodenbestandteile kann Abbildung 5.2 b) entnommen werden, wobei LCO gelb, NCA grün und das Binder-Leitrußnetzwerk dunkelblau hinterlegt dargestellt sind.

Die Kathodenmikrostruktur wurde mit Hilfe der FIB-REM-Tomographie analysiert. Abbildung 5.2 c) zeigt die zugehörige dreidimensionale Mikrostrukturekonstruktion. Das untersuchte Volumen hat eine Größe von $10,5\mu\text{m} \times 10,5\mu\text{m} \times 21\mu\text{m}$ und die individuellen Elektrodenbestandteile sind gemäß den Farben aus Abbildung 5.2 b) dargestellt, wobei das Binder-Leitrußnetzwerk schwarz dargestellt ist. Der Anteil an Aktivmaterial (NCA + LCO) ϵ_{AM} beträgt 56% und der Binder-/ Leitrußanteil ϵ_{LR} beträgt 17%. Der verbliebene Anteil des analysierten Elektrodenvolumens ϵ_{Pore} wird mit 27% dem Porenraum zugeordnet, welcher im Zellbetrieb mit Elektrolyt gefüllt ist. Eine automatisierte getrennte Quantifizierung der Aktivmaterialanteile von NCA und LCO war zum Zeitpunkt der Arbeit nicht möglich, weswegen im Folgenden nicht zwischen den Aktivmaterialien NCA und LCO unterschieden wird. Die Gewundenheit der Transportwege durch die Poren der Elektrode wird durch die Tortuosität τ_{Pore} beschrieben und beträgt für die Kathode 4,2. Eine weitere wichtige mikrostrukturelle Größe einer Elektrode ist die aktive Oberfläche zwischen den Aktivmaterialpartikeln und dem Elektrolyten. An dieser Grenzfläche findet die Ladungstransferreaktion statt, wobei das Lithiumatom unter Abgabe eines Elektrons vom Aktivmaterial in den Elektrolyten übergeht oder umgekehrt. Je größer die aktive Oberfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt, desto begünstigter findet der Ladungstransferprozess statt. Zur Vergleichbarkeit mit anderen Elektrodenmikrostrukturen wird die aktive Oberfläche A_{akt} meist in Bezug auf das Elektrodenvolumen $V_{\text{Elektrode}}$ angegeben, wobei sich daraus die volumenspezifische Oberfläche a_V nach Gleichung 5.1 ergibt.

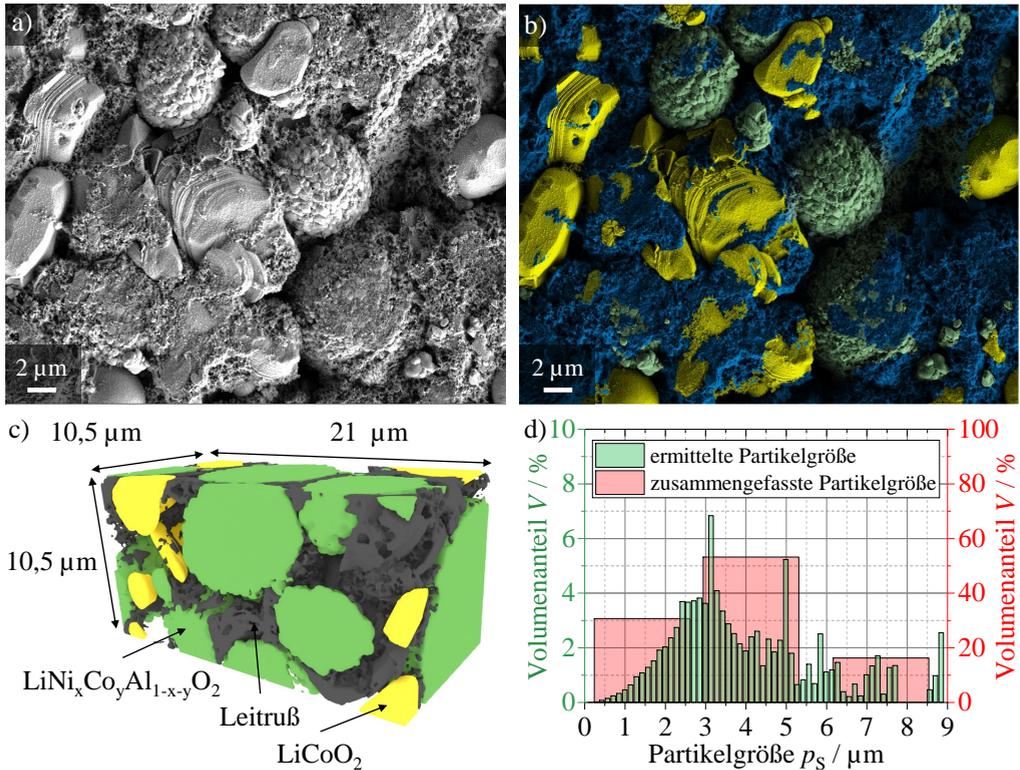


Abbildung 5.2: REM-Aufnahme der Blendkathode der Kokam Pouchzelle bei 20.000-facher Vergrößerung in a) mit farblicher Markierung der Kathodenbestandteile $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ (grün), LiCoO_2 (gelb) und Leitruß (blau) in b). Mikrostruktureonstruktion der Blendkathode in c) und volumetrische Partikelgrößenverteilung in d). Die REM-Aufnahmen sowie die Mikrostruktureonstruktion sind der Dissertation Weiss [Wei20] entnommen.

$$a_V = \frac{A_{\text{akt}}}{V_{\text{Elektrode}}} \quad (5.1)$$

Die Kathode zeigt eine volumenspezifische aktive Oberfläche von 0,73 1/m.

Neben den bisher angesprochenen Mikrostrukturparametern kann aus der Mikrostruktureonstruktion mit Hilfe der EDT (vgl. Abschnitt 2.2.4) die Partikelgrößenverteilung der Elektrode bestimmt werden. Abbildung 5.2 d) zeigt das Ergebnis der EDT, wobei der Volumenanteil V in Abhängigkeit von der Partikelgröße p_s grün hinterlegt dargestellt ist. Es zeigt sich eine Verteilung der Partikelgrößen um 3 μm, wobei die prozentualen Anteile für größere und kleinere Partikelgrößen jeweils abfallen. Die maximale bestimmte Partikelgröße beträgt 8,8 μm. Die mittlere Partikelgröße \bar{p}_s von N Partikeln unter Berücksichtigung des jeweiligen Volumenanteils V_i kann

nach Gleichung 5.2 berechnet werden. Für die Kathode ergibt sich eine mittlere Partikelgröße von $3,8\mu\text{m}$.

$$\bar{p}_S = \frac{\sum_{i=1}^N V_i \cdot p_{S,i}}{\sum_{i=1}^N V_i} \quad (5.2)$$

Da der Rechenaufwand der beiden Modelle aus Kapitel 4 mit steigender Anzahl an Partikelgrößen zunimmt (vgl. Abschnitt 4.2.3) wurde die Partikelgrößenverteilung auf drei Partikelgrößen zusammengefasst, welche in Abbildung 5.2 d) rot hinterlegt dargestellt sind. Physikalisch handelt es sich bei einer Partikelgrößenverteilung um eine Verteilung der Länge der Diffusionspfade ($L_{SS,Diff,i} = p_{S,i}/2$) des Aktivmaterials und nach Gleichung 4.32 um eine Verteilung der zugehörigen Zeitkonstanten $\tau_{SS,Diff,i}$.

5.2.2 Anodenmikrostruktur

In Abbildung 5.3 a) und b) sind REM-Aufnahmen der Oberfläche der Anode bei 2.000-facher und 10.000-facher Vergrößerung zu sehen. Mittels EDX Analyse wurde gezeigt, dass es sich beim Anodenmaterial um Graphit handelt [Wei20]. Die offenen Bereiche der Anode sind den Poren der porösen Elektrodenstruktur zuzuordnen.

Die Anodenmikrostruktur wurde mit Hilfe der Mikroröntgentomographie untersucht. Abbildung 5.3 c) zeigt die zugehörige Mikrostrukturekonstruktion mit einem Volumen von $75\mu\text{m} \times 211\mu\text{m} \times 244\mu\text{m}$. Der Aktivmaterialanteil von Graphit ε_{AM} beträgt 74% und die Porosität $\varepsilon_{\text{Pore}}$ entsprechend 26%. Die Tortuosität τ_{Pore} im Porenraum wurde zu 4,2 bestimmt. Die volumenspezifische aktive Oberfläche der Anode beträgt $0,31 \text{ 1/m}$. Auch für die Anode wurde mit Hilfe der EDT nach Unterkapitel 2.2.4 die Partikelgrößenverteilung bestimmt, welche in Abbildung 5.3 d) grün hinterlegt dargestellt ist. Die Partikelgrößen sind um $8\mu\text{m}$ verteilt, wobei die prozentualen Volumenanteile für größere und kleinere Partikelgrößen jeweils abfallen. Die maximal ermittelte Partikelgröße beträgt $27\mu\text{m}$. Für die Anode ergibt sich nach Gleichung 5.2 eine mittlere Partikelgröße \bar{p}_S von $10,7\mu\text{m}$. Auch für die Anode wurden drei Partikelgrößen für die Parametrierung der beiden Modelle aus Kapitel 4 ausgewählt, welche rot hinterlegt in Abbildung 5.3 d) dargestellt sind.

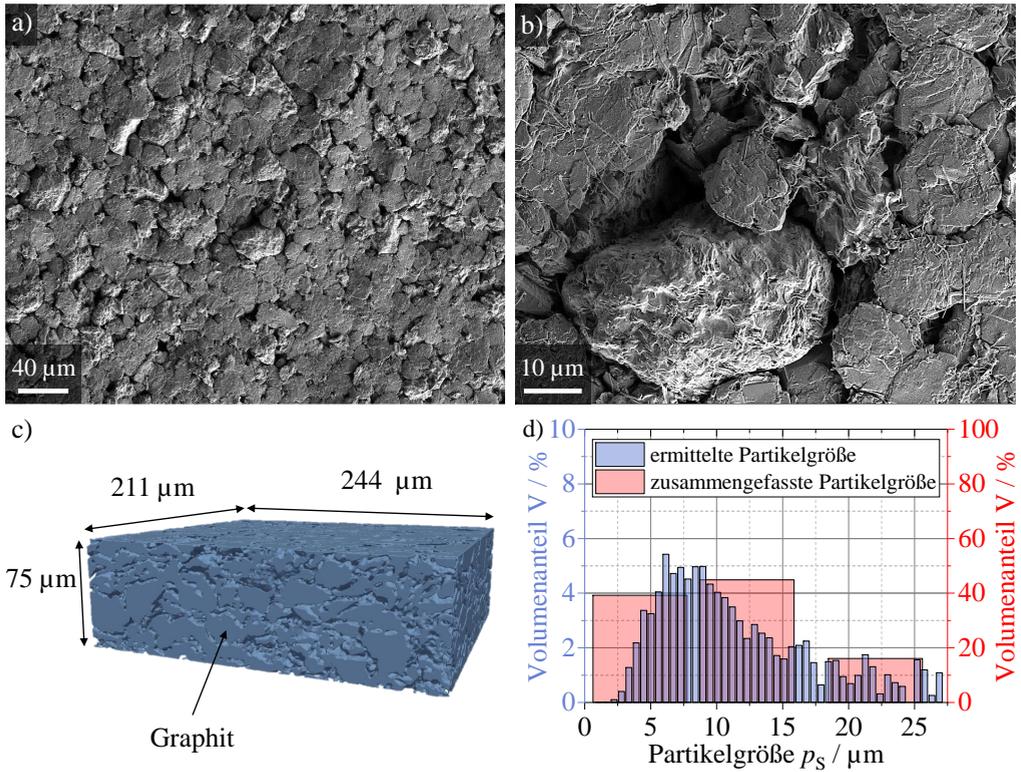


Abbildung 5.3: REM-Aufnahmen der Anode der Kokam Pouchzelle bei 2.000-facher Vergrößerung in a) und 10.000-facher Vergrößerung in b). Mikrostrukturekonstruktion der Anode in c) und volumetrische Partikelgrößenverteilung in d). Die REM-Aufnahmen sowie die Mikrostrukturekonstruktion sind der Dissertation Weiss [Wei20] entnommen.

5.2.3 Separatormikrostruktur

Abbildung 5.4 a) und b) zeigt zwei REM-Aufnahmen des Kokam Separators bei 2.000-facher und 5.000-facher Vergrößerung. Die Oberfläche des Separators besteht aus Fasern unterschiedlicher Dicke, welche ineinander verwoben sind. Da der genaue Typ des Separators unbekannt ist, können hier keine Angaben zur Materialzusammensetzung oder dem Herstellungsprozess gemacht werden. Die Dicke des Separators der Kokam Pouchzelle wurde mit Hilfe einer Mikrometerschraube zu $15\mu\text{m}$ bestimmt. Weitere Mikrostrukturparameter des Separators sind der Literatur entnommen. Landesfeind et al. [Lan16b] haben die Mikrostruktur unterschiedlicher kommerzieller Separatoren untersucht. Die Separatorporositäten ϵ_{Pore} sind den Datenblättern der jeweiligen Separatorhersteller entnommen und schwanken zwischen 39 % und 60 %. Die Separatortortuositäten τ_{Pore} wurden mit Hilfe der Impedanzspektroskopie zu Werten zwischen 2,5 und

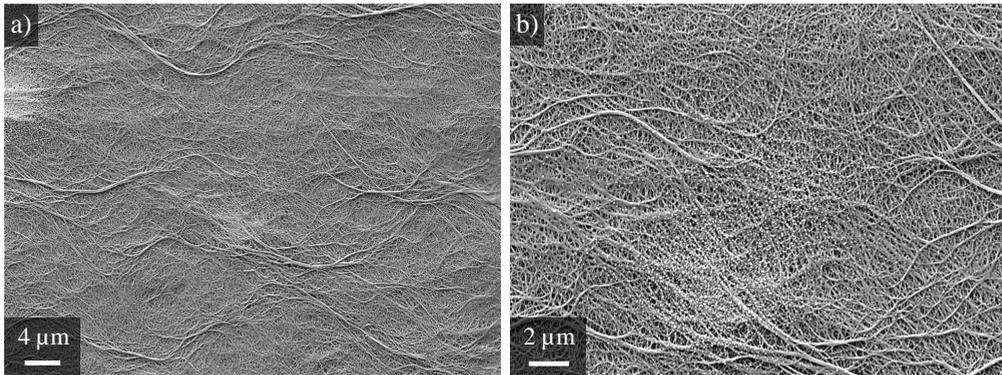


Abbildung 5.4: REM-Aufnahme der Oberfläche des Kokam Separators bei 2.000-facher und 5.000-facher Vergrößerung in a) und b). Es sind Separatorfasern unterschiedlicher Dicke zu erkennen. Da es sich um den kommerziellen Separator aus der Kokam Pouchzelle handelt, liegen keine Angaben zur Materialzusammensetzung oder zum Herstellungsprozess vor.

Tabelle 5.1: Mikrostrukturparameter der untersuchten Elektroden aus der Kokam HE Zelle und Mikrostrukturparameter des Separators.

Parameter	Kathode	Anode	Separator
Ableiterschichtdicke $L_{CC} / \mu\text{m}$	20	18	-
Aktivmaterialschichtdicke $L_{AM} / \mu\text{m}$	65	86	15
Aktivmaterialanteil $\epsilon_{AM} / \%$	56	74	-
Leitrußanteil $\epsilon_{LR} / \%$	17	-	-
Porosität $\epsilon_{\text{pore}} / \%$	27	26	47 [Lan16b]
Tortuosität $\tau_{\text{pore}} / -$	4,2	4,2	4 [Lan16b]
Aktive Oberfläche $a_v / 1/\mu\text{m}$	0,73	0,31	-
Mittlere Partikelgröße $\bar{p}_S / \mu\text{m}$	3,8	10,7	-

6,9 bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein gemittelter Wert von 47 % für die Separatorporosität ϵ_{pore} und 4 für die Separatortortuosität τ_{pore} angenommen. Die Tabelle 5.1 zeigt alle Mikrostrukturparameter von Anode, Kathode und Separator.

5.3 Elektrochemie

Dieser Abschnitt umfasst alle Modellparameter zur Elektrochemie. Hierfür werden zunächst die Leerlaufkennlinien und Leerlaufpotentiale sowie die elektronischen Leitfähigkeiten der Ableiter und der Elektroden vorgestellt. Aus den aufgezeichneten Elektrodenimpedanzen aus Abschnitt 3.5.3 können durch Anpassung eines physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodells

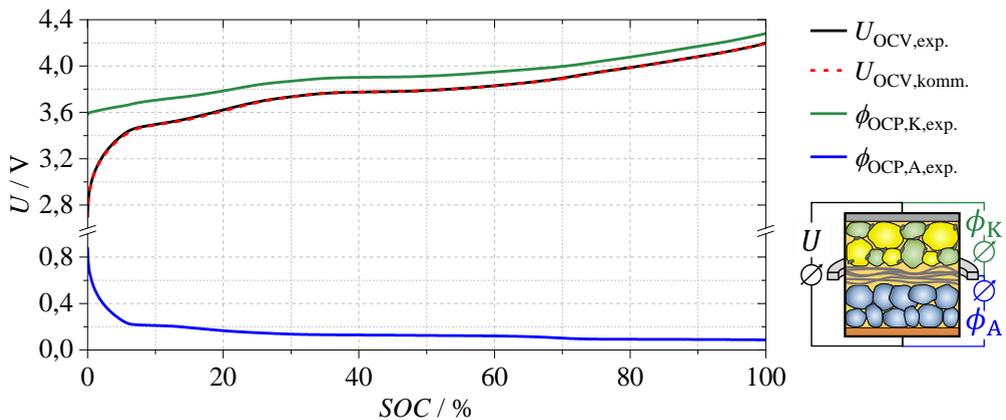


Abbildung 5.5: Leerlaufkennlinie der Kokam Pouchzelle $U_{OCV,komm.}$ (rot gestrichelt) sowie Leerlaufkennlinie der Experimentalvollzelle $U_{OCV,exp.}$ (schwarz) und zugehörige Leerlaufkennlinien der Kathode $\phi_{OCP,K,exp.}$ (grün) und der Anode $\phi_{OCP,A,exp.}$ (blau) gemessen im Drei-Elektroden-Setup einer PAT-Cell Experimentalzelle. Bei den Kennlinien handelt es sich um die Mittelung aus C/40 Lade- und Entladekennlinien von sechs Kokam Pouchzellen und fünf Experimentalzellen bei $T = 25^\circ\text{C}$.

mit Hilfe eines CNLS-Fits (vgl. Abschnitt 2.2.2.4) die Parameter des Kontaktwiderstandsprozesses, des Ladungstransferprozesses und des SEI-Prozesses bestimmt werden. Abschließend werden die Elektrolytparameter und die Parameter zur Festkörperdiffusion vorgestellt, welche der Literatur entnommen sind.

5.3.1 Leerlaufkennlinie und Leerlaufpotentiale

Abbildung 5.5 zeigt die Leerlaufkennlinie $U_{OCV,exp.}$ (schwarz) der Vollzelle sowie die Leerlaufpotentiale der Kathode $\phi_{OCP,K,exp.}$ (grün) und der Anode $\phi_{OCP,A,exp.}$ (blau) in Abhängigkeit des SOC's gemessen im Drei-Elektroden-Setup in einem PAT-Cell Experimentalzellengehäuse. Darüber hinaus ist die Leerlaufkennlinie der kommerziellen Kokam Pouchzelle $U_{OCV,komm.}$ (rot gestrichelt) gezeigt. Bei den Kennlinien handelt es sich jeweils um die Mittelung aus einer C/40 Lade- und Entladekennlinie, welche bei $T = 25^\circ\text{C}$ aufgezeichnet wurde. Für eine ausreichende Reproduzierbarkeit wurden jeweils fünf Experimentalzellen und sechs Pouchzellen vermessen. Zwischen der Leerlaufkennlinie der Experimentalzelle $U_{OCV,exp.}$ (schwarz) und der Pouchzelle $U_{OCV,komm.}$ (rot gestrichelt) zeigt sich eine hohe Übereinstimmung. Dies wird als Beweis dafür angesehen, dass auch die Leerlaufpotentiale gemessen im Experimentalzell-Setup den Leerlaufpotentialen der kommerziellen Pouchzelle entsprechen. Es zeigt sich, dass die Leerlaufspannung zwischen 2,7V und 4,2V, das Kathodenleerlaufpotential zwischen 3,6V und 4,29V und das Anodenleerlaufpotential zwischen 0,88V und 0,08V durchlaufen wird. Die Leerlaufkennlinie

Tabelle 5.2: Überblick der elektronischen Leitfähigkeiten, welche für die beiden Simulationsmodelle aus Kapitel 4 benötigt werden.

Parameter	Formelzeichen	Wert
Leitfähigkeit Kathodenableiter (Aluminium)	$\sigma_{CC,K}$	$3,77 \cdot 10^7 \text{ S/m}$ [Ser98]
Leitfähigkeit Kathode	$\sigma_{el,eff,K}$	11,01 S/m [Wei20]
Leitfähigkeit Anode	$\sigma_{el,eff,A}$	2356 S/m [End13]
Leitfähigkeit Anodenableiter (Kupfer)	$\sigma_{CC,A}$	$5,96 \cdot 10^7 \text{ S/m}$ [Mat79]

$U_{OCV,komm.}$ sowie die Leerlaufpotentiale der Kathode $\phi_{OCP,K,exp.}$ und der Anode $\phi_{OCP,A,exp.}$ werden als Ausgangspunkt zur Modellierung der zugehörigen Entladekennlinien nach den Gleichungen 4.3, 4.4 und 4.5 verwendet.

5.3.2 Elektronische Leitfähigkeiten

In der Dissertation Weiss [Wei20] wurde die effektive Leitfähigkeit $\sigma_{el,eff,K}$ der Kokam Kathode am institutseigenen Leitfähigkeitsmesstand zu einem Wert von 11,01 S/m bestimmt. Die effektive Leitfähigkeit der Anode (Graphit) $\sigma_{el,eff,Anode}$ wurde nicht explizit vermessen und daher [End13] zu 2356 S/m entnommen. Verglichen zur effektiven elektronischen Leitfähigkeit der Kathode zeigt die aus Graphit bestehende Anode eine um zwei Größenordnungen höhere effektive elektronische Leitfähigkeit. Im Allgemeinen spielt die effektive elektronische Leitfähigkeit eine untergeordnete Rolle, da die ionische Leitfähigkeit um etwa eine Größenordnung unter der elektronischen Leitfähigkeit liegt (vgl. Abbildung 5.11). Der Einfluss des ionischen Widerstands auf die Elektrodenverluste ist daher wesentlich größer als der Einfluss des elektronischen Widerstands, was im Unterkapitel 6.2.2 ausführlich diskutiert wird. Die Leitfähigkeiten des Kathodenableiters (Aluminium) $\sigma_{CC,K}$ und des Anodenableiters (Kupfer) $\sigma_{CC,A}$ betragen $3,77 \cdot 10^7 \text{ S/m}$ [Ser98] bzw. $5,96 \cdot 10^7 \text{ S/m}$ [Mat79]. Eine Zusammenfassung der für die beiden Modelle aus Kapitel 4 benötigten elektronischen Leitfähigkeiten sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

5.3.3 Grenzflächenprozesse

In diesem Abschnitt werden die an den Grenzflächen zwischen Ableiter und Aktivmaterial (Kontaktwiderstand), zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt (Ladungstransferprozess) sowie an der SEI-Schicht (Anode) stattfindenden Verlustprozesse quantitativ untersucht. Hierzu wird ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbildmodell (ESB) mit Hilfe eines CNLS-Fits nach Abschnitt 2.2.2.4 an die Elektrodenimpedanzen aus Abbildung 3.23 angepasst. Die verwendeten ESBs sind in den Abbildungen 5.6 a) und b) für die Kathode und die Anode dargestellt. Beide

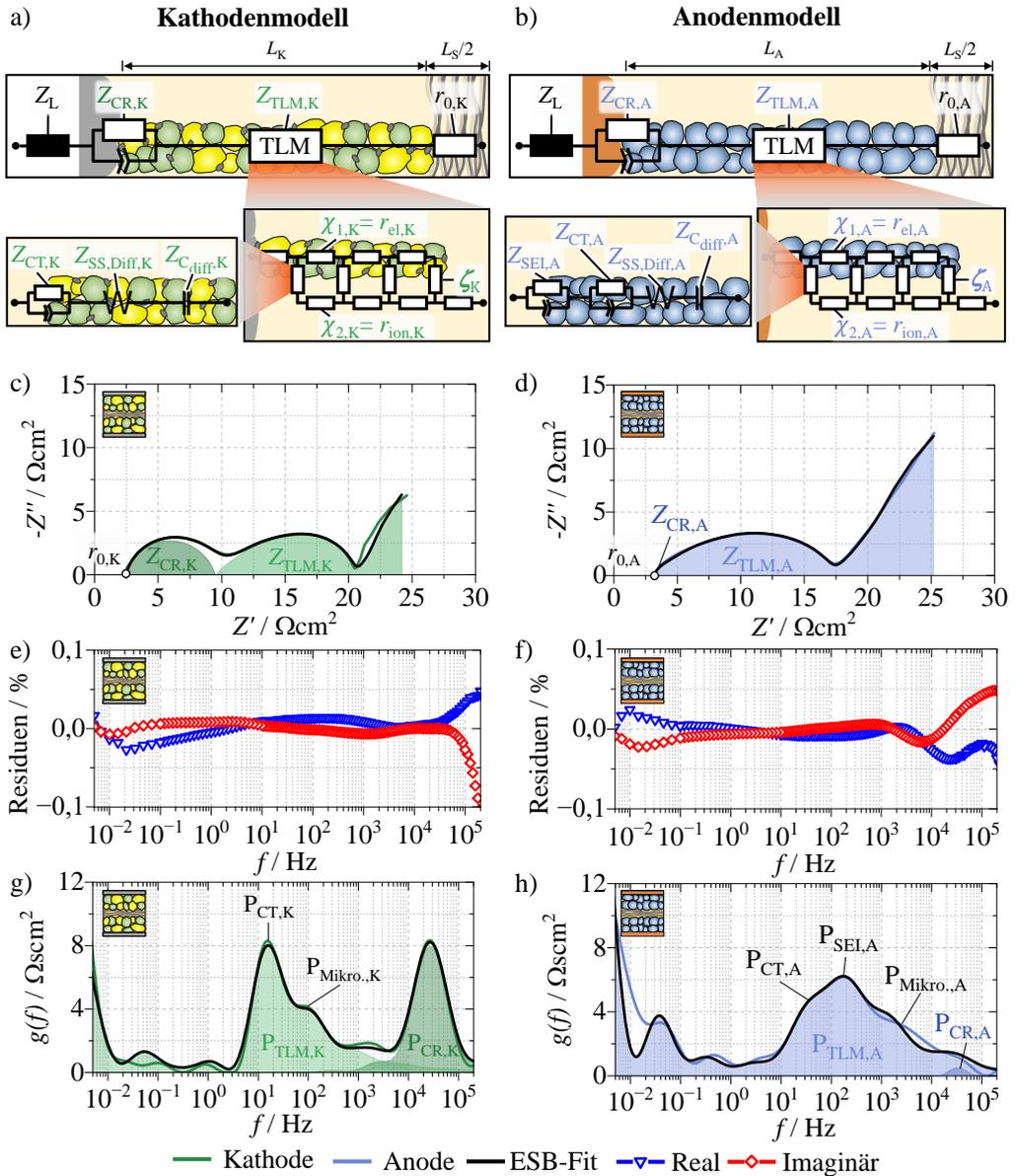


Abbildung 5.6: Quantifizierung der elektrochemischen Verlustprozesse der Kathode und der Anode der Kokam Pouchzelle mit Hilfe von zwei physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodellen dargestellt in a) und b); Gemessene und simulierte Impedanz der Kathode und Anode in c) und d) mit den Residuen zwischen gemessener und simulierter Impedanz in e) und f) sowie den zugehörigen DRTs in g) und h). Die abgebildeten Kathoden- bzw. Anodenimpedanzen wurden bei $\text{SOC} = 45\%$ bzw. $\text{SOC} = 65\%$ und $T = 25^\circ\text{C}$ aufgezeichnet.

Modelle berücksichtigen den induktiven Einfluss des Messplatzes, welcher durch die Messkabel und den induktiven Einfluss des PAT-Cell Experimentalzellgehäuses mit der Verkabelung in der Anschlusseinheit PAT-Clamp1 verursacht wird. Die zugehörige Induktivität wird über den Impedanzterm Z_L berücksichtigt, wobei für das Kathoden- und Anodenmodell jeweils eine fest definierte Messplatzinduktivität von $4,7 \cdot 10^{-7}$ H angenommen wird. Der Kontaktwiderstandsprozess wird über ein RQ-Glied modelliert und fließt über den Impedanzterm Z_{CR} ins Ersatzschaltbildmodell ein. Zur Beschreibung der Impedanz der porösen Elektroden wurde ein Kettenleitermodell verwendet. Dieses enthält jeweils einen ohmschen Widerstand r_{el} bzw. r_{ion} zur Beschreibung der endlichen Leitfähigkeit im elektronischen und ionischen Pfad χ_1 bzw. χ_2 (vgl. Gleichungen 2.40 und 2.41). Die Impedanz des Koppelpfads ζ berücksichtigt die Festkörperdiffusion in den Aktivmaterialpartikeln, welche nach [Sch17a, Wei20] durch ein Finite Length Warburg Element $Z_{SS,Diff}$ (Gleichung 2.35) in Reihe mit einer Kapazität $Z_{C_{Diff}}$ modelliert wird. Zudem berücksichtigt der Koppelpfad die Impedanz des Ladungstransferprozesses Z_{CT} , welche durch ein RQ-Glied beschrieben wird. Wie bereits in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, wird die Impedanz des SEI-Prozesses Z_{SEI} der Anode ebenfalls mit einem RQ-Glied berücksichtigt. Der ohmsche Widerstand der symmetrischen Experimentalzelle ist über den ohmschen Widerstand r_0 im Modell berücksichtigt. Es sei hier darauf hingewiesen, dass es sich hierbei nicht um den physikalischen ohmschen Widerstand der Zelle handelt, da dieser aufgrund des induktiven Einflusses der Messplatzes verfälscht gemessen wird. Zudem handelt es sich im Folgenden um den halben ohmschen Widerstand r_0 , da die Impedanzen der symmetrischen Experimentalzellen bereits halbiert wurden, um die Impedanzbeiträge von nur einer Elektrode zu erhalten.

Die Abbildungen 5.6 c) und d) zeigen die gemessene und über den ESB-Fit angepasste Impedanzen der Kathode und der Anode bei $SOC = 45\%$ bzw. $SOC = 65\%$ und $T = 25^\circ\text{C}$. Es zeigt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen den gemessenen und mit Hilfe der ESBs aus den Abbildungen 5.6 a) und b) gefitteten Impedanzen. Dies wird durch die geringen Residuen von Real- und Imaginärteil in Abbildung 5.6 e) und f) bestätigt, welche über den kompletten Frequenzbereich unter 0,02% liegen und lediglich für Frequenzen oberhalb von 10^4 Hz leicht erhöht sind. Auch die DRT zeigt eine hohe Übereinstimmung zwischen den Peaks der gemessenen und mit dem ESB simulierten Impedanzen, was in Abbildung 5.6 g) und h) dargestellt ist.

Wie bereits in Tabelle 3.6 aufgeführt, zeigen sich für die Kathode maßgeblich zwei Verlustprozesse, welche dem Ladungstransferprozess $P_{CT,K}$ und dem Kontaktwiderstandsprozess $P_{CR,K}$ zuzuordnen sind. Das Ergebnis des CNLS-Fits zeigt, dass die beiden Verlustprozesse für einen Ladezustand von $SOC = 45\%$ und einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ einen ähnlichen Widerstand von $r_{CT,K} = 5 \Omega\text{cm}^2$ und $r_{CR,K} = 5,1 \Omega\text{cm}^2$ bei den Peakfrequenzen von $f_{CT,K} = 11,4\text{Hz}$ und $f_{CR,K} = 3,2 \cdot 10^4\text{Hz}$ zeigen (vgl. Tabelle A.7). Die DRT weist neben dem Prozess $P_{CT,K}$ zusätzlich einen weiteren Nebenpeak bei 100Hz auf. Dieser Nebenpeak wird durch den ionischen

Widerstand der Elektrode nach Gleichung 4.25 hervorgerufen und wird maßgeblich von der Kathodenmikrostruktur beeinflusst [Ill15, Cos18, Wei20].

Für die Anode zeigen sich nach Tabelle 3.6 drei Verlustprozesse, welche dem Ladungstransferprozess $P_{CT,A}$, dem SEI-Prozess $P_{SEI,A}$ und dem Kontaktwiderstandsprozess $P_{CR,A}$ zugeordnet werden können. Für einen Ladezustand von $SOC = 65\%$ und eine Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ zeigen diese Verlustprozesse einen Widerstandsbeitrag von $r_{CT,A} = 4,2\ \Omega\text{cm}^2$, $r_{SEI,A} = 4,4\ \Omega\text{cm}^2$ und $r_{CR,A} = 0,07\ \Omega\text{cm}^2$. Die Prozesse finden bei den Peakfrequenzen von $f_{CT,A} = 38,8\ \text{Hz}$, $f_{SEI,A} = 192\ \text{Hz}$ und $f_{CR,A} = 4,6 \cdot 10^4\ \text{Hz}$ statt (vgl. Tabelle A.8). Es zeigt sich damit, dass der Ladungstransferprozess und der SEI-Prozess bei ähnlichen Peakfrequenzen stattfinden, wodurch sich die beiden Prozesse überlagern und daher nur schwer voneinander zu trennen sind.

Während der Kontaktwiderstand der Kathode $r_{CR,K}$ einen deutlichen Anteil zur Kathodenimpedanz beiträgt, zeigt der Kontaktwiderstand der Anode $r_{CR,A}$ einen vernachlässigbaren kleinen Beitrag zur Anodenimpedanz, was durch die Fläche unter den beiden Peaks $P_{CR,K}$ und $P_{CR,A}$ in den Abbildungen 5.6 e) und f) direkt ersichtlich ist.

Obwohl in den ESB-Modellen in Abbildung 5.6 a) und b) Impedanzbeiträge zur Festkörperdiffusion berücksichtigt werden, können diese nicht zur weiteren Auswertung herangezogen werden, da die Festkörperdiffusion bei einer minimalen gemessenen Frequenz von 5 mHz nicht vollständig aufgelöst im Impedanzspektrum vorliegt [Sch17b]. Die Impedanzbeiträge der Festkörperdiffusion überlagern jedoch den restlichen Teil des Impedanzspektrums und werden daher im verwendeten ESB der Vollständigkeit halber mit berücksichtigt.

Der CNLS-Fit wurde neben den hier gezeigten Arbeitspunkten von $SOC = 45\%$ für die Kathode bzw. $SOC = 65\%$ für die Anode auch bei allen weiteren Ladezustände nach den Tabellen A.5 und A.6 durchgeführt. Je Arbeitspunkt wurden hierzu sämtliche symmetrische Experimentalzellen, welche in Abschnitt A.8 aufgeführt sind, mit Hilfe des CNLS-Fits ausgewertet. Die Ergebnisse der CNLS-Fits (Mittelwerte der ausgewerteten Zellen) für die Kathode und die Anode bei variierenden Ladezuständen können den Tabellen A.7 und A.8 entnommen werden. Nachfolgend werden der Verlauf der Widerstandsbeiträge und der Peakfrequenzen des Kontaktwiderstandsprozesses P_{CR} , des Ladungstransferprozesses P_{CT} und des SEI-Prozesses P_{SEI} in Abhängigkeit des Ladezustands diskutiert sowie die zur Parametrierung der beiden Simulationsmodelle aus Kapitel 4 notwendigen Interpolationen dieser Parameter in Abhängigkeit des Ladezustands vorgenommen. Der Ladungstransferwiderstand zeigt darüber hinaus eine Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration c_{Li^+} , was ebenfalls diskutiert wird.

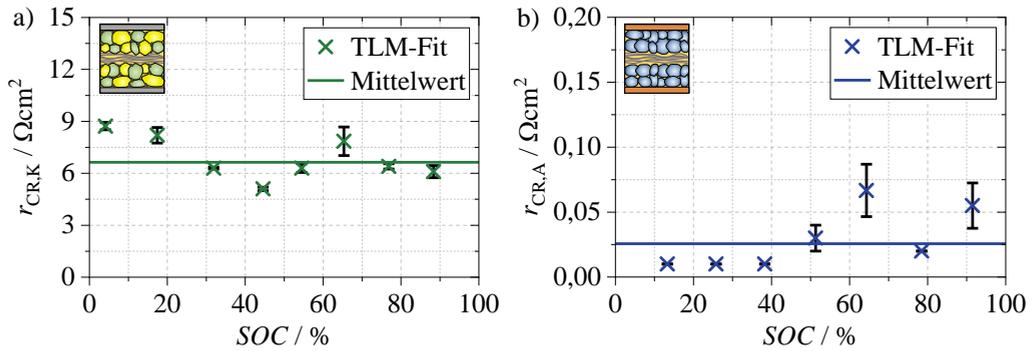


Abbildung 5.7: Kontaktwiderstand r_{CR} in Abhängigkeit vom Ladezustand ermittelt über den in Abbildung 5.6 dargestellten TLM-Fit für die Kathode in a) und die Anode in b) bei $T = 25^\circ\text{C}$. Gezeigt ist jeweils der gemittelte Wert des Kontaktwiderstands (Kreuze) mit zugehöriger Standardabweichung (Fehlerbalken) je SOC der in Abschnitt A.8 aufgeführten symmetrischen Experimentalzellen. Die durchgezogene Linie beschreibt den Mittelwert aller Kontaktwiderstände.

Kontaktwiderstandsprozess

Die Abbildungen 5.7 a) und b) zeigen die aus dem CNLS-Fit bestimmten Mittelwerte der Kontaktwiderstände $r_{CR,K}$ und $r_{CR,A}$ als grüne und blaue Kreuze, wobei die zugehörige Standardabweichung als schwarze Fehlerbalken dargestellt sind. Die Kontaktwiderstände von Kathode und Anode zeigen keine physikalisch sinnvolle Abhängigkeit vom Ladezustand. Für die Modellparametrierung wurde daher für den Kontaktwiderstand jeweils der gemittelte Wert in Abhängigkeit der Ladezustände zu $r_{CR,K} = 6,6 \Omega\text{cm}^2$ für die Kathode und zu $r_{CR,A} = 0,025 \Omega\text{cm}^2$ für die Anode bestimmt, was in Abbildung 5.7 a) und b) der durchgezogenen grünen bzw. blauen Linie entspricht.

Auch die Peakfrequenzen f_{CR} und die Exponenten n_{CR} des RQ-Glieds zur Modellierung des Kontaktwiderstandsprozesses zeigen nach den Tabellen A.7 und A.8 keine Abhängigkeit vom Ladezustand. Daher wurden auch die Peakfrequenzen f_{CR} und die Exponenten n_{CR} in Abhängigkeit der einzelnen Ladezustände gemittelt. Für die Kathode bzw. die Anode ergibt sich eine gemittelte Peakfrequenz des Kontaktwiderstandsprozesses von $f_{CR,K} = 3 \cdot 10^4 \text{ Hz}$ bzw. $f_{CR,A} = 4,6 \cdot 10^4 \text{ Hz}$ und ein Exponent von $n_{CR,K} = 0,81$ bzw. $n_{CR,A} = 0,98$. Alle Modellparameter zum Kontaktwiderstandsprozess der Kathode und Anode sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst aufgeführt.

Tabelle 5.3: Modellparameter zur Beschreibung des Kontaktwiderstandsprozesses der Kathode und Anode nach Gleichung 4.15.

Parameter	Kathode	Anode	Abhängigkeit
$r_{\text{CR}}/\Omega\text{cm}^2$	6,6	0,025	–
f_{CR}/Hz	$3 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^4$	–
$n_{\text{CR}}/-$	0,81	0,98	–

Ladungstransferprozess

Die Abbildungen 5.8 a) und b) zeigen die gemittelten spezifischen Ladungstransferwiderstände der Kathode und der Anode als grüne bzw. blaue Kreuze mit der zugehörigen Standardabweichung als schwarze Fehlerbalken. Die spezifischen Ladungstransferwiderstände $\rho_{\text{CT,K}}$ und $\rho_{\text{CT,A}}$ wurden nach Gleichung 4.21 mit Hilfe der bestimmten Widerstände $R_{\text{CT,K}}$ und $R_{\text{CT,A}}$ aus den CNLS-Fits und der aktiven Elektrodenoberfläche (vgl. Tabelle 5.1) berechnet. Es zeigt sich, dass die spezifischen Ladungstransferwiderstände der Kathode für geringe Ladezustände ansteigen. Für die Anode hingegen lässt sich nur eine geringe Abhängigkeit vom Ladezustand erkennen. Beide Verläufe wurden auch in [III14, III15, Wei20] beobachtet.

Der kathodenseitige Ladungstransferwiderstand wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Blendkathode bestehend aus NCA und LCO bestimmt (vgl. Abbildung 5.2) und beschreibt somit einen kombinierten Ladungstransferwiderstand der beiden Aktivmaterialien. Alternativ kann der Ladungstransferwiderstand für NCA und LCO getrennt bestimmt und im Modell als Parallelschaltung im Koppelpfad des Kettenleitermodells (ähnlich der Partikelgrößenverteilung, vgl. Unterkapitel 4.2.3) berücksichtigt werden, wie in [Sch13a] ausführlich beschrieben.

Nach Schönleber et al. [Sch17a] lässt sich die Abhängigkeit des spezifischen Ladungstransferwiderstands vom Lithierungsgrad der Elektrode wie folgt beschreiben:

$$\rho_{\text{CT}} \sim \frac{1}{\text{soc}^\alpha \cdot (100 - \text{soc})^{1-\alpha}} \quad (5.3)$$

Dabei entspricht α dem Transferkoeffizient und soc dem Lithierungsgrad der Elektrode. Nach Gleichung 5.3 steigt der spezifische Ladungstransferwiderstand für hohe und niedrige Lithierungsgrade an. Eine Elektrode wird im realen Betrieb jedoch aufgrund von Sicherheitskriterien nicht vollständig lithiert bzw. delithiert. Bei einer vollständigen Delithierung von LCO beispielsweise wird das Kristallgitter instabil [Kor13]. Wird die Elektrode nur in einem beschränkten Bereich betrieben lässt sich die Gleichung 5.3 wie folgt umschreiben:

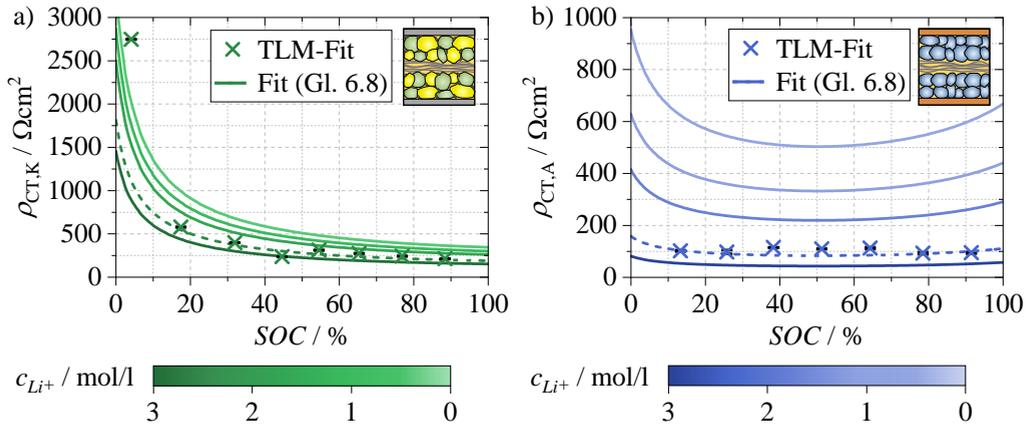


Abbildung 5.8: Mit Hilfe des TLM-Fits aus Abbildung 5.6 ermittelter spezifischer Ladungstransferwiderstand ρ_{CT} in Abhängigkeit vom Ladezustand SOC bei $T = 25^\circ\text{C}$. Gezeigt ist jeweils der gemittelte Wert des Ladungstransferwiderstands (Kreuze) mit zugehöriger Standardabweichung (Fehlerbalken) je SOC der in Abschnitt A.8 aufgeführten symmetrischen Experimentalzellen. Darüber hinaus ist der interpolierte spezifische Ladungstransferwiderstand $\rho_{CT}(SOC, c_{Li^+})$ in Abhängigkeit vom Ladezustand SOC und der Elektrolytkonzentration c_{Li^+} nach Gleichung 5.8 dargestellt, wobei die Kennlinie für $c_{Li^+} = 1 \text{ mol/l}$ als gestrichelte Linie hervorgehoben ist.

$$\rho_{CT}(soc) = \frac{\rho_{CT,soc,0}}{(\beta \cdot soc - v)^\alpha \cdot (100 - (\beta \cdot soc - v))^{1-\alpha}} \quad (5.4)$$

Die ursprüngliche Formel 5.3 wird dabei durch β gestreckt/gestaucht, durch v horizontal und durch $\rho_{CT,0}$ vertikal verschoben, bis sich eine optimale Übereinstimmung mit den gemessenen spezifischen Ladungstransferwiderständen ρ_{CT} (grüne und blaue Kreuze in Abbildung 5.8) aus dem CNLS-Fit ergibt.

Nachfolgend soll die Abhängigkeit des spezifischen Ladungstransferwiderstands von der Elektrolytkonzentration c_{Li^+} hergeleitet werden. Der spezifische Ladungstransferwiderstand ρ_{CT} lässt sich nach [Rog00, Sur02, Kob05, Sch17a, Sch17b] über die Austauschstromdichte j_0 der Butler-Volmer-Gleichung wie folgt bestimmen:

$$\rho_{CT} = \frac{1}{j_0} \cdot \frac{RT}{F} \quad (5.5)$$

Die Austauschstromdichte j_0 wiederum ist proportional zur Elektrolytkonzentration c_{Li^+} [Sch17a]:

$$j_0 \propto c_{Li^+}^{1-\alpha} \quad (5.6)$$

Daraus ergibt sich nachfolgende Proportionalität des spezifischen Ladungstransferwiderstands ρ_{CT} von der Elektrolytkonzentration:

$$\rho_{CT}(c_{Li^+}) \propto \frac{1}{c_{Li^+}^{1-\alpha}} \quad (5.7)$$

Der spezifische Ladungstransferwiderstand ρ_{CT} steigt damit mit sinkender Leitsalzkonzentration an und fällt mit steigender Leitsalzkonzentration ab. Dieses Verhalten wurde auch experimentell in [Kob05, Abe05, Oha20] beobachtet. Ohashi et al. [Oha20] konnten mittels Raman Spektroskopie zeigen, dass bei niedriger Leitsalzkonzentration eine geringere Löslichkeit von Lithium-Ionen im Elektrolyten vorliegt als bei höherer Leitsalzkonzentration. Damit wird der Übergang von Lithiumionen aus dem Aktivmaterial in den Elektrolyten bei geringer Leitsalzkonzentration erschwert, wodurch der Ladungstransferwiderstand mit sinkender Leitsalzkonzentration ansteigt.

Auf Basis von Gleichung 5.4 erhält man nachfolgenden analytischen Ausdruck für den spezifischen Ladungstransferwiderstand $\rho_{CT}(soc, c_{Li^+})$ in Abhängigkeit vom Lithiierungsgrad soc und der Elektrolytkonzentration c_{Li^+} :

$$\rho_{CT}(soc, c_{Li^+}) = \frac{\rho_{CT,0}}{(\beta \cdot soc - \nu)^\alpha \cdot (100 - (\beta \cdot soc - \nu))^{1-\alpha}} \cdot \frac{1}{c_{Li^+}^{1-\alpha}} \quad (5.8)$$

Die Parameter $\rho_{CT,0}$, β und ν wurden dabei bei einer Leitsalzkonzentration von 1 mol/l mit Hilfe eines Optimierungsalgorithmus automatisiert bestimmt, um eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen Formel 5.8 und den aus dem TLM Fit bestimmten spezifischen Ladungstransferwiderständen zu erreichen. Das Ergebnis der Anpassung in Abhängigkeit vom Ladezustand und der Elektrolytkonzentration von $c_{Li^+} = 1$ mol/l ist in Abbildung 5.8 a) und b) jeweils für die Kathode und die Anode als gestrichelte Linien dargestellt. Für beide Elektroden kann der Verlauf der Messpunkte (Kreuze) gut nachgebildet werden. Einzig für die Kathode zeigt sich ein Ausreiser bei $SOC = 4\%$. Der deutlich erhöhte gemessene spezifische Ladungstransferwiderstand könnte entweder auf eine Deckschichtbildung oder ein Verlassen des Arbeitspunkts zurückzuführen sein, wobei beide Effekte zu einem Anstieg der gemessenen Impedanz führen. Neben der gestrichelten Linie für $c_{Li^+} = 1$ mol/l sind darüber hinaus die Abhängigkeiten des spezifischen Ladungstransferwiderstands ρ_{CT} für die Leitsalzkonzentrationen von 0,05 mol/l, 0,1 mol/l, 0,2 mol/l und 3 mol/l dargestellt, wobei ein Anstieg des spezifischen Ladungstransferwiderstands ρ_{CT} zu geringen Leitsalzkonzentrationen zu beobachten ist. Als Ergebnis der Anpassung von Gleichung 5.8 bleiben bei der Blendkathode, bestehend aus LCO-NCA die oberen 35% und die unteren 3% und bei der Graphitanode die oberen 25% und die unteren 4% der theoretischen Elektrodenkapazität ungenutzt. Nach [Kor13] kann nur etwas mehr als die Hälfte des Lithiums in der LCO-Struktur genutzt werden, da die Struktur des LCOs für $(Li_{1-x}CoO_2)_x >$

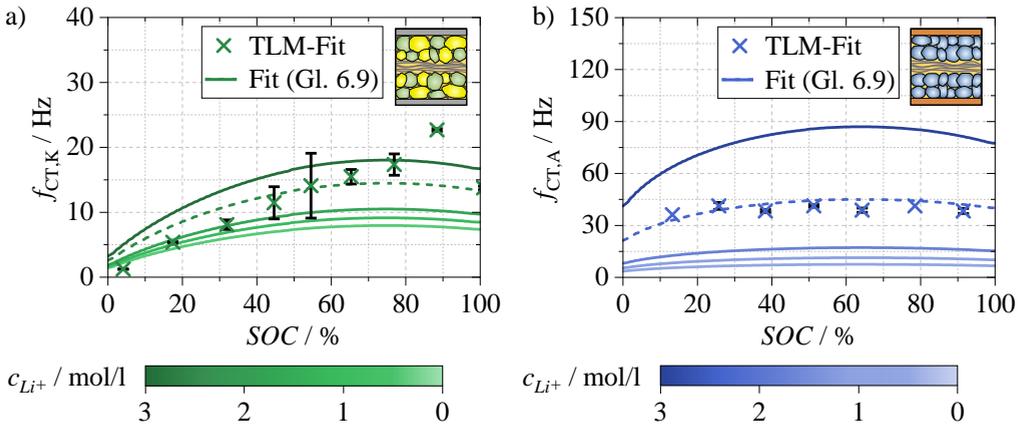


Abbildung 5.9: Mit Hilfe des TLM-Fits aus Abbildung 5.6 ermittelte Peakfrequenz des Ladungstransferprozesses f_{CT} in Abhängigkeit vom Ladezustand SOC bei $T = 25^\circ\text{C}$. Gezeigt ist jeweils der gemittelte Wert der Peakfrequenz (Kreuze) mit zugehöriger Standardabweichung (Fehlerbalken) je SOC der in Abschnitt A.8 aufgeführten symmetrischen Experimentalzellen. Darüber hinaus ist die interpolierte Peakfrequenz $f_{CT}(SOC, c_{Li^+})$ in Abhängigkeit vom Ladezustand SOC und der Elektrolytkonzentration c_{Li^+} nach Gleichung 5.9 dargestellt, wobei die Kennlinie für $c_{Li^+} = 1 \text{ mol/l}$ als gestrichelte Linie hervorgehoben ist.

0,7) instabil wird, was mit der an dieser Stelle bestimmten nutzbaren Kapazität der Kathode von 62% gut übereinstimmt. Die Anodenkapazität wird aus Sicherheitsgründen meist größer gewählt als die Kathodenkapazität, um das Abscheiden von metallischem Lithium, auch bekannt als Lithiumplating, während dem Zellbetrieb zu verhindern [Kas17]. Dies wird ebenfalls durch die 29% ungenutzte Anodenkapazität bestätigt. Die Anpassung von Formel 5.8 an die gemessenen spezifischen Ladungstransferwiderstände aus Abbildung 5.8 ist damit physikalisch sinnvoll.

Abbildung 5.9 zeigt die mittels TLM-Fit ermittelten gemittelten Peakfrequenzen (Kreuze) mit zugehöriger Standardabweichung (Fehlerbalken) in Abhängigkeit des SOC s für die Kathode in a) und die Anode in b). Für die Kathode zeigt sich eine Abhängigkeit der Peakfrequenzen $f_{CT,K}$ vom SOC . Die Peakfrequenzen der Anode $f_{CT,A}$ hingegen zeigen nur eine geringfügige Abhängigkeit vom SOC . Mit der nachfolgenden Gleichung, welche in Abschnitt A.3.3 hergeleitet wird, kann die Peakfrequenz des Ladungstransferprozesses f_{CT} in Abhängigkeit des Lithiierungsgrads soc und der Leitsalzkonzentration c_{Li^+} wie folgt beschrieben werden:

$$f_{CT}(soc, c_{Li^+}) = f_{CT,0} \cdot (\beta \cdot soc - \nu)^\alpha \cdot (100 - (\beta \cdot soc - \nu))^{1-\alpha} \cdot c_{Li^+}^{1-\alpha} \quad (5.9)$$

Die Faktoren ν und β sind identisch zu den Faktoren aus Gleichung 5.8. Der Faktor $f_{CT,0}$ wurde erneut automatisiert bestimmt, sodass Gleichung 5.9 bei einer Leitsalzkonzentration von 1 mol/l eine bestmögliche Übereinstimmung mit den aus dem TLM-Fit bestimmten Peakfrequenzen zeigt. Abbildung 5.9 a) und b) zeigt das Ergebnis der Anpassung von Gleichung 5.9

Tabelle 5.4: Modellparameter zur Beschreibung des Ladungstransferprozesses der Kathode und Anode nach Gleichung 4.20.

Parameter	Kathode	Anode	Abhängigkeit
$\rho_{CT}/\Omega\text{cm}^2$	Abb. 5.8 a)	Abb. 5.8 b)	SOC, c_{Li^+}
f_{CT}/Hz	Abb. 5.9 a)	Abb. 5.9 b)	SOC, c_{Li^+}
$n_{CT}/-$	0,88	0,76	–

als gestrichelte Linie in Abhängigkeit des Ladezustands und einer Elektrolytkonzentration von $c_{Li^+} = 1 \text{ mol/l}$. Für die Kathode in Abbildung 5.9 a) zeigt sich dabei eine mäßig gute Übereinstimmung zwischen den Messdaten und der interpolierten Kennlinie. Hierbei sei erwähnt, dass die gemessene Peakfrequenz f_{CT} vom überlagerten hochfrequenten Prozess $P_{\text{Mikro.,K}}$, welcher Verluste innerhalb des ionischen Pfads beschreibt (siehe Tabelle 3.6), beeinflusst wird. Da die Benetzbarkeit der Kathoden mit Elektrolyt im Experimentalzellaufbau schwankt, beeinflusst dies den Widerstand im ionischen Pfad der Kathode und damit die gemessene Peakfrequenz f_{CT} . Diese Schwankungen sind jedoch im Rahmen von Experimentalzellmessungen nicht auszuschließen, weswegen die Abweichung an dieser Stelle akzeptiert wird. Außerdem berücksichtigt f_{CT} nach Gleichung 5.9 den Verlauf der Peakfrequenz in Abhängigkeit vom Lithierungsgrad bezogen auf ein Aktivmaterial. Die Blendkathode der Kokam Pouchzelle besteht jedoch aus den beiden Aktivmaterialien NCA und LCO. Abweichungen zu den gemessenen Peakfrequenzen können daher auch durch die fehlende Berücksichtigung des individuellen Verlaufs der Peakfrequenzen von NCA und LCO begründet sein. Für die Anode zeigt sich hingegen nach Abbildung 5.9 b) eine bessere Übereinstimmung zwischen dem Fit nach Gleichung 5.9 und den Messdaten (blaue Kreuze) verglichen zur Kathode. Neben dem Verlauf der Peakfrequenzen für eine Leitsalzkonzentration von 1 mol/l sind wie bereits in Abbildung 5.8 die Verläufe der Peakfrequenzen für die Leitsalzkonzentrationen von 0,05 mol/l, 0,1 mol/l, 0,2 mol/l und 3 mol/l dargestellt, wobei ein Abfall der Peakfrequenz mit sinkender Leitsalzkonzentration zu beobachten ist.

Die Exponenten $n_{CT,K}$ und $n_{CT,A}$ weisen nach den Tabellen A.7 und A.8 keine Abhängigkeit vom Ladezustand auf. Daher wird zur Modellparametrierung auch für diese Größen ein gemittelter Wert von $n_{CT,K} = 0,88$ bzw. $n_{CT,A} = 0,76$ angenommen. Die Tabelle 5.4 gibt einen Überblick über die Modellparameter zur Beschreibung des Ladungstransferprozesses.

SEI-Prozess

Abbildung 5.10 a) zeigt den gemittelten spezifischen SEI-Widerstand $\rho_{SEI,A}$ der Anode aus dem CNLS-Fit der symmetrischen Anodenzellen aus Tabelle A.8 als blaue Kreuze mit der zugehörigen Standardabweichung als schwarze Fehlerbalken in Abhängigkeit des Ladezustands SOC . Der

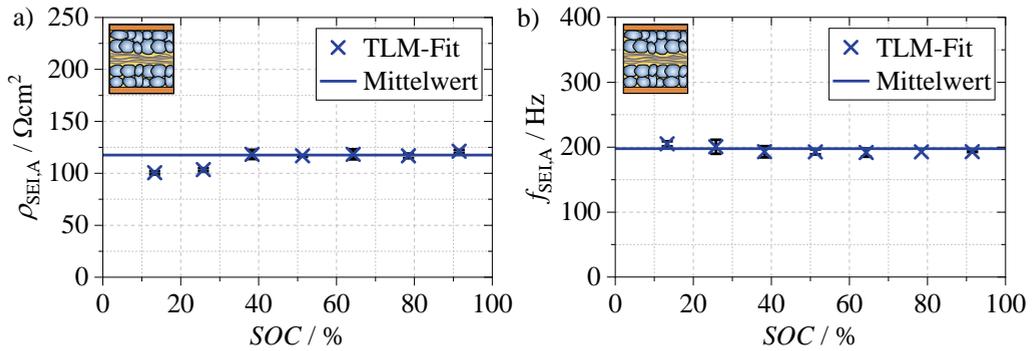


Abbildung 5.10: Mit Hilfe des TLM-Fits aus Abbildung 5.6 ermittelter spezifischer SEI-Widerstand ρ_{SEI} in a) sowie ermittelte charakteristische Peakfrequenz f_{SEI} in b) in Abhängigkeit vom Ladezustand SOC bei $T = 25^\circ\text{C}$. Gezeigt sind jeweils die gemittelten Werte (Kreuze) mit zugehöriger Standardabweichung (Fehlerbalken) der in Tabelle A.8 aufgeführten symmetrischen Experimentalzellen der Anode. Die durchgezogenen Linien beschreiben den jeweiligen Mittelwert von ρ_{SEI} und f_{SEI} über alle Ladezustände.

Tabelle 5.5: Modellparameter zur Beschreibung des SEI-Prozesses der Anode nach Gleichung 4.22.

Parameter	Anode	Abhängigkeit
$\rho_{\text{SEI}}/\Omega\text{cm}^2$	117,6	—
f_{SEI}/Hz	197,8	—
$n_{\text{SEI}}/-$	0,79	—

spezifische SEI-Widerstand zeigt keine Abhängigkeit vom Ladezustand, was auch physikalisch sinnvoll ist und sich mit den Ergebnissen aus [III14, III15, Wei20] deckt. Für die Modellparametrierung wurde daher der Mittelwert der ermittelten SEI-Widerstände ρ_{SEI} aus dem CNLS-Fit zu $117,6\Omega\text{cm}^2$ verwendet, welcher als blaue durchgezogene Linie in Abbildung 5.10 a) dargestellt ist.

In Abbildung 5.10 b) sind die zugehörigen gemittelten Peakfrequenzen f_{SEI} des SEI-Prozesses aus dem CNLS-Fit als blaue Kreuze mit zugehörigen schwarzen Fehlerbalken (Standardabweichung) in Abhängigkeit des Ladezustands SOC dargestellt. Auch hier zeigt sich keine Abhängigkeit der Peakfrequenzen vom SOC , weswegen auch hier der Mittelwert von $f_{\text{SEI}} = 197,8\text{Hz}$ verwendet wurde und ebenfalls als durchgezogene blaue Linie im Diagramm hinterlegt ist. Der Exponent n_{SEI} wurde ebenfalls gemittelt und beträgt $n_{\text{SEI}} = 0,79$. Alle Modellparameter des SEI-Prozesses sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

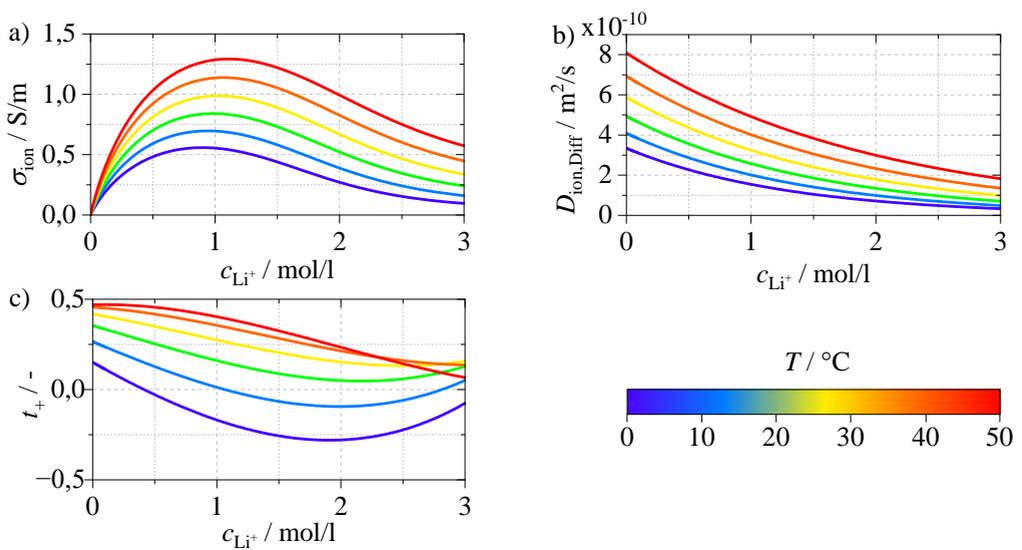


Abbildung 5.11: Elektrolytparameter in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration c_{Li^+} und der Temperatur T entnommen aus [Lan19]: a) Ionische Leitfähigkeit σ_{ion} , b) Diffusionskoeffizient $D_{ion,Diff}$ und c) Überföhrungszahl t_{+} .

5.3.4 Elektrolytparameter

Zur Parametrierung der beiden Modelle aus Kapitel 4 werden nachfolgende Transportparameter des Elektrolyten in Abhängigkeit von der Leitsalzkonzentration c_{Li^+} benötigt: Die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} , der Diffusionskoeffizient $D_{ion,Diff}$ und die Überföhrungszahl t_{Li^+} . Da der Elektrolyt der Kokam Pouchzelle unbekannt ist, wird ein gängiger kommerziell verfügbarer Elektrolyt bestehend aus dem Leitsalz $LiPF_6$ und den Lösungsmitteln EC:EMC in einem Massenverhältnis von 3:7 zur Parametrierung verwendet. Landesfeind et al. [Lan19] haben diesen Elektrolyten umfassend für eine Leitsalzkonzentration von 0,1 mol/l bis 3 mol/l in einem Temperaturbereich von $-10^\circ C$ bis $50^\circ C$ experimentell charakterisiert und die Abhängigkeit der Elektrolytparameter mit empirischen Formeln beschrieben.

Abbildung 5.11 a) zeigt die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} , welche ein ausgeprägtes Maximum bei einer Leitsalzkonzentration von 1 mol/l aufweist, wobei die Leitfähigkeit zu höheren und niedrigeren Leitsalzkonzentrationen abfällt und mit steigender Temperatur zunimmt. Mit steigender Leitsalzkonzentration bis etwa 1 mol/l nimmt die Leitfähigkeit zunächst zu, was auf die Zunahme freier Ionen im Elektrolyten zurückzuführen ist. Für höhere Leitsalzkonzentration steigt jedoch aufgrund der Assoziation des Leitsalzes die Viskosität des Elektrolyten, wodurch die Leitfähigkeit reduziert wird [Nym08].

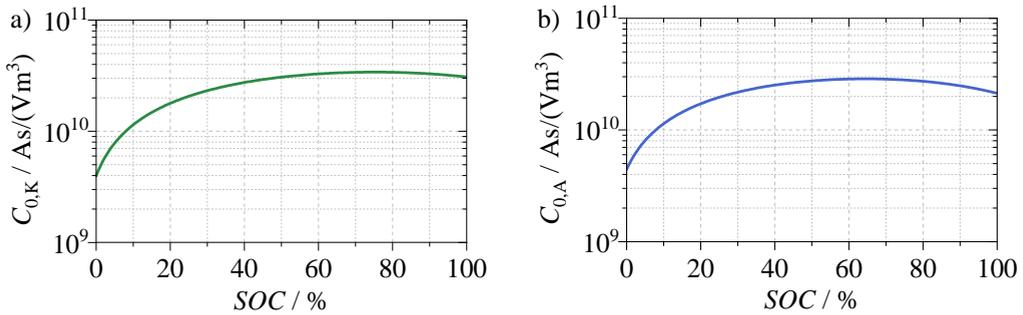


Abbildung 5.12: Volumenspezifische differentielle Kapazität C_0 der Kathode und Anode in a) und b) berechnet nach Gleichung 5.10 bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Der Diffusionskoeffizient $D_{\text{ion,Diff}}$ ist in Abbildung 5.11 b) dargestellt. Dieser steigt mit steigender Temperatur an und fällt mit steigender Leitsalzkonzentration ab. Der Abfall in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration ist, wie bereits bei der ionischen Leitfähigkeit, auf die Assoziation des Leitsalzes zurück zu führen [Rog00].

In Abbildung 5.11 c) ist die Überführungszahl von Lithium-Ionen t_+ dargestellt. Mit steigender Temperatur steigt die Überführungszahl an. Während die Transportzahl für Temperaturen unterhalb von 30°C ein Minimum bei etwa 2 mol/l aufweist und zu höheren und niedrigeren Leitsalzkonzentrationen ansteigt, zeigt sich für Temperaturen oberhalb von 30°C ein stetiger Abfall der Überführungszahl bei steigender Leitsalzkonzentration. Eine physikalische Begründung dieses Verhaltens ist Gegenstand aktueller Forschung und wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

Weitere Details zu den Verläufen der Elektrolytparameter in Abhängigkeit von der Leitsalzkonzentration c_{Li^+} und der Temperatur T kann Landesfeind et al. [Lan19] entnommen werden.

5.3.5 Festkörperdiffusion

Nach Gleichung 4.18 werden zur Modellierung der Impedanz der Festkörperdiffusion sowohl die volumenspezifische differentielle Kapazität C_0 , die Diffusionskonstante $D_{\text{SS,Diff}}$ des Aktivmaterials als auch die Diffusionslänge $L_{\text{SS,Diff}}$ der Kathoden- und Anodenmaterialien benötigt.

Wie bereits in Abschnitt 5.2 beschrieben wird die Diffusionslänge durch die halbe Partikelgröße berechnet ($L_{\text{SS,Diff}} = p_S/2$) und kann den Abbildungen 5.2 d) und 5.3 d) entnommen werden. Die volumenspezifische differentielle Kapazität C_0 lässt sich nach [Sch17a, Bra18] über nachfolgende Gleichung berechnen:

$$C_0 = \frac{F^2}{R \cdot T} \left(\frac{1}{c_{\text{Li,max}} \cdot (\beta \cdot \text{soc} - v)} + \frac{1}{c_{\text{Li,max}} \cdot (100 - (\beta \cdot \text{soc} - v))} \right)^{-1} \quad (5.10)$$

wobei F die Faradaykonstante, R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur, $c_{\text{Li,max}}$ die maximale Lithiumkonzentration im Aktivmaterial und soc den Lithierungsgrad beschreiben. Die Parameter β und v zur Streckung/Stauchung und Verschiebung des Verlaufs von C_0 sind identisch zu den Parametern aus Gleichung 5.9. Die maximalen Lithiumkonzentration von Graphit, LCO und NCA betragen 30555 mol/m^3 , 51555 mol/m^3 und 20950 mol/m^3 [San06, Gha17]. Für die Anode und die Kathode wurden daher die maximalen Lithiumkonzentrationen von 30555 mol/m^3 bzw. $(51555 \text{ mol/m}^3 + 20950 \text{ mol/m}^3)/2 = 36252 \text{ mol/m}^3$ angenommen. Die Abbildungen 5.12 a) und b) zeigen den Verlauf der zugehörigen volumenspezifischen differentiellen Kapazität der Kathode und Anode in Abhängigkeit vom SOC.

Die Diffusionskonstante des Elektrodenaktivmaterials $D_{\text{SS,Diff}}$ kann mit Hilfe unterschiedlicher Messverfahren wie GITT (galvanostatic intermittent titration technique), PITT (potentiostatic intermittent titration technique), CV (cyclovoltammetry) oder EIS (electrochemical impedance spectroscopy) bestimmt werden. Abbildung 5.13 zeigt die Diffusionskonstanten von LiCoO_2 in a) [Aur98, Dok01b, Jan01, Van01, XIE08, Oku09, Par10] und von Graphitelektroden in b) [Dok01a, Fun98, Lev97, Lev05, Nis99, Per10, Pia99, Sch18, Uch96, Yu01, Tan04, Ume01, Zha02, NuL06, Shi04, Wan01, Yan04, Cha00, Tak95, Yan04, Shi04, Par10]. Bei der Kathode der Kokam Pouchzelle handelt es sich um eine Blendkathode bestehend aus den Schichtoxiden LCO und NCA (vgl. Abbildung 5.2). Da NCA nach [Par10, Ami15, Ash20] eine Schwankung der Diffusionskonstante in ähnlicher Größenordnung wie LCO aufweist und das Homogenisierte sowie Erweiterte Modell aus Kapitel 4 nicht zwischen LCO und NCA unterscheiden, ist in Abbildung 5.13 a) ausschließlich die Diffusionskonstante von LCO gezeigt. Die Diffusionskonstanten von LCO und Graphitelektroden streuen nach Abbildung 5.13 über mehrere Größenordnungen. Der Grund für die Streuung sind einerseits die unterschiedliche Beschaffenheit der Materialien als auch die bereits angesprochenen unterschiedlichen Analyseverfahren. Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit Hilfe von PITT wird nach Abschnitt 2.2.3 die Diffusionslänge benötigt. Diese kann einerseits den Herstellerangaben des Aktivmaterials entnommen [Yu01, Wu12], mittels Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse [Cui16] oder unter Annahme kugelförmiger Partikel mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie aus der Aktivmaterialoberfläche bestimmt werden [Sch18]. Darüber hinaus kann die Partikelgröße aus REM-Aufnahmen [Lev97] oder aus Mikrostrukturekonstruktionen mittels FIB-REM oder μCT bestimmt werden [Alm19, End15].

Da die Diffusionskonstante aufgrund der großen Streuung nicht sinnvoll aus der Literatur entnommen werden kann, wurde die Diffusionskonstante variiert bis eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Entladekennlinien erreicht wurde. Dies ist

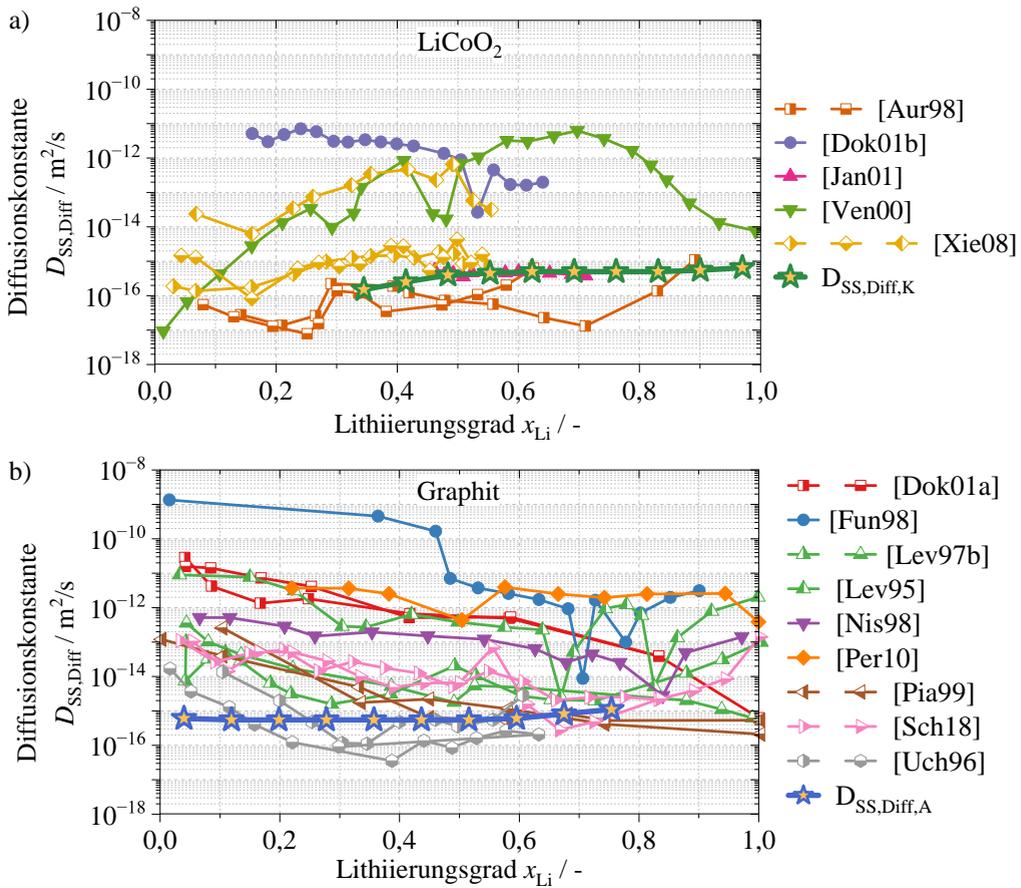


Abbildung 5.13: Literaturüberblick zu Diffusionskonstanten im Aktivmaterial für $LiCoO_2$ in a) und zu Graphitelektroden in b). Gezeigt sind darüber hinaus die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Festkörperdiffusionskonstanten $D_{SS,Diff,K}$ und $D_{SS,Diff,A}$ der Kathode und Anode für das Homogenisierte und das Erweiterte Modell aus Kapitel 4.

möglich, da alle weiteren Zellparameter entweder experimentell bestimmt wurden oder wie die Elektrolytparameter aus Abschnitt 5.3.4 zuverlässig der Literatur entnommen werden können. Abbildung 5.13 zeigt die im Modell verwendeten Diffusionskonstanten der Kathode $D_{SS,Diff,K}$ in a) und der Anode $D_{SS,Diff,A}$ in b) als durchgezogene grüne bzw. blaue Linie. Beide Elektrodenmaterialien zeigen Diffusionskonstanten nahe den minimalen Werten aus der Literatur. Die verwendeten Materialien weisen somit unterdurchschnittliche Eigenschaften hinsichtlich ihres Diffusionsverhaltens im Festkörper auf.

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der Modellparameter für das Homogenisierte und Erweiterte Modell aus Kapitel 4. Der gegebene Wert der Modellparameter mit einer Abhängigkeit vom *SOC* und/oder der Elektrolytkonzentration c_{Li^+} bezieht sich jeweils auf *SOC* = 50% und c_{Li^+} = 1 mol/l.

	Parameter	Formelzeichen	Wert	Quelle
Geometrie	Zellfläche	A_{Zelle}	207,68 cm ²	Tab. 3.2
	Separatordicke	L_S	15 μm	Tab. 5.1
	Kathodendicke	L_K	65 μm	Tab. 5.1
	Anodendicke	L_A	86 μm	Tab. 5.1
Mikrostruktur	Volumenanteil	$\epsilon_{AM,K}$	0,56	Tab. 5.1
		$\epsilon_{AM,A}$	0,74	Tab. 5.1
		$\epsilon_{Pore,K}$	0,27	Tab. 5.1
		$\epsilon_{Pore,A}$	0,26	Tab. 5.1
		$\epsilon_{LR,K}$	0,17	Tab. 5.1
	Tortuosität	$\tau_{Pore,K}$	4,2	Tab. 5.1
		$\tau_{Pore,A}$	4,2	Tab. 5.1
	Partikelgröße	$\bar{p}_{S,K}$	3,8 μm	Tab. 5.1
		$\bar{p}_{S,A}$	10,7 μm	Tab. 5.1
	Aktive Oberfläche	$a_{V,K}$	0,73 1/μm	Tab. 5.1
$a_{V,A}$		0,31 1/μm	Tab. 5.1	
Elektrochemie	Elektronische Leitfähigkeit	$\sigma_{el,eff,K}$	11,01 S/m	[Wei20]
		$\sigma_{el,eff,A}$	2356 S/m	[End13]
	Kontaktwiderstand	$r_{CR,K}$	6,6 Ω cm ²	Abb. 5.7
		$r_{CR,A}$	0,025 Ω cm ²	Abb. 5.7
		$f_{CR,K}$	3 · 10 ⁴ Hz	Tab. 5.3
		$f_{CR,A}$	4,6 · 10 ⁴ Hz	Tab. 5.3
	Ladungstransfer	$\rho_{CT,K}(SOC, c_{Li^+})$	279 Ω cm ²	Abb. 5.8
		$\rho_{CT,A}(SOC, c_{Li^+})$	83 Ω cm ²	Abb. 5.8
		$f_{CT,K}(SOC, c_{Li^+})$	13 Hz	Abb. 5.9
		$f_{CT,A}(SOC, c_{Li^+})$	50 Hz	Abb. 5.9
	SEI-Widerstand	$\rho_{SEI,A}$	118 Ω cm ²	Abb. 5.10
		$f_{SEI,A}$	198 Hz	Abb. 5.10
	Elektrolytparameter	$\sigma_{ion}(c_{Li^+})$	0,9 S/m	[Lan19]
		$D_{ion,Diff}(c_{Li^+})$	2,9 · 10 ⁻¹⁰ m ² /s	[Lan19]
		$t_+(c_{Li^+})$	0,22	[Lan19]
	Festkörperdiffusion	$\bar{D}_{SS,Diff,K}$	4,5 · 10 ⁻¹⁶ m ² /s	Abb. 5.13
$\bar{D}_{SS,Diff,A}$		6,4 · 10 ⁻¹⁶ m ² /s	Abb. 5.13	
Differentielle Kapazität	$C_{0,K}(SOC)$	Abb. 5.12	[San06, Gha17]	
	$C_{0,A}(SOC)$	Abb. 5.12	[San06]	

5.4 Zusammenfassung der Modellparameter

Tabelle 5.6 gibt einen Überblick über die benötigten Modellparameter für das Homogenisierte und Erweiterte Modell aus Kapitel 4. Die weniger als 40 Modellparameter können in die Kategorien Geometrie, Mikrostruktur und Elektrochemie eingeteilt werden.

6 Modellvalidierung

Die Modellvalidierung erfolgt in drei Schritten. Zunächst wird die korrekte quantitative Auftrennung und Zuordnung der Verlustprozesse im Frequenzbereich an den in Kapitel 3 gemessenen Vollzellimpedanzen der Kokam Pouchzelle sowie an den Kathoden- und Anodenimpedanzen gemessen an symmetrischen Zellen im Experimentalzellgehäuse überprüft. Da die Betrachtung im Frequenzbereich jedoch nur das Kleinsignalverhalten der Zelle erlaubt, werden nichtlineare Verlustprozesse anschließend im Zeitbereich an den in Kapitel 3 gemessenen Kathoden- und Anodenpotentialen im Experimentalzellgehäuse bzw. an gemessenen Vollzellspannungen der Kokam Pouchzelle validiert. Im Rahmen der Validierung im Zeitbereich werden darüber hinaus der Einfluss des orts- und zeitabhängigen Ladezustands sowie der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration auf die Entladekennlinien des Erweiterten Modells diskutiert. Abschließend werden die mit dem Homogenisierten und Erweiterten Modell berechneten Energie- und Leistungsdichten mit den experimentell ermittelten Energie- und Leistungsdichten aus Kapitel 3 verglichen.

6.1 Validierung im Frequenzbereich

In diesem Abschnitt werden die simulierten Impedanzen mit den gemessenen Impedanzen aus Abschnitt 3.5.3 verglichen. Die gemessenen Impedanzen wurden in einem stationären Arbeitspunkt bestimmt und beschreiben das lineare Kleinsignalverhalten der Zelle (siehe Unterkapitel 2.2.2). Nichtlineare Effekte, wie ein Gradient des Ladezustands entlang der Schichtdicke der Elektrode oder die Auslenkung der Elektrolytkonzentration, treten bei Impedanzmessungen nicht auf und sind daher mit Hilfe der EIS messtechnisch nicht erfassbar [Las14]. Das Homogenisierte Modell dieser Arbeit berechnet die Zellimpedanz auf Basis des linearen Zellverhaltens und wird daher im Folgenden mit den gemessenen Impedanzen verglichen. Ein Vergleich zwischen den simulierten und gemessenen Impedanzen kann prinzipiell auch mit dem Erweiterten Modell durchgeführt werden. Dies ist jedoch nur für geringe Stromraten kleiner als $C/10$ sinnvoll möglich, bei denen nichtlineare Verlustprozesse aufgrund des orts- und zeitabhängigen Ladezustands bzw. der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration vernachlässigbar kleinen

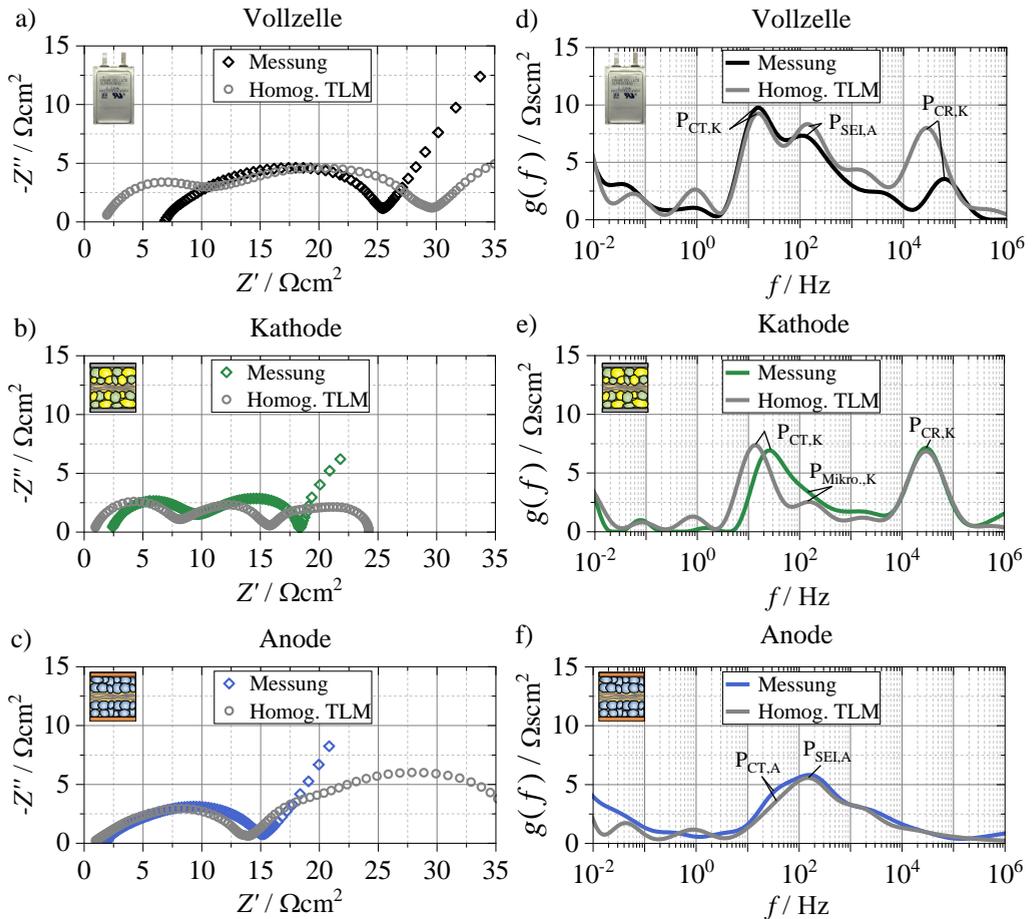


Abbildung 6.1: Gemessene Vollzellimpedanz (schwarz, $SOC = 50\%$), Kathodenimpedanz (grün, $SOC = 54\%$) und Anodenimpedanz (blau, $SOC = 52\%$) der Kokam HE Pouchzelle in a), b) und c) mit den zugehörigen DRT-Spektren in d), e) und f) bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die zugehörigen modellierten Impedanzen mit den DRT-Spektren des Homogenisierten Kettenleitermodells sind in grau dargestellt.

Beitrag zur Zellimpedanz liefern. Bei geringen Stromraten liefert das Erweiterte Modell weitgehend identische Impedanzen wie das Homogenisierte Modell. Die folgende Diskussion ist daher analog auf das Erweiterte Modell übertragbar.

In den Abbildungen 6.1 a) bis c) sind die gemessene Vollzellimpedanz der Pouchzelle bei $SOC = 50\%$ sowie die nächstgelegenen Kathoden- und Anodenimpedanzen bei $SOC = 54\%$ bzw. $SOC = 52\%$ gemessen im symmetrischen Experimentalzellaufbau bei $T = 25^\circ\text{C}$ in schwarz, grün und blau dargestellt (siehe Tabellen A.5 und A.6). Die zugehörigen simulierten Impedanzen sind in grau abgebildet. Bei den gemessenen Kathoden- und Anodenimpedanzen handelt es sich jeweils um die halbierte gemessene Impedanz im symmetrischen Zellaufbau, was entsprechend

die Impedanz einer Elektrode sowie die halbierte gemessene Separatorimpedanz beschreibt. Um die Vergleichbarkeit zwischen Messung und Modell zu gewährleisten, wurde das Modell folgerichtig ebenfalls auf die Beschreibung der Kathoden- bzw. Anodenimpedanzen sowie der halbierten Separatorimpedanz angepasst. Dabei ist zu beachten, dass die simulierten Impedanzen ausschließlich den ohmschen Anteil r_0 und den Polarisationsanteil beschreiben, nicht aber das kapazitive Verhalten der Elektroden, da die differentielle Kapazität gemäß Abbildung 4.3 bereits in der Leerlaufkennlinie im Modell berücksichtigt ist. In Abbildung 6.1 d) bis f) sind die zugehörigen gemessenen und simulierten DRT-Spektren zu den Impedanzen aus Abbildung 6.1 a) bis c) dargestellt.

Die gemessene und die simulierte Vollzellimpedanz in Abbildung 6.1 a) unterscheiden sich im ohmschen Widerstand r_0 , wobei der r_0 der gemessenen Impedanz mit $6,9\Omega\text{cm}^2$ gegenüber der simulierten Impedanz mit $2\Omega\text{cm}^2$ einen höheren Wert aufweist. Außerdem zeigt die simulierte Impedanz zwei Halbkreise sowie den Beginn eines dritten Halbkreises, während die gemessene Impedanz einen Halbkreis sowie ein kapazitives Verhalten im niederfrequenten Bereich zeigt. Betrachtet man die zugehörigen DRT-Spektren in Abbildung 6.1 d), so zeigt sich, dass sowohl der Ladungstransferprozess der Kathode $P_{\text{CT,K}}$ als auch der SEI-Prozess der Anode $P_{\text{SEI,A}}$ sowohl in der Peakfrequenz als auch in der Peakhöhe eine hohe Übereinstimmung zwischen simulierter und gemessener Impedanz aufweisen. Lediglich der kathodenseitige Kontaktwiderstandsprozess $P_{\text{CR,K}}$ zeigt für die simulierte Impedanz einen deutlich erhöhten Peak im Vergleich zur gemessenen Vollzellimpedanz. Die Unterschiede im Kontaktwiderstandsprozess lassen sich einerseits durch den verstärkten induktiven Einfluss der Pouchzelle erklären. Dadurch verschiebt sich der Kontaktwiderstandsprozess in den induktiven Bereich des Spektrums und wird teilweise unterdrückt. Andererseits weist die symmetrische Kathodenzelle, welche zur Parametrierung des Kontaktwiderstands der Vollzelle verwendet wurde, einen erhöhten Kontaktwiderstand auf, was im kommenden Abschnitt diskutiert wird.

Die gemessene und die simulierte Kathodenimpedanz in Abbildung 6.1 b) weisen einen unterschiedlichen ohmschen Widerstand r_0 von $2,4\Omega\text{cm}^2$ und $1\Omega\text{cm}^2$ auf. Für die gemessene Kathodenimpedanz zeigen sich zwei Halbkreise und ein ansteigender kapazitiver Ast, während die simulierte Kathodenimpedanz drei Halbkreise aufweist. Der niederfrequente Halbkreis des simulierten Impedanzspektrums beschreibt die Diffusionsprozesse im Aktivmaterial sowie im ionischen Pfad der Elektrode. Vergleicht man die DRT-Spektren der simulierten und gemessenen Kathodenimpedanz, so zeigt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen dem simulierten und dem gemessenen Kontaktwiderstandsprozess $P_{\text{CR,K}}$. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, ist der Kontaktwiderstand im Vergleich zur Vollzellimpedanz deutlich erhöht. Dies kann einerseits auf den geringeren induktiven Einfluss im Experimentalzellgehäuse verglichen zur Pouchzelle zurückgeführt werden, wodurch der Kontaktwiderstandsprozess im Experimentalzellgehäuse weniger stark unterdrückt wird. Andererseits beeinflusst auch die Anpresskraft im

Experimentalzellgehäuse den gemessenen Kontaktwiderstand, was in der Bachelorarbeit Frikha [Fri20] gezeigt wurde. Der Ladungstransferprozess $P_{CT,K}$ der Kathode zeigt eine hohe Übereinstimmung in der Peakhöhe zwischen simulierter und gemessener Impedanz. Es zeigt sich jedoch eine leichte Verschiebung in der Peakfrequenz, wobei die simulierte Peakfrequenz die gemessene Peakfrequenz unterschätzt. Dies ist auf eine Abweichung zwischen der gemessenen und der gefitteten Peakfrequenz $f_{CT,K}$ aus Abbildung 5.9 a) zurückzuführen, wobei die gefittete Peakfrequenz im Modell hinterlegt ist. Sowohl der simulierte als auch der gemessene Peak für den Ladungstransferprozess zeigen einen hochfrequenten Nebenpeak $P_{Mikro.,K}$, welcher auf den bereits in [III15, Cos18] beobachteten Einfluss des ohmschen Widerstands im ionischen Pfad der Kathode zurückzuführen ist.

Die gemessene und die simulierte Anodenimpedanz in Abbildung 6.1 c) weisen einen unterschiedlichen ohmschen Widerstand r_0 von $1,9\Omega\text{cm}^2$ und $1\Omega\text{cm}^2$ auf. Die gemessene Anodenimpedanz zeigt im Nyquistplot einen Halbkreis mit ansteigendem niederfrequenten kapazitivem Ast, während die simulierte Anodenimpedanz zwei Halbkreise zeigt. Der niederfrequente Halbkreis der Anode ist erneut auf Diffusionsprozesse in den Aktivmaterialpartikeln und im ionischen Pfad der Anode zurückzuführen. Die zugehörigen DRT-Spektren der Anodenimpedanzen in Abbildung 6.1 f) zeigen eine hohe Übereinstimmung zwischen dem simulierten und dem gemessenen SEI-Prozess $P_{SEI,A}$. Lediglich der Peak des Ladungstransferprozesses $P_{CT,A}$ wird durch die Simulation geringfügig unterschätzt, was auf die Interpolation des spezifischen Ladungstransferwiderstands aus Abbildung 5.8 b) zurückzuführen ist, welche den Messpunkt bei $SOC = 52\%$ unterschätzt.

Die bereits erwähnten Abweichungen zwischen dem gemessenen und dem simulierten ohmschen Widerstand r_0 sind einerseits auf den unterschiedlichen induktiven Einfluss der Pouchzelle bzw. der Experimentalzelle zurückzuführen. Der stärkere induktive Einfluss der Pouchzelle führt im Nyquistplot zu einem vorzeitigen Unterschreiten der x-Achse, wodurch der gemessene ohmsche Widerstand r_0 überschätzt wird, was bereits anhand von Abbildung 3.16 diskutiert wurde. Das Homogenisierte und das Erweiterte Modell berücksichtigen gemäß Abbildung 4.2 keinen induktiven Impedanzbeitrag, wodurch das vorzeitige Unterschreiten der x-Achse nicht abgebildet wird. Andererseits haben der verwendete Elektrolyt und Separator im Experimentalzellgehäuse einen erheblichen Einfluss auf den gemessenen ohmschen Widerstand r_0 . Die symmetrischen Experimentalzellen enthalten zwar den originalen Folienseparator aus der Kokam Pouchzelle, der verwendete Elektrolyt im Experimentalzellgehäuse (siehe Abschnitt 3.2.3) unterscheidet sich aber wahrscheinlich vom unbekanntem Elektrolyten in der Kokam Pouchzelle. Zudem ist in Experimentalzellaufbauten grundsätzlich eine schlechtere Benetzung des Separators mit Elektrolyt zu beobachten, was zu einem höheren gemessenen ohmschen Widerstand r_0 führt.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Abweichungen zwischen den simulierten und den gemessenen Impedanzen im Wesentlichen auf den induktiven Einfluss der Pouchzelle zurückzuführen

sind, hervorgerufen durch den geometrischen Aufbau des Zellformats, und auf eine unzureichende Benetzung des Separators mit Elektrolyt im Experimentalzellgehäuse. Darüber hinaus zeigt die DRT-Analyse eine quantitativ korrekte Zuordnung der Verlustprozesse.

6.2 Validierung im Zeitbereich

Im ersten Teil dieses Unterkapitels werden zunächst die simulierten Kathoden- und Anodenpotentiale mit den gemessenen Kathoden- und Anodenpotentialen im Drei-Elektroden-Experimentalzellaufbau aus Abbildung 3.15 b) und c) verglichen und auftretende Abweichungen werden diskutiert. Darüber hinaus wird die simulierte Vollzellspannung mit der gemessenen Vollzellspannung der Pouchzelle verglichen. Der zweite Teil dieses Unterkapitels befasst sich mit den nichtlinearen Verlustprozessen des Erweiterten Modells und deren Einfluss auf eine 3C-Entladekennlinie.

6.2.1 Entladekennlinien

Kathodenpotential

Abbildung 6.2 a) zeigt das gemessene Leerlaufpotential der Kathode $\phi_{\text{OCP,K}}$ als schwarze Linie sowie die gemessenen Entladekennlinien für die Stromraten 0,5C, 1C, 2C und 3C als farbige durchgezogene Linien. Die mit Hilfe des Homogenisierten Modells simulierten Kathodenpotentiale für die Stromraten 0,5C, 1C, 2C und 3C sind als farblich gestrichelte Linien dargestellt. Für die Entladekennlinien der Stromraten 0,5C und 1C zeigt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen den simulierten und gemessenen Kathodenpotentialen, was auch durch die geringen Residuen von weniger als 50mV über einen weiten SOC-Bereich in Abbildung 6.2 c) bestätigt wird. Lediglich für niedrige Ladezustände werden die gemessenen Kathodenpotentiale überschätzt, was zu erhöhten Residuen von bis zu 109mV führt. Für die Stromraten von 2C und 3C zeigen die simulierten Entladekennlinien nur bis $\text{SOC} = 50\%$ bzw. $\text{SOC} = 70\%$ eine hohe Übereinstimmung mit den gemessenen Kathodenpotentialen, was durch die geringen Residuen kleiner 50mV bestätigt wird. Für geringere Ladezustände ergibt sich für die Stromraten von 2C bereits eine deutliche und für 3C eine sehr große Abweichung zwischen den simulierten und gemessenen Kathodenpotentialen, was auch durch die stark ansteigenden Residuen in Abbildung 6.2 c) bestätigt wird. Diese Abweichungen sind auf nichtlineare Verlustprozesse zurückzuführen, welche das Homogenisierte Modell nicht berücksichtigt, siehe dazu Unterkapitel 6.2.2.

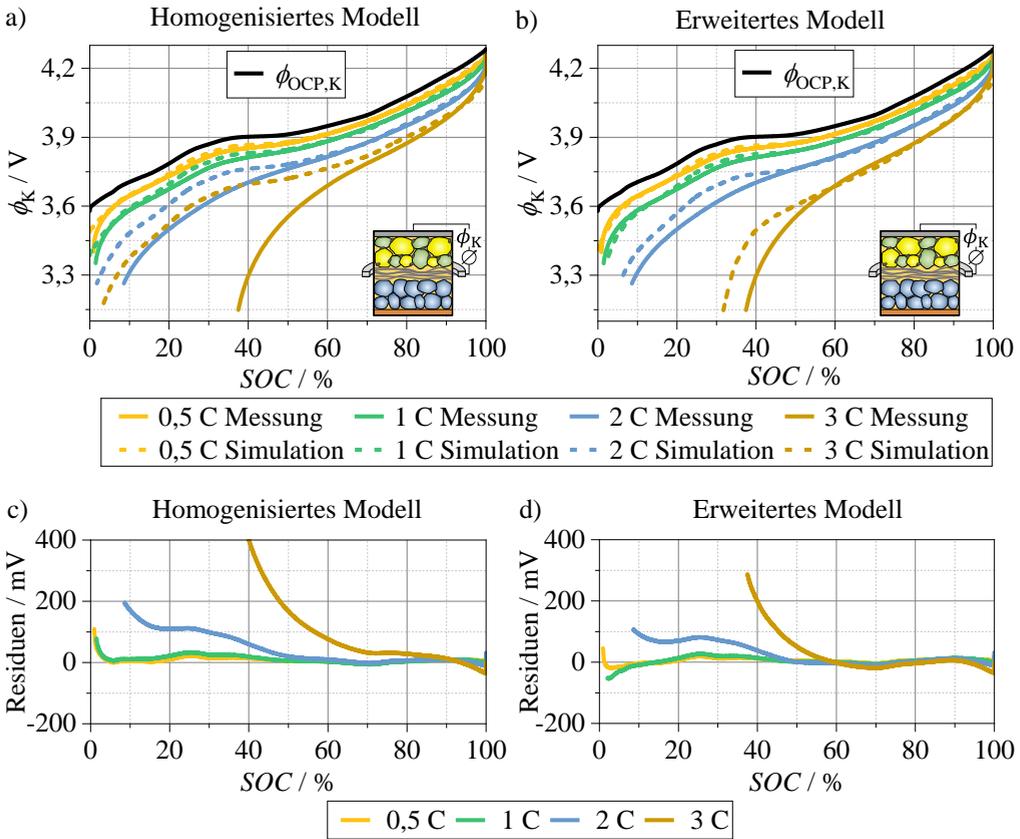


Abbildung 6.2: Gemessene OCP-Kennlinie $\phi_{OCP,K}$ (schwarz) sowie gemessene Entladekennlinien (durchgezogene farbige Linien) und modellierte Entladekennlinien (gestrichelte farbige Linien) der Kathode berechnet mit dem Homogenisierten und Erweiterten Modell in a) und b) bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die zugehörigen Residuen zwischen den gemessenen und modellierten Entladekennlinien sind in c) und d) dargestellt.

Die simulierten Kathodenpotentiale des Erweiterten Modells sind in Abbildung 6.2 b) dargestellt. Hier zeigt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen den modellierten und gemessenen Kathodenpotentialen für die Stromraten von 0,5C und 1 C, was ebenfalls durch die geringen Residuen in Abbildung 6.2 d) bestätigt wird. Lediglich für geringe Ladezustände zeigen sich erneut leicht erhöhte Residuen von bis zu 52 mV, wobei das prädierte Kathodenpotential im Vergleich zum Homogenisierten Modell unterschätzt wird. Der wesentliche Unterschied zwischen dem Homogenisierten und Erweiterten Modell ist die Berücksichtigung des orts- und zeitabhängigen Ladezustands sowie der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration im Erweiterten Modell. Da die Elektrolytkonzentration nach Gleichung 4.40 bei kleinen Stromraten jedoch nur geringfügig ausgelenkt wird, sind die Unterschiede zum Homogenisierten Modell für die Stromraten von 0,5C und 1C im Wesentlichen auf Verluste zurückzuführen, welche durch die Berücksichtigung

des orts- und zeitabhängigen Ladezustands verursacht werden. Während des Entladevorgangs bildet sich entlang der Kathodenschichtdicke ein Gradient des Ladezustands aus, welcher dazu führt, dass die Impedanzbeiträge des Ladungstransferprozesses und der Festkörperdiffusion gegen Ende der Entladekennlinie ansteigen. Die erhöhte Kathodenimpedanz führt zu einem erhöhten Kathodenüberpotential und damit zu einem geringeren Kathodenpotential im Vergleich zum Homogenisierten Modell.

Für die Entladekennlinien von 2C und 3C zeigt sich eine bessere Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den simulierten Kathodenpotentialen im Vergleich zum Homogenisierten Modell. Dennoch sind für geringe Ladezustände Abweichungen zwischen den simulierten und gemessenen Kathodenpotentialen zu erkennen. Für erhöhte Stromraten größer 1C kommt es zu einer stärkeren Auslenkung der Elektrolytkonzentration, was für eine 3C-Entladung bereits zu einer kathodenseitigen ableiternahen Verarmung der Elektrolytkonzentration und damit zu erhöhten Verlusten im ionischen Pfad führt. Weitere Details hierzu werden im Unterkapitel 6.2.2 ausführlich diskutiert. Wie bereits im Kapitel 4.3.2 beschrieben, handelt es sich bei der Simulation der Elektrolytkonzentration unter den Randbedingungen 4.44 um eine vereinfachte Berechnung der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration, da keine orts aufgelösten Ströme bei der Berechnung der Elektrolytkonzentration berücksichtigt werden (siehe Anhang A.2.2). Eine mögliche Abweichung zwischen den simulierten und gemessenen Kathodenpotentialen ist daher auf die vereinfachte Berechnungsmethode der Elektrolytkonzentration zurückzuführen. Weiterhin kann eine inhomogene Entladung der LCO- bzw. NCA-Partikel bei hohen Stromraten den Verlauf der Entladekennlinien beeinflussen. Das Erweiterte Modell unterscheidet jedoch nicht zwischen den beiden Aktivmaterialien LCO und NCA der Blendkathode, so dass dieser Effekt nicht abgebildet wird. Außerdem geht das Erweiterte Modell von einer homogenen Mikrostruktur entlang der Kathodenschichtdicke aus. Elektroden weisen jedoch häufig eine sich ändernde Mikrostruktur entlang der Elektrodenschichtdicke auf [Tai16, Lu20, Kha21]. Simulationen im Rahmen dieser Arbeit mit gradierten Kathoden zeigten jedoch nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf der simulierten Kathodenpotentiale, womit die gezeigten Abweichungen nur zum Teil auf eine gradierte Elektrodenstruktur zurückzuführen sind. Darüber hinaus bricht für steigende Stromraten das gemessene Kathodenpotential für niedrige Ladezustände zunehmend stärker ein, was auf eine unzureichende Benetzung der Elektroden und des Separators mit Elektrolyt im Experimentalzellgehäuse zurückzuführen ist und bereits im Abschnitt 3.5.1 diskutiert wurde. Aus den genannten Gründen überschätzt das simulierte Kathodenpotential das gemessene Kathodenpotential für die Stromraten von 2C und 3C hin zu geringeren Ladezuständen.

Trotz der diskutierten Abweichungen liefert das Erweiterte Modell im Vergleich zum Homogenisierten Modell eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Kathodenpotentialen. So konnten die mittleren Residuen für eine 3C-Entladekennlinie mit

dem Erweiterten Modell gegenüber dem Homogenisierten Modell um 62% reduziert werden. Eine wichtige Erkenntnis hierbei ist, dass nichtlineare Verlustprozesse, basierend auf der Berücksichtigung eines orts- und zeitabhängigen Ladezustands sowie einer orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration, erst für Stromraten oberhalb von 1 C einen nennenswerten Einfluss auf die simulierten Kathodenpotentiale haben.

Anodenpotential

Die modellierten und gemessenen Anodenpotentiale mit dem Homogenisierten und dem Erweiterten Modell sind in Abbildung 6.3 a) und b) dargestellt. Sowohl für das Homogenisierte Modell als auch für das Erweiterte Modell zeigt sich für die Stromraten 0,5 C, 1 C, 2 C und 3 C eine hohe Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Anodenpotentialen, was durch die geringen Residuen in Abbildung 6.3 c) und d) von deutlich unter 50 mV in weiten Bereichen des SOC bestätigt wird. Abweichungen und damit erhöhte Residuen treten lediglich am Ende der Entladekennlinien auf. Bei kleinen Stromraten von 0,5 C und 1 C ist dies auf den steileren Verlauf der Kennlinien hin zu geringen Ladezuständen zurückzuführen (vgl. Stufe IV in Abbildung 2.3). Geringfügige Abweichungen zwischen simuliertem und gemessenem Anodenpotential führen daher zwangsläufig zu erhöhten Residuen. Für die 3 C-Entladekennlinien zeigt sich ebenfalls eine erhöhte Abweichung zwischen den simulierten und gemessenen Anodenpotentialen für einen SOC kleiner 50%. Das gemessene Anodenpotential steigt deutlich nach oben an, was erneut auf die unzureichende Benetzung der Elektroden und des Separators mit Elektrolyt im Experimentalzellgehäuse und die daraus resultierenden erhöhten Überspannungen zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 3.5.1). Weiterhin zeigen sich Abweichungen zwischen den modellierten und gemessenen Anodenpotentialen im Bereich der Stufen des Anodenpotentials bei $SOC = 10\%$ und $SOC = 70\%$. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Anodenpotential nach Gleichung 4.5 ausgehend vom Anodenleerlaufpotential $\phi_{OCP,A}$ modelliert wird und die Charakteristika der Anodenleerlaufkennlinie direkt in die modellierten Anodenpotentiale einfließen. Bei realen Elektroden werden die Stufen im Anodenpotential mit steigender Stromrate zunehmend geglättet. Partikel, welche bereits oberhalb der Stufe entladen sind, weisen daher ein höheres Leerlaufpotential auf als Partikel, welche noch unterhalb der Stufe entladen sind. Dieser Effekt wird jedoch im Homogenisierten und Erweiterten Modell nicht berücksichtigt, was zu den besprochenen Abweichungen führt. Trotz der diskutierten Abweichungen zeigt sich sowohl für das Homogenisierte als auch für das Erweiterte Modell eine hohe Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Anodenpotentialen. Eine wichtige Erkenntnis hierbei ist, dass die nichtlinearen Verlustprozesse, hervorgerufen durch einen orts- und zeitabhängigen Ladezustand sowie eine orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration, einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die modellierten Anodenpotentiale haben. Physikalisch lässt sich dieses

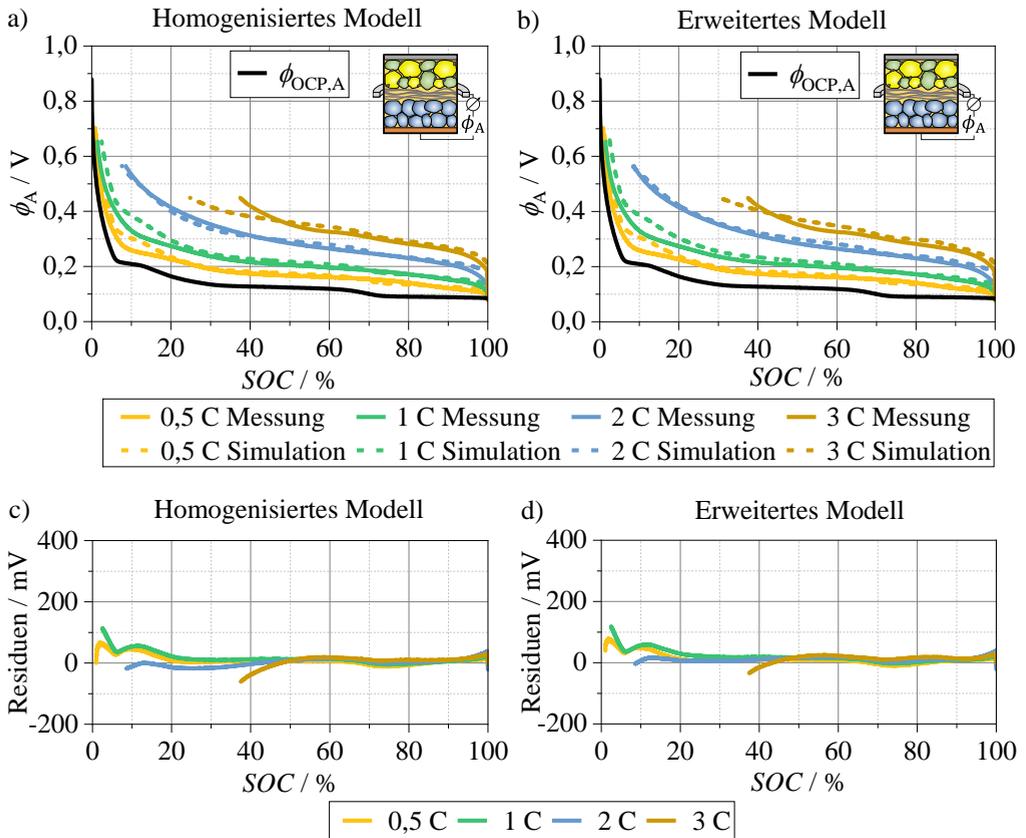


Abbildung 6.3: Gemessene OCP-Kennlinie $\phi_{OCP,A}$ (schwarz) sowie gemessene Entladekennlinien (durchgezogene farbige Linien) und modellierte Entladekennlinien (gestrichelte farbige Linien) der Anode berechnet mit dem Homogenisierten und Erweiterten Modell in a) und b) bei $T = 25^\circ C$. Die zugehörigen Residuen zwischen den gemessenen und modellierten Entladekennlinien sind in c) und d) dargestellt.

Verhalten durch einen Anstieg der Elektrolytkonzentration auf der Anodenseite während des Entladevorgangs gemäß Abbildung 2.7 begründen. Das führt nach Abbildung 5.11 zwar zu einem verschlechterten Transport ionischer Spezies, dieser ist jedoch weit weniger eingeschränkt als bei einer vollständigen kathodenseitigen Verarmung der Leitsalzkonzentration. Die anodenseitigen Verluste ändern sich daher gegenüber dem Homogenisierten Modell nur unwesentlich. Weitere Details zum nichtlinearen Zellverhalten bei erhöhten Stromraten werden im Unterkapitel 6.2.2 ausführlich diskutiert.

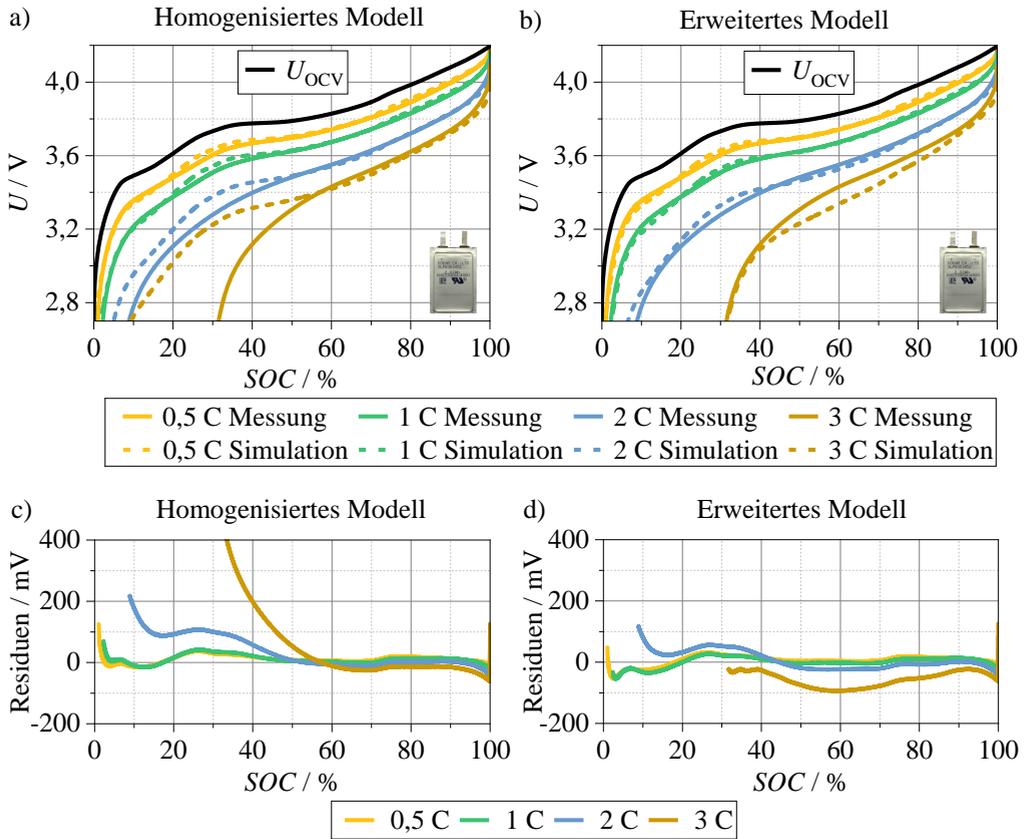


Abbildung 6.4: Gemessene OCV-Kennlinie (schwarz) sowie gemessene Entladekurven (durchgezogene farbige Linien) und modellierte Entladekurven (gestrichelte farbige Linien) der Vollzelle berechnet mit dem Homogenisierten und Erweiterten Modell in a) und b) bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die zugehörigen Residuen zwischen den gemessenen und modellierten Entladekurven sind in c) und d) dargestellt.

Vollzellspannung

Abbildung 6.4 a) zeigt die gemessenen Entladekurven der Vollzelle der Kokam Pouchzelle als durchgezogene Linien und die modellierten Entladekurven nach dem Homogenisierten Modell als gestrichelte Linien für die Stromraten 0,5 C, 1 C, 2 C und 3 C. Für 0,5 C und 1 C zeigt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen den modellierten und den gemessenen Entladekurven, was auch durch die geringen Residuen in Abbildung 6.4 c) bestätigt wird. Lediglich für geringe Ladezustände treten erhöhte Residuen auf, was wiederum auf den steilen Verlauf der Kennlinien für geringe Ladezustände zurückzuführen ist. Die Entladekapazität wird dabei mit einer Genauigkeit von 0,6 % bzw. 0,5 % für die Stromraten 0,5 C und 1 C vorhergesagt. Für die

Entladekennlinien bei einer Stromrate von 2C und 3C zeigt sich ebenfalls eine hohe Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Entladekennlinien bis zu einem Ladezustand von $SOC = 50\%$ und $SOC = 60\%$. Wie bei den Kathodenpotentialen zeigen sich jedoch bei geringen Ladezuständen deutliche Abweichungen zwischen den simulierten und gemessenen Entladekennlinien. So wird die entnehmbare Kapazität für eine Stromrate von 2C um 4% und für 3C um 22% überschätzt. Diese Abweichungen sind, wie bereits beschrieben, auf nichtlineare Verlustprozesse an der Kathode zurückzuführen, welche vom Homogenisierten Modell nicht berücksichtigt werden.

Abbildung 6.4 b) zeigt die simulierten Entladekennlinien der Vollzelle nach dem Erweiterten Modell für die Stromraten 0,5C, 1C, 2C und 3C. Dabei zeigt sich für 0,5C und 1C eine hohe Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Entladekennlinien, was auch durch die geringen Residuen in Abbildung 6.4 d) bestätigt wird. Die leicht erhöhten Abweichungen für geringe Ladezustände sind wiederum auf den steilen Verlauf der Kennlinien für geringe Ladezustände zurückzuführen. Abweichungen zum Homogenisierten Modell für $SOC < 10\%$ lassen sich auf die in Abbildung 6.2 diskutierte Berücksichtigung des kathodenseitigen SOC-Gradienten im Erweiterten Modell zurückführen. Die Entladekapazität wird mit einer Genauigkeit von 0,2% bzw. 0,16% für die Stromraten 0,5C und 1C vorhergesagt. Im Vergleich zum Homogenisierten Modell zeigt sich für die 2C und 3C Entladekennlinien eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Entladekennlinien. Die Entladekapazitäten werden mit einer Genauigkeit von 2% bzw. 0,2% für die Stromraten von 2C bzw. 3C vorhergesagt. Dennoch gibt es Abweichungen in einzelnen SOC-Bereichen, welche im kommenden Abschnitt diskutiert werden.

Die Residuen des Homogenisierten und Erweiterten Modells in Abbildung 6.4 c) und d) bei einer Stromrate von 3C entsprechen nicht genau der Summe der Kathoden- und Anodenresiduen aus Abbildung 6.2 c) und d) bzw. Abbildung 6.3 c) und d). Der Grund hierfür liegt in der Abweichung zwischen den gemessenen 3C-Entladekennlinien der kommerziellen Pouchzelle und der der Experimentalzelle, wie in Abbildung 3.15 dargestellt.

Die simulierte Entladekennlinie für eine Stromrate von 2C überschätzt die gemessene 2C-Entladekennlinie für niedrige Ladezustände unter $SOC = 40\%$, was auf die ebenfalls überschätzte 2C-Entladekennlinie der Kathode gemäß Abbildung 6.2 b) zurückzuführen ist. Die simulierte 3C-Entladekennlinie unterschätzt die zugehörige gemessene Entladekennlinie in einem Bereich von $SOC = 90\%$ bis $SOC = 40\%$, was durch die Residuen in Abbildung 6.4 d) bestätigt wird. Die gute Modellgenauigkeit des Homogenisierten Modells für hohe Ladezustände zeigt, dass nichtlineare Verlustprozesse für $SOC > 60\%$ einen vernachlässigbaren Einfluss haben. Ungenauigkeiten des Erweiterten Modells können auf folgende Schwächen zurückgeführt werden: i) Die Berechnung der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration nach Gleichung 4.40 ist im

Vergleich zu streng physikalischen Modellen vereinfacht. ii) Inhomogenitäten in der Mikrostruktur können bei hohen Stromraten zu einer ungleichmäßigen Entladung der LCO/NCA-Partikel führen. iii) Die Eigenerwärmung der Zelle führt zu geringeren Überspannungen und damit zu einer höheren gemessenen Zellspannung. Nach Abbildung 3.19 beträgt die maximal gemessene Erwärmung der Zelloberfläche 9 K am Ende der 3C-Entladung, wobei nach [Ma18, Che20, Jin22] mit höheren Temperaturen im Zellinneren zu rechnen ist. Laut [Sch22] zeigen sich Unterschiede in den modellierten Entladekennlinien zwischen 25 °C und 35 °C von ca. 30 mV. iv) Der leicht abgeflachte Verlauf der simulierten Entladekennlinien (2C und 3C) zum Ende der Entladekennlinien kann auf die inhomogene Entladung der Elektroden zurückgeführt werden, wodurch sich das Leerlaufpotential entlang der Elektrodenschichtdicke ändert. Das Erweiterte Modell berücksichtigt zwar einen örtlich aufgelösten SOC, geht aber weiterhin von einem homogenen Elektrodenleerlaufpotential entlang der Elektrodenschichtdicke aus, so dass dieser Effekt nicht berücksichtigt wird.

Trotz der diskutierten Abweichungen zeigt das Erweiterte Modell für die Stromraten von 2C und 3C eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen den modellierten und gemessenen Entladekennlinien als das Homogenisierte Modell. Für eine 3C-Entladekennlinie konnten die mittleren Residuen mit dem Erweiterten Modell gegenüber dem Homogenisierten Modell um 22 % reduziert werden. Wie bereits für die Kathodenpotentiale aus Abbildung 6.2 zeigt sich auch für die Vollzellspannung, dass nichtlineare Verlustprozesse, basierend auf der Berücksichtigung des orts- und zeitabhängigen Ladezustands sowie der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration, für Stromraten oberhalb von 1C einen signifikanten Anteil zu den Vollzellentladekennlinien beitragen. Der Einfluss der Auslenkung der Elektrolytkonzentration sowie des SOC-Gradienten im Erweiterten Modell auf die modellierten Anoden- und Kathodenimpedanzen wird im kommenden Unterkapitel ausführlich diskutiert.

6.2.2 Diskussion der Modellerweiterung

In diesem Unterkapitel wird das nichtlineare Zellverhalten aufgrund von Verlustprozessen diskutiert, welche durch die Berücksichtigung der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration sowie des orts- und zeitabhängigen Ladezustands im Erweiterten Modell hervorgerufen werden. Die Kathoden- und Anodenpotentiale in den Abbildungen 6.2 und 6.3 haben gezeigt, dass das nichtlineare Zellverhalten bei hohen Stromraten im Wesentlichen durch die Kathode verursacht wird. Im Folgenden werden die Überspannungsbeiträge sowie die zugrundeliegenden Impedanzbeiträge von Kathode, Anode und Separator für eine 3C-Entladekennlinie analysiert.

Abbildung 6.5 a) und b) zeigen die simulierte 3C-Entladekennlinie nach dem Homogenisierten bzw. dem Erweiterten Modell mit den zugehörigen Verlustüberspannungen des ohmschen Anteils η_0 in orange, der Anode η_A in blau und der Kathode η_K in grün. In den Teilabbildungen

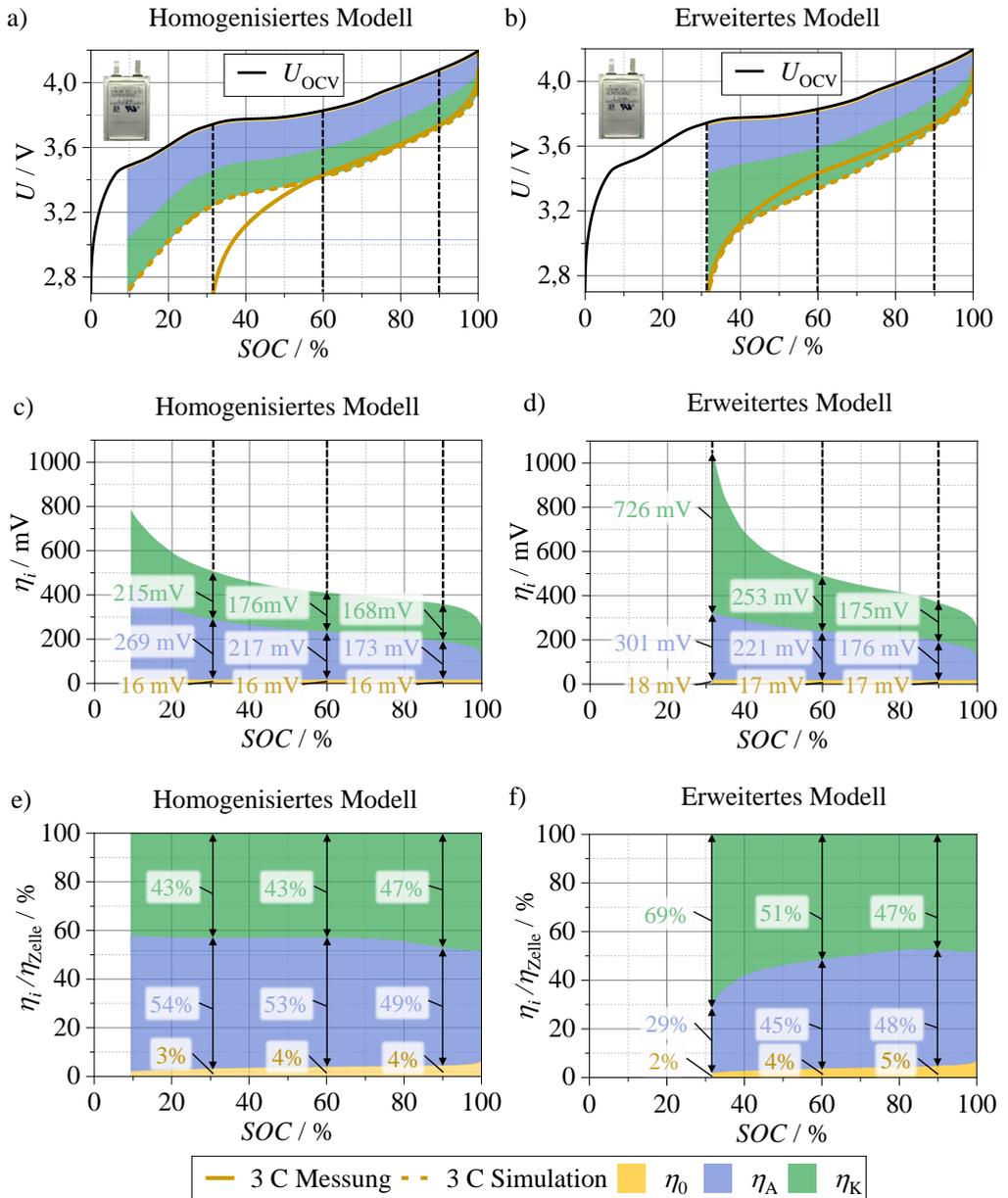


Abbildung 6.5: Gemessene OCV-Kennlinie (schwarze Linie), gemessene (braune Linie) und modellierte (gestrichelte braune Linie) 3C-Entladekurven der Vollzelle berechnet mit dem Homogenisierten und Erweiterten Modell in a) und b) bei $T = 25^\circ C$. Darüber hinaus sind die Überspannungsbeiträge des ohmschen Widerstands η_0 sowie der Anode η_A und Kathode η_K dargestellt. Absolute bzw. prozentuale Überspannungsanteile in Abhängigkeit vom SOC für das Homogenisierte und Erweiterte Modell in c) und d) bzw. e) und f).

c) und d) bzw. e) und f) sind die individuellen absoluten bzw. prozentualen Überspannungsbeiträge in Abhängigkeit vom *SOC* dargestellt. Für einen *SOC* zwischen 100% und 90% ergeben sich für das Homogenisierte bzw. Erweiterte Modell nahezu identische Überspannungsbeiträge von $\eta_0 = 16\text{ mV}$ bzw. $\eta_0 = 17\text{ mV}$, $\eta_A = 173\text{ mV}$ bzw. $\eta_A = 176\text{ mV}$ und $\eta_K = 168\text{ mV}$ bzw. $\eta_K = 175\text{ mV}$. In diesem *SOC*-Bereich tragen die Kathoden- und Anodenüberspannungen gemäß Abbildung 6.5 e) und f) in ähnlichem prozentualen Verhältnis zur Gesamtüberspannung bei. Nichtlineare Verlustbeiträge, welche auf der Auslenkung der Elektrolytkonzentration bzw. eines *SOC*-Gradienten beruhen, sind daher bei hohen Ladezuständen vernachlässigbar. Mit abnehmendem Ladezustand bis *SOC* = 60% erhöht sich η_A des Homogenisierten bzw. Erweiterten Modells geringfügig auf 217 mV bzw. 221 mV. Für das Erweiterte Modell zeigt sich zudem ein deutlicher Anstieg von η_K auf 253 mV im Vergleich zum Homogenisierten Modell ($\eta_K = 176\text{ mV}$). Dabei wird die gemessene Entladekennlinie für das Erweiterte Modell bei *SOC* = 60% unterschätzt, was unter anderem auf die in Abbildung 6.2 diskutierte Vernachlässigung von Inhomogenitäten in der Elektrodenmikrostruktur sowie eine vereinfachte Berechnung zur Auslenkung der Elektrolytkonzentration zurückzuführen ist. Am Ende der Entladekennlinie für *SOC* = 31% steigt die Kathodenüberspannung des Erweiterten Modells auf einen Wert von 726 mV an und dominiert damit die Gesamtüberspannung mit 69%. Wie in Abbildung 6.4 b) beschrieben, ist der leicht abgeflachte Verlauf der simulierten 3C-Entladekennlinie für geringe Ladezustände auf die fehlende Berücksichtigung einer örtlich aufgelösten Elektrodenleerlaufkennlinie zurückzuführen, welche zu einem verstärkten Einbruch der Zellspannung bei niedrigen Ladezuständen führen würde. Im Vergleich zum Erweiterten Modell tragen im Homogenisierten Modell für *SOC* = 31% die Kathoden- und Anodenüberspannungen weiterhin zu vergleichbaren Anteilen zur Gesamtüberspannung bei, wodurch die Summe der Überspannungen deutlich unterschätzt wird. Dies kann auf die Vernachlässigung der kathodenseitigen nichtlinearen Verlustprozesse aufgrund der Verarmung der Elektrolytkonzentration sowie eines *SOC*-Gradienten zurückgeführt werden. Die ohmschen Überspannungsanteile sind mit 5% oder weniger sowohl für das Homogenisierte als auch für das Erweiterte Modell während des gesamten Entladevorgangs vernachlässigbar gering.

Aus diesen Ergebnissen geht einerseits hervor, dass die Anode nur einen geringen Anteil zum nichtlinearen Zellverhalten beiträgt, was bereits in Abbildung 6.3 gezeigt werden konnte. Andererseits zeigt sich, dass die nichtlinearen Verlustprozesse im Wesentlichen von der Kathode verursacht werden und mit abnehmendem Ladezustand bzw. fortschreitender Zeit an Bedeutung gewinnen.

Die Größen der nichtlinearen Verlustprozesse des Erweiterten Modells ergeben sich aus der Berücksichtigung der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration $c_{\text{Li}^+}(x,t)$ sowie des orts- und zeitabhängigen Ladezustand $\text{SOC}(x,t)$, welche nun während einer 3C-Entladung näher untersucht werden. Zu Beginn der 3C-Entladung zum Zeitpunkt $t = 0\text{ s}$ in befindet sich die Elektrolytkonzentration in ihrer Gleichgewichtskonzentration von $c_0 = 1\text{ mol/l}$, wie in Abbildung 6.6 a)

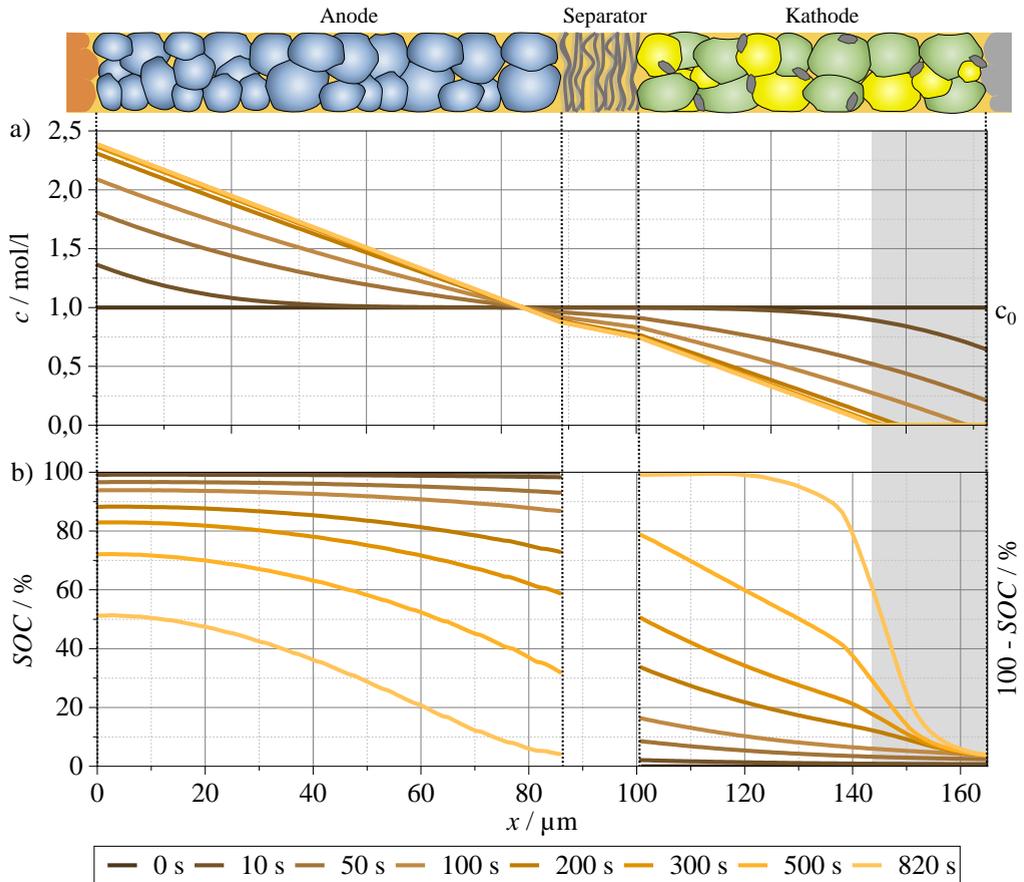


Abbildung 6.6: Orts- und zeitabhängiger Verlauf der Elektrolytkonzentration $c_{\text{Li}^+}(x, t)$ in a) sowie orts- und zeitabhängiger Verlauf des Ladezustands $\text{SOC}(x, t)$ in b) bei einer Entladerate von 3C modelliert mit dem Erweiterten Modell. Der Übergang zwischen den Elektroden und dem Separator ist als gestrichelte Linie dargestellt. Der grau hinterlegte Bereich markiert den Teil der Kathode, welcher aufgrund der Elektrolytverarmung nicht mehr nutzbar ist.

dargestellt. Mit fortschreitender Zeit erhöht sich die Elektrolytkonzentration auf der Anodenseite und verringert sich auf der Kathodenseite. Ab $t = 100 \text{ s}$ kommt es zur Verarmung der Elektrolytkonzentration nahe des Kathodenableiters, dieser verarmte Bereich breitet sich mit fortschreitender Zeit weiter in Richtung Separator aus, wobei nach $t = 500 \text{ s}$ ein stationärer Zustand erreicht wird. Der Entladevorgang bei einer 3C-Entladung ist nach $t = 820 \text{ s}$ abgeschlossen. Abbildung 6.6 b) zeigt den Ladezustand der Anode (links) und den Ladezustand der Kathode (rechts) für die 3C-Entladung in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Anode bzw. Kathode und in Abhängigkeit von der Zeit, wobei die evaluierten Zeitpunkte mit denen der Elektrolytkonzentration

aus Abbildung 6.6 a) übereinstimmen. Der Entladevorgang startet zum Zeitpunkt $t = 0\text{s}$ anodenseitig mit lithiierten Partikeln und kathodenseitig mit delithiierten Partikeln. Mit fortschreitender Zeit werden zunächst separatornahe Anodenpartikel entladen und separatornahe Kathodenpartikel geladen. Es bildet sich daher ein SOC-Gradient entlang den Schichtdicken der Anode und Kathode aus. Sobald es kathodenseitig zum Zeitpunkt $t = 100\text{s}$ zur Verarmung der Elektrolytkonzentration kommt, steigt der Ladezustand kathodenseitig in der Nähe des Ableiters langsamer an, verglichen zu den separatornahen Bereichen der Kathode. Aufgrund der ableiterseitigen Verarmung der Elektrolytkonzentration sinkt die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten in diesem Bereich ab, wodurch der ohmsche Widerstand sowie die Impedanz zur Ionendiffusion im ionischen Pfad ansteigen. Durch diese ansteigenden Impedanzbeiträge wird der Ladungstransport in den verarmten Bereichen der Elektrode stark gehemmt, wodurch sich der kathodenseitige ableiternahe Ladezustand nur noch geringfügig ändert. Der verarmte Bereich der Kathode trägt nur noch in geringem Umfang zur Zellfunktionalität bei und ist in Abbildung 6.6 ausgegraut dargestellt. Kathodenseitig verbleibt ein eingeschränkt nutzbarer Bereich von ca. $44\mu\text{m}$ (x -Koordinate von $100\mu\text{m}$ bis $144\mu\text{m}$ in Abbildung 6.6 b)), welcher weiterhin einen ausreichend hohen Ladungstransport im ionischen Pfad zulässt. Mit fortschreitender Zeit werden die separatornahen Anodenpartikel weiter entladen. Als Folge des nur eingeschränkt nutzbaren Bereichs der Kathode steigt der Ladezustand separatornaher Kathodenpartikel schneller an als zuvor, wobei zum Zeitpunkt $t = 820\text{s}$ der Bereich von $100\mu\text{m}$ bis etwa $120\mu\text{m}$ vollständig geladene Partikel aufweist. Es ist hierbei wichtig zu beachten, dass die Kathodenpartikel zwar geladen sind. Bezogen auf den Ladezustand der Vollzelle es sich aber um den $SOC = 0\%$ handelt. Dadurch steigen die kathodenseitigen ladezustandsabhängigen Impedanzbeiträge des Ladungstransferprozesses und der Festkörperdiffusion an, was im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert wird. Das nichtlineare Zellverhalten im Entladefall, hervorgerufen durch die kathodenseitige Elektrolytverarmung und die damit einhergehende Ausbildung eines SOC-Gradienten im verbleibenden nutzbaren Bereich der Kathode, wird auch durch rechenintensive physikalische FEM-Modelle bestätigt [Ful94, Du17, Kre20].

Die Abbildung 6.7 a) zeigt die simulierte Anodenimpedanz während der 3C-Entladung zu den Zeitpunkten $t = 0\text{s}$, $t = 300\text{s}$ und $t = 820\text{s}$. Im Nyquistplot sind zwei Halbkreise zu erkennen. Der hochfrequente Halbkreis bleibt während der Entladung nahezu unverändert, während der niederfrequente Halbkreis mit fortschreitender Zeit ansteigt. Eine detaillierte Betrachtung der individuellen Verlustprozesse ist über die zugehörigen DRT-Spektren in Abbildung 6.7 c) möglich. Es ist zu erkennen, dass die niederfrequenten Prozesse, welche die Festkörperdiffusion $P_{SS,Diff,A}$ und die Elektrolytdiffusion $P_{ion,Diff,A}$ im ionischen Pfad der Elektrode beschreiben, mit der Zeit zunehmen. Der Ladungstransferprozess $P_{CT,A}$ zeigt dagegen nur eine minimale Zunahme mit der Zeit. Der SEI-Prozess hingegen ändert sich nicht mit der Zeit. Die physikalische Begründung für dieses Verhalten liegt zum einen in der SOC-Abhängigkeit der Verlustprozesse für die Festkörperdiffusion $P_{SS,Diff,A}$ und den Ladungstransferprozess $P_{CT,A}$, wobei die Impedanzbeiträge der

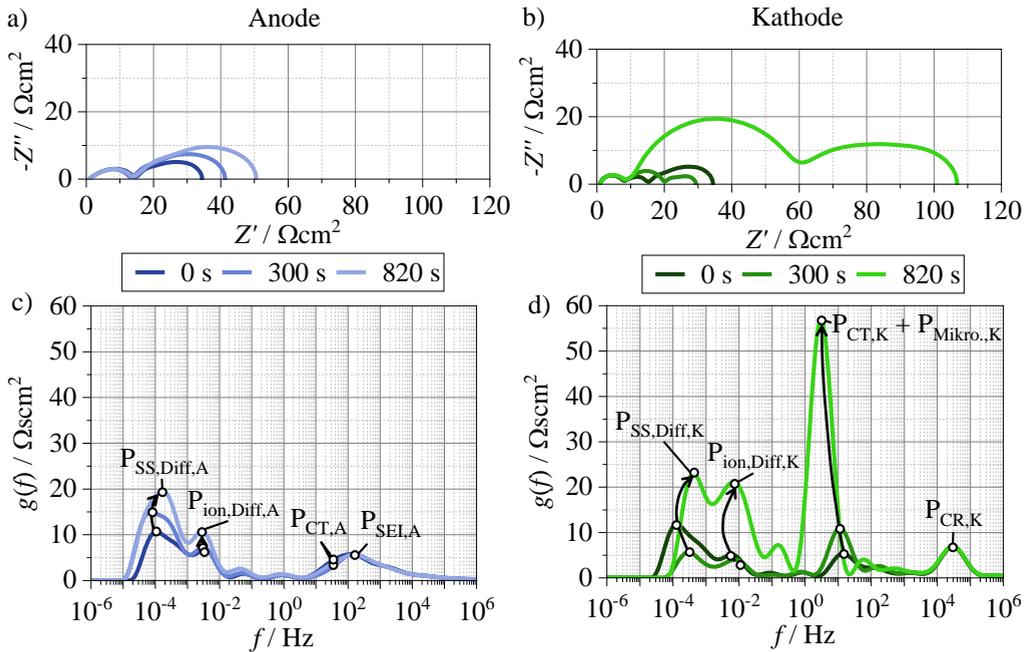


Abbildung 6.7: Anoden- und Kathodenimpedanzen in Abhängigkeit von der Entladezeit während einer 3C-Entladung in a) und b) mit zugehörigen DRT-Spektren in c) und d) modelliert mit dem Erweiterten Modell. Die zugehörige orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration $c_{Li^+}(x,t)$ sowie der orts- und zeitabhängige Ladezustand $SOC(x,t)$ sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

SOC-abhängigen Verlustprozesse mit abnehmendem Ladezustand zunehmen. Andererseits sinkt gemäß Abbildung 5.11 die ionische Diffusionskonstante $D_{ion,Diff}$ mit steigender anodenseitiger Elektrolytkonzentration, wodurch nach Gleichung 4.26 der Impedanzbeitrag zur Ionendiffusion steigt. Der SEI-Prozess zeigt weder eine Abhängigkeit vom SOC noch von der Elektrolytkonzentration c_{Li^+} und ändert sich daher während des Entladevorgangs nicht.

Abbildung 6.7 b) zeigt die Kathodenimpedanzen während der 3C-Entladung zu den Zeitpunkten $t = 0s$, $t = 300s$ und $t = 820s$. Im Nyquistplot sind drei Halbkreise zu erkennen, wobei der mittlere Halbkreis während der Entladung mit der Zeit ansteigt. Die zugehörigen DRT-Spektren in Abbildung 6.7 d) zeigen, dass die niederfrequenten Peaks der Festkörperdiffusion $P_{SS,Diff,K}$ und der Elektrolytdiffusion $P_{ion,Diff,K}$ im ionischen Pfad der Elektrode ebenfalls mit der Zeit zunehmen. Der Peak der Festkörperdiffusion zum Zeitpunkt $t = 0s$ ist größer als zum Zeitpunkt $t = 300s$, was nach Abbildung 5.13 a) auf die geringere Festkörperdiffusionskonstante $D_{SS,Diff,K}$ für höhere Ladezustände (geringere Lithierungsgrade) zurückzuführen ist. Allerdings baut sich der Widerstandsanteil der Festkörperdiffusion aufgrund der geringen Peakfrequenz und der damit verbundenen großen Zeitkonstante entsprechend langsam auf, so dass der Anteil der Festkörperdiffusion mit der Zeit immer weiter ansteigt. Der Peak zwischen 1 Hz und 10 Hz ist

sowohl auf den kathodenseitigen Ladungstransferwiderstand $P_{CT,K}$ als auch auf den Widerstand des ionischen Pfads $P_{Mikro.,K}$ zurückzuführen und zeigt einen deutlichen zeitlichen Anstieg. Im Gegensatz dazu ändert sich der hochfrequente Peak $P_{CR,K}$, welcher den Kontaktwiderstand beschreibt, während des Entladevorgangs nicht. Auch hier gibt das Modell Aufschluss über die physikalischen Veränderungen der einzelnen Verlustprozesse während der Entladung. Der Anstieg des Peaks für die Festkörperdiffusion $P_{SS,Diff,K}$ lässt sich durch den absinkenden Ladezustand und die damit verbundene Zunahme des zugehörigen Impedanzausdrucks während des Entladevorgangs erklären. Mit abnehmender Elektrolytkonzentration nimmt der Impedanzbeitrag zur Elektrolytdiffusion gemäß Gleichung 4.26 zu, was den Anstieg des Prozesses $P_{ion,Diff,K}$ erklärt. Die Zunahme des Peaks zwischen 1 Hz und 10 Hz ist zum einen auf die Zunahme des Impedanzbeitrags zum Ladungstransferprozess $P_{CT,K}$ aufgrund des abnehmenden Ladezustandes und der sinkenden Elektrolytkonzentration zurückzuführen (vgl. Abbildung 5.8). Außerdem wird dieser Peak deutlich vom Widerstand im ionischen Pfad der Kathode überlagert, welcher aufgrund der Verarmung der Leitsalzkonzentration gemäß Gleichung 4.25 ebenfalls ansteigt. Da der Kontaktwiderstandsprozess $P_{CR,K}$ weder vom Ladezustand noch von der Elektrolytkonzentration abhängt, ändert er sich während des Entladevorgangs nicht.

Zusammenfassend konnte die Vermutung der von der Kathode dominierten Verlustprozesse nach Unterkapitel 6.2.1 als Ursache für das nichtlineare Zellverhalten auf Vollzellebene belegt werden. Durch die kathodenseitige Elektrolytverarmung sinkt die Elektrolytkonzentration in ableiternahen Bereichen der Kathode deutlich ab, wodurch die Impedanzbeiträge zum Ladungstransferprozess, zur Elektrolytdiffusion und zum Widerstand im ionischen Pfad ansteigen. Durch den Anstieg der von der Elektrolytverarmung betroffenen Impedanzbeiträge ist ein Ladungstransport in den verarmten Bereichen der Elektrode nur noch sehr eingeschränkt möglich, was wiederum zu einer reduzierten nutzbaren Schichtdicke der Kathode führt. In diesem verkürzten nutzbaren Bereich der Kathode bildet sich ein *SOC*-Gradient entlang der Kathodenschichtdicke aus, wodurch separatornahe Bereiche der Kathode stärker lithiiert werden als ableiternahere Bereiche. Dies wiederum erhöht die *SOC*-abhängigen Impedanzbeiträge zur Festkörperdiffusion und zum Ladungstransferprozess. Insgesamt führen die erhöhten Impedanzbeiträge aufgrund der Elektrolytverarmung und der ausgeprägten *SOC*-Gradienten zu erhöhten Kathodenüberspannungen, wie in Abbildung 6.5 b) dargestellt, welche wiederum zu einem vorzeitigen Erreichen der Entladeschlussspannung führen.

6.3 Energie- und Leistungsdichte

Sowohl das Homogenisierte als auch das Erweiterte Modell erlauben die Berechnung der Energie- und Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Stromrate. Diese Prädiktion soll im Folgenden mit Messdaten verglichen werden.

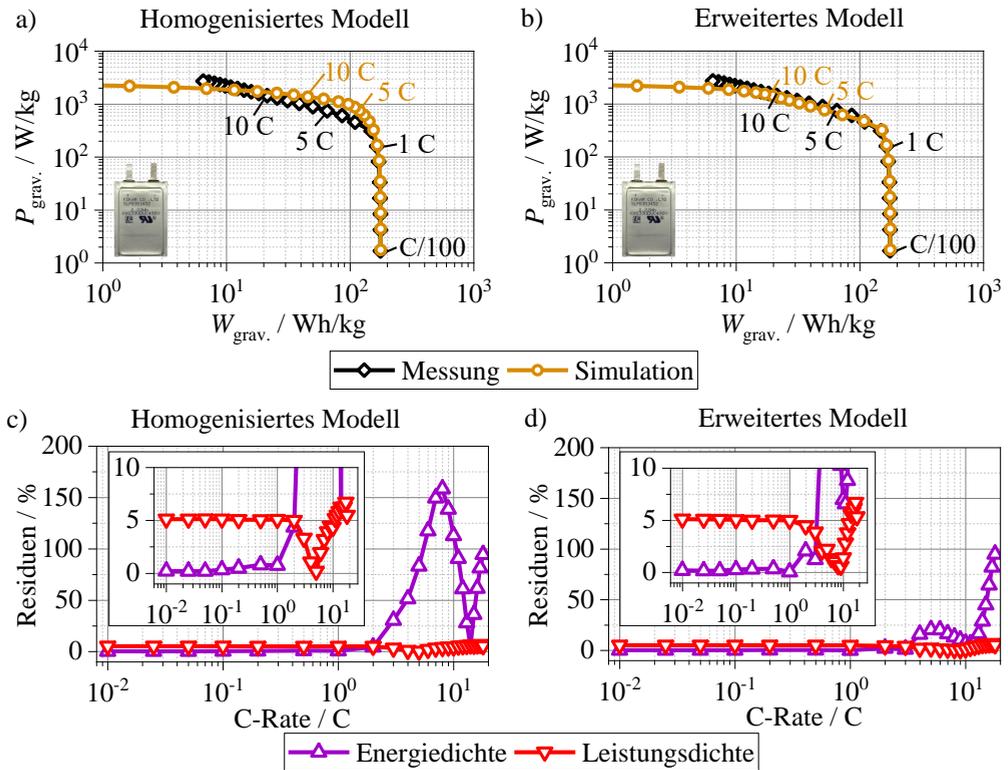


Abbildung 6.8: Gemessene gravimetrische Energie- und Leistungsdichte sowie modellierte Energie- und Leistungsdichte nach dem Homogenisierten und Erweiterten Modell in a) und b). Die zugehörigen Residuen zwischen den gemessenen und simulierten Energie- und Leistungsdichten sind in c) und d) dargestellt.

Homogenisiertes Modell

Abbildung 6.8 a) zeigt die gemessenen gravimetrischen Energie- und Leistungsdichten der Kokam HE Pouchzelle für die Stromraten von C/100 bis 20C als schwarze Punkte sowie die simulierten gravimetrischen Energie- und Leistungsdichten nach dem Homogenisierten Modell als ockerfarbene Punkte. Es zeigt sich, dass die simulierten Energie- und Leistungsdichten $W_{\text{grav.,simuliert}}$ bzw. $P_{\text{grav.,simuliert}}$ bis zu einer Stromrate von 2C eine hohe Übereinstimmung mit den gemessenen Energie- und Leistungsdichten $W_{\text{grav.,gemessen}}$ bzw. $P_{\text{grav.,gemessen}}$ aufweisen, was auch durch die geringen Residuen (Res) nach den Gleichungen 6.1 und 6.2 in Abbildung 6.8 c) bestätigt wird.

$$\text{Res}_{\text{Energiedichte}} = \left(\frac{|W_{\text{grav.,simuliert}} - W_{\text{grav.,gemessen}}|}{W_{\text{grav.,gemessen}}} \right) \cdot 100\% \quad (6.1)$$

$$\text{Res}_{\text{Leistungsdichte}} = \left(\frac{|P_{\text{grav.,simuliert}} - P_{\text{grav.,gemessen}}|}{P_{\text{grav.,gemessen}}} \right) \cdot 100\% \quad (6.2)$$

Für Stromraten größer als 2C kommt es im Homogenisierten Modell jedoch zu Abweichungen von bis zu 158 % zwischen den simulierten und gemessenen Energiedichten, was auf die Vernachlässigung nichtlinearer Verlustprozesse zurückzuführen ist. Die Leistungsdichte hingegen kann bis zu einer Stromrate von 20C mit einer maximalen Abweichung von 7 % vorhergesagt werden. Somit ist das Homogenisierte Modell für die Vorhersage der Energiedichte für größere Stromraten ungeeignet, kann aber für die Vorhersage der Leistungsdichte verwendet werden. Dies erscheint zunächst verwunderlich. Die gravimetrische Energiedichte einer Zelle berechnet sich aus der Integration der Zellspannung über die Entladekapazität dividiert durch die Zellmasse nach Gleichung 2.13. Ungenauigkeiten im Verlauf der Zellspannung über der Entladekapazität führen daher zu einer fehlerhaften Berechnung der gravimetrischen Energiedichte. Die gravimetrische Leistungsdichte einer Zelle berechnet sich nach Gleichung 2.14 aus der gravimetrischen Energiedichte dividiert durch die Entladezeit. Vereinfacht ausgedrückt ist dies die Multiplikation der mittleren Zellspannung mit dem Entladestrom dividiert durch die Zellmasse. Die detaillierte Nachbildung des Verlaufs der Entladekennlinie, welche von der Zellimpedanz beeinflusst wird (vgl. Abbildung 2.5 b)), spielt daher für die Berechnung der gravimetrischen Leistungsdichte eine untergeordnete Rolle. Mit anderen Worten: Fehler in der Berechnung der Zellimpedanz beeinflussen die berechnete Leistungsdichte weniger stark als die berechnete Energiedichte. Grundsätzlich führt jedoch eine falsch berechnete Zellimpedanz zu einer falschen Leistungsdichte. Die korrekte Berechnung der Zellimpedanz ist daher besonders wichtig für die Auslegung von Hochleistungszellen.

Erweitertes Modell

Abbildung 6.8 b) zeigt die modellierten gravimetrischen Energie- und Leistungsdichten nach dem Erweiterten Modell als ockerfarbige Punkte, während die gemessenen Energie- und Leistungsdichten wiederum als schwarze Punkte dargestellt sind. Es zeigt sich eine bessere Übereinstimmung zwischen gemessener und simulierter Energiedichte im Vergleich zum Homogenisierten Modell bis zu einer Stromrate von 10C mit einer maximalen Abweichung von 20 %. Für noch höhere Stromraten steigen die Residuen jedoch bis zu einem Wert von 95 % an. Die Leistungsdichte hingegen kann für den betrachteten Strombereich mit einer maximalen Abweichung von 6 % vorhergesagt werden. Der Grund für die deutlich bessere Vorhersage der Energiedichte mit dem Erweiterten Modell liegt in den im Modell berücksichtigten nichtlinearen Verlustprozessen, welche im vorangegangenen Unterkapitel 6.2.2 ausführlich diskutiert wurden. Die dennoch auftretenden Abweichungen zwischen vorhergesagter und gemessener Energie- und Leistungsdichte sind auf thermische Effekte in der Kokam HE Pouchzelle zurückzuführen. Insbesondere

bei höheren Stromraten spielt die Erwärmung der Pouchzelle eine nicht zu vernachlässigende Rolle (vgl. Abbildung 3.19), welche dazu führt, dass die Zellimpedanz und damit die Überspannungsverluste sinken und somit mehr Kapazität aus der Zelle entnommen werden kann, wodurch die Energie- und Leistungsdichte steigen.

An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass die Kokam Pouchzelle laut Tabelle 3.1 des Herstellers mit einer maximalen Entladestromstärke von 2C entladen werden darf. Die Charakterisierung der Kokam Pouchzelle mit einer Stromrate von bis zu 20C liegt damit deutlich außerhalb der Herstellerspezifikation. Die hohen Entladestromraten wurden jedoch bewusst gewählt, um die Leistungsfähigkeit des Homogenisierten und Erweiterten Modells zu überprüfen. Vor und nach dem Messprotokoll zur Bestimmung der Energie- und Leistungsdichte wurde jeweils eine 1C-Entladekennlinie aufgenommen, wobei ein geringer Kapazitätsverlust von 1,5% festgestellt werden konnte. Eine Degradation der Zellen während der Messreihe kann somit ausgeschlossen werden.

6.4 Fazit

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass sowohl das Homogenisierte als auch das Erweiterte Modell in der Lage sind, die Kathoden-, Anoden- und Vollzellimpedanz der Kokam HE Pouchzelle erfolgreich nachzubilden (vgl. Abbildung 6.1). Damit konnte die korrekte Zuordnung und Quantifizierung der modellierten elektrochemischen Verlustprozesse nachgewiesen werden. Im Zeitbereich zeigen sowohl das Homogenisierte als auch das Erweiterte Modell eine hohe Übereinstimmung zwischen den gemessenen und modellierten Kathoden- und Anodenpotentialen sowie der Vollzellspannung für Stromraten von 0,5C und 1C, was durch die geringen Residuen von deutlich unter 50mV über einen weiten SOC-Bereich bestätigt wird. Für höhere Stromraten von 2C und 3C zeigt sich jedoch für das Homogenisierte Modell eine deutliche Abweichung zwischen modellierter und gemessener Vollzellspannung, welche zu einer Überschätzung der 3C-Entladekapazität von 22% führt. Diese Abweichungen sind auf nichtlineare Verlustprozesse bei hohen Stromraten aufgrund eines inhomogenen Ladezustand der Elektroden sowie der Elektrolytverarmung zurückzuführen, welche im Homogenisierten Modell nicht berücksichtigt werden. Motiviert durch diese Modellungenauigkeiten wurde das Erweiterte Modell entwickelt, welches im Rahmen physikalisch motivierter Ersatzschaltbildmodelle erstmals nichtlineare Verlustprozesse basierend auf dem orts- und zeitabhängigen Ladezustand sowie der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration berücksichtigt. Dies ermöglicht im Vergleich zum Homogenisierten Modell einen detaillierteren Einblick in die zellinternen Verlustprozesse, ähnlich wie dies mit streng physikalischen Modellen möglich ist [Ful94, Du17, Kre20]. Durch diese Erweiterungen ist das Erweiterte Modell in der Lage, das Kathoden- und Anodenpotential sowie

Tabelle 6.1: Überblick der Rechenzeiten zum Homogenisierten und Erweiterten Modell auf einem herkömmlichen Rechner¹.

	Simulierte Entladekennlinien	
	1	26
Rechenzeit Homogenisiertes Modell	12 s	40 s
Rechenzeit Erweitertes Modell	75 s	5 min

die Vollzellspannung mit deutlich höherer Genauigkeit vorherzusagen, wobei die mittleren Residuen der Vollzellentladekennlinie für eine 3C-Entladung im Vergleich zum Homogenisierten Modell um 22 % reduziert werden konnten. Da die vorhergesagte Energie- und Leistungsdichte von der Genauigkeit der modellierten Entladekennlinien abhängt, ist es mit dem Erweiterten Modell darüber hinaus möglich, die Energie- bzw. Leistungsdichte bis zu einer Stromrate von 10C mit einem maximalen Fehler von 20 % bzw. 6 % wesentlich präziser vorherzusagen als das Homogenisierte Modell mit einem maximalen Fehler von 158 % bzw. 7 %.

Die Rechenzeiten des Homogenisierten und des Erweiterten Modells auf einem herkömmlichen Rechner¹ sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Eine Entladekennlinie kann mit dem Homogenisierten Modell und dem Erweiterten Modell innerhalb von 12 s bzw. 75 s berechnet werden. Für die Berechnung von 26 Entladekennlinien, welche z.B. für die Erstellung des Ragone-Diagramms aus Abbildung 6.8 a) erforderlich sind, werden für das Homogenisierte und das Erweiterte Modell 40 s bzw. 5 min benötigt. Die Rechenzeit steigt nicht linear mit der Anzahl der simulierten Entladekennlinien an, da die Modelle in der Lage sind, mehrere Entladekennlinien parallel zu berechnen, wodurch wertvolle Simulationszeit eingespart wird.

Aufgrund der geringen Rechenzeit, der verhältnismäßig einfachen Modellparametrierung und der hohen Modellgenauigkeit können beide Modelle für umfangreiche Parameterstudien eingesetzt werden. Während das Homogenisierte Modell aufgrund der Vernachlässigung nichtlinearer Verlustprozesse auf Stromraten bis 1C begrenzt ist, erweitert sich der Gültigkeitsbereich des Erweiterten Modells auf Stromraten bis 3C. Verbleibende Abweichungen zwischen den simulierten und den gemessenen Kennlinien sind auf thermische Effekte sowie Inhomogenitäten in der Mikrostruktur der Elektroden zurückzuführen, welche jedoch vom Erweiterten Modell nicht berücksichtigt werden. Im Kapitel 7 wird das Erweiterte Modell verwendet, um modellbasierte Sensitivitätsstudien durchzuführen und Verbesserungen im Zelldesign aufzuzeigen.

¹ AMD Ryzen 9 7950X 16-Core Prozessor @ 4,5 GHz und 128 GB DDR5 RAM

7 Modellanwendung

In diesem Kapitel sollen modellbasierte Prädiktionen aus dem Erweiterten Modell abgeleitet und Verbesserungspotentiale für die Zellentwicklung aufgezeigt werden. Zunächst wird der Einfluss einzelner Zellparameter auf die Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen und Erkenntnissen wird abschließend eine Routine zur Entwicklung anwendungsspezifischer Zelldesigns vorgestellt, welche dezidierte Aussagen über die zugehörigen mikrostrukturellen Zellparameter liefert.

7.1 Einfluss grundlegender Zellparameter auf das Entladeverhalten

Ausgehend von der Kokam HE Pouchzelle, deren Zellparameter in Tabelle 5.6 aufgeführt sind, soll im Folgenden der Einfluss der Elektrodenschichtdicken, der Aktivmaterialanteile, des kathodenseitigen Leitrußanteils sowie der anfänglichen Leitsalzkonzentration auf die Entladekennlinien bzw. die Energie- und Leistungsdichten der Kokam Zelle untersucht werden. Während der Variation werden die übrigen Zellparameter konstant gehalten. Da sich einige Zelleigenschaften gegenseitig beeinflussen, werden im Folgenden auch die entsprechenden Korrelationen untereinander diskutiert. Bei der Variation des Zelldesigns ändern sich auch die Zellmasse und das Zellvolumen, was ebenfalls berücksichtigt wird.

7.1.1 Variation der Elektrodenschichtdicke

Die in einer Zelle speicherbare Kapazität korreliert direkt mit den Elektrodenschichtdicken. Bei einer Variation muss die Dicke der Kathode und Anode in gleichem Maße variiert werden, um das Zellbalancing konstant zu halten und damit die jeweiligen Leerlaufpotentiale nicht zu verschieben (vgl. Abbildung 5.5). Abbildung 7.1 zeigt drei ausgewählte Zelldesigns I-III mit variierenden Elektrodenschichtdicken von $L_K = 20\mu\text{m}$ bzw. $L_A = 26\mu\text{m}$, $L_K = 50\mu\text{m}$ bzw. $L_A = 66\mu\text{m}$ und $L_K = 120\mu\text{m}$ bzw. $L_A = 158\mu\text{m}$ sowie die Kokam HE Zelle mit $L_K = 65\mu\text{m}$ bzw. $L_A = 86\mu\text{m}$ mit den entsprechenden Zellkapazitäten Q_{Zelle} von 172 mA h, 431 mA h, 1035 mA h sowie 560 mA h.

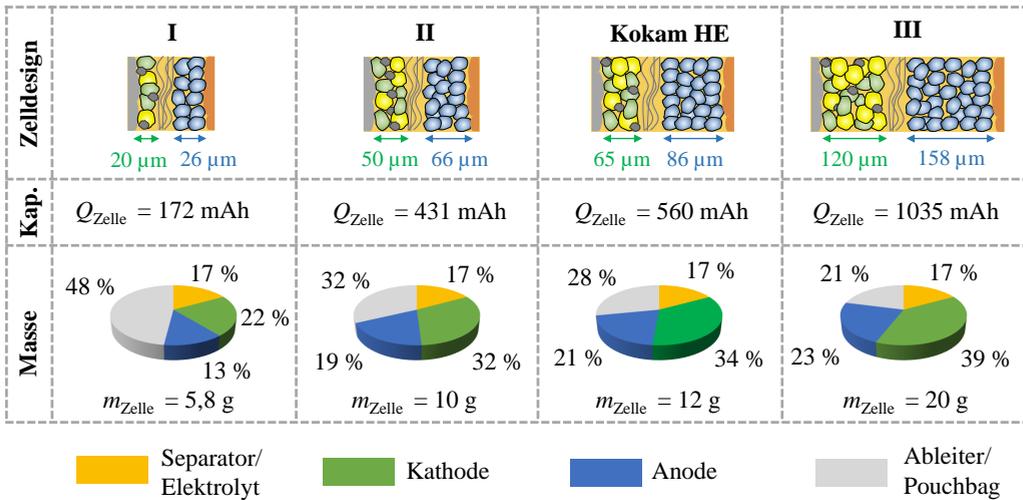


Abbildung 7.1: Theoretische Zellkapazität Q_{Zelle} und Zusammensetzung der Gesamtzellmasse m_{Zelle} aus den Komponenten Separator/Elektrolyt, Kathode, Anode und Ableiter/Pouchbag für drei Zelldesigns mit den Elektrodenschichtdicken I: $L_K = 20 \mu\text{m}/L_A = 26 \mu\text{m}$, II: $L_K = 50 \mu\text{m}/L_A = 66 \mu\text{m}$ und III: $L_K = 120 \mu\text{m}/L_A = 158 \mu\text{m}$. Darüber hinaus ist das Zelldesign der Kokam HE Pouchzelle dargestellt.

Mit zunehmender Elektrodenschichtdicke steigt der prozentuale Anteil des Aktivmaterials an der Gesamtzellmasse, was auch in Abbildung 7.1 dargestellt ist. Während der Aktivmaterialanteil von Kathode und Anode bei Zelldesign I nur 35 % beträgt, steigt dieser über 51 % (Zelldesign II) bis auf 62 % (Zelldesign III) an. Die Kokam HE Zelle weist einen Aktivmaterialanteil von 55 % auf.

Im Folgenden soll geklärt werden, wie sich eine Erhöhung der Elektrodenschichtdicke auf die Energie- und Leistungsdichte der Pouchzelle auswirkt. Dazu werden die Zelldesigns I bis III anhand von Entladekennlinien bei $I = 1,68 \text{ A}$ untersucht, was einer 3C-Entladung der Kokam Pouchzelle entspricht. Nach Herstellerangaben ist die Kokam Zelle gemäß Tabelle 3.1 nur für eine maximale Entladestromrate von 2C ausgelegt. Simulative Untersuchungen im Unterkapitel 6.2.2 haben jedoch gezeigt, dass nichtlineare Verlustprozesse, hervorgerufen durch die Elektrolytverarmung und den daraus resultierenden deutlich ausgeprägten SOC-Gradienten, erst für Stromraten größer als 2C relevant werden (vgl. Abbildung 6.6). Der Strom von 1,68 A wurde daher bewusst gewählt, um das nichtlineare Zellverhalten zu untersuchen. Abbildung 7.2 a) zeigt die Entladekennlinien der Zelldesigns I bis III sowie der Kokam HE Zelle, wobei die entnehmbare Kapazität von I: 125 mAh über II: 358 mAh bis III: 380 mAh ansteigt. Setzt man diese Entladekapazitäten in Relation zur theoretischen Zellkapazität aus Abbildung 7.1, so zeigt sich, dass dem Zelldesign I 73 %, dem Zelldesign II 83 %, dem Zelldesign III aber nur 37 % der theoretischen Zellkapazität entnommen werden können. Für die Kokam HE Zelle können 382 mAh entnommen werden, was 68 % der theoretischen Zellkapazität entspricht. Nach Abbildung 7.2 b)

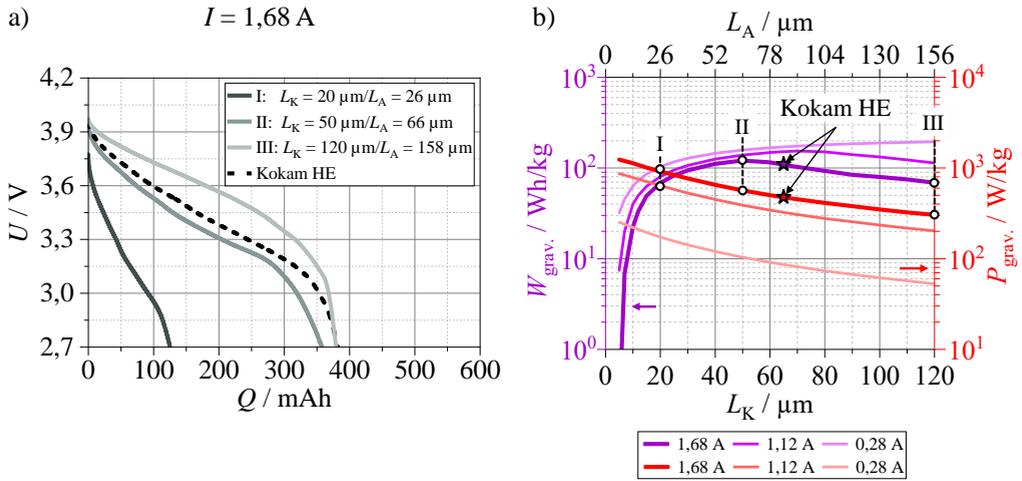


Abbildung 7.2: Entladekennlinien bei einem Entladestrom von 1,68 A für drei Zelldesigns mit den Elektrodenschichtdicken I: $L_K = 20 \mu\text{m}/L_A = 26 \mu\text{m}$, II: $L_K = 50 \mu\text{m}/L_A = 66 \mu\text{m}$ und III: $L_K = 120 \mu\text{m}/L_A = 158 \mu\text{m}$ sowie für die Kokam HE Pouchzelle in a). Gravimetrische Energie- und Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Kathodenschichtdicke L_K bzw. der Anodenschichtdicke L_A für die Entladeströme von 1,68 A, 1,12 A und 0,28 A in b).

steigt die Energiedichte mit zunehmender Elektrodenschichtdicke zunächst für $L_K < 50 \mu\text{m}$ an, nimmt dann aber kontinuierlich ab. Die Leistungsdichte nimmt dagegen mit abnehmender Kathodenschichtdicke kontinuierlich zu.

Mit zunehmender Elektrodenschichtdicke verändern sich zunächst zwei konkurrierende Verlustprozesse: i) Zum einen nimmt die Länge der elektronischen und ionischen Pfade in den Elektroden zu, was zu erhöhten Widerstandsbeiträgen in den Leitungspfaden führt. ii) Zum anderen vergrößert sich die aktive Elektrodenoberfläche, was wiederum die flächenskalierenden Verlustprozesse der Festkörperdiffusion, des Ladungstransferprozesses sowie des anodenseitigen SEI-Prozesses verringert. Die abnehmenden Verlustbeiträge ii) dominieren zunächst die Gesamtverluste, was zusammen mit einer steigenden Zellkapazität zu einer Erhöhung der Energiedichte mit steigender Elektrodenschichtdicke führt. Für $L_K > 50 \mu\text{m}$ kommt es zudem, wie in Abbildung 7.3 b) dargestellt, zu einer kathodenseitigen Verarmung der Elektrolytkonzentration, wodurch ableiternahe Bereiche der Kathode nicht mehr an den Zellreaktionen teilnehmen können, wie im Unterkapitel 6.2.2 beschrieben. Dies hat zur Folge, dass die nutzbare Kathodenschichtdicke abnimmt und die Energiedichte sinkt. Der Anstieg der Leistungsdichte mit abnehmender Elektrodenschichtdicke ist im Wesentlichen auf die geringere Zellmasse bei abnehmender Elektrodenschichtdicke zurückzuführen.

In Abbildung 7.2 b) sind auch die Energie- und Leistungsdichten für die Ströme von 1,12 A und 0,28 A dargestellt, was nach Tabelle 3.1 einer 2C bzw. 0,5C-Entladung der Kokam Pouchzelle

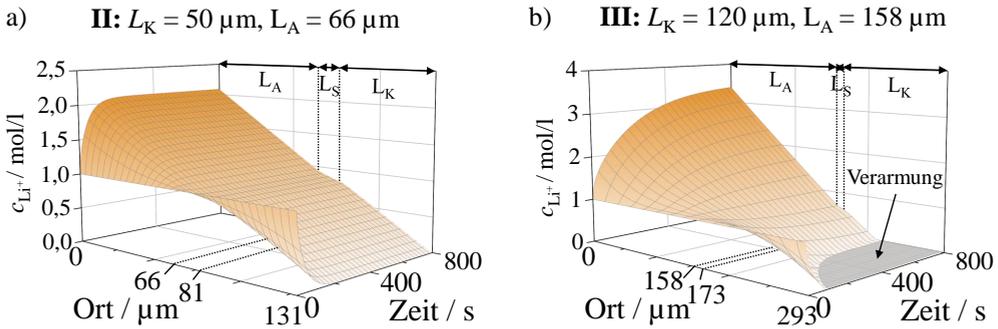


Abbildung 7.3: Orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration bei einem Entladestrom von 1,68 A für die Zelldesigns II und III mit den Elektrodenschichtdicken II: $L_K = 50 \mu\text{m}/L_A = 66 \mu\text{m}$ und III: $L_K = 120 \mu\text{m}/L_A = 158 \mu\text{m}$ in a) und b). Für das Zelldesign III kommt es kathodenseitig zur Verarmung der Elektrolytkonzentration nahe des Ableiters.

entspricht. Der Verlauf der Energie- und Leistungsdichten ist ähnlich dem für $I = 1,68 \text{ A}$. Mit abnehmender Strombelastung nimmt die Energiedichte zu, wobei sich das Maximum in Abhängigkeit vom Strom auf $L_K = 70 \mu\text{m}$ (1,12 A) bzw. $L_K = 120 \mu\text{m}$ (0,28 A) verschiebt. Grund dafür ist die später (1,12 A) bzw. nicht mehr (0,28 A) auftretende Elektrolytverarmung. Die Leistungsdichte der Zelle nimmt mit sinkendem Strom ab. Prinzipiell kann für die Untersuchungen auch eine konstante Stromrate verwendet werden, wobei sich die Zellkapazität und damit der absolute Strom in Abhängigkeit von der Elektrodenschichtdicke ändern. Wie Abbildung 7.2 b) zeigt, führen unterschiedliche Ströme zu vergleichbaren Verläufen der Energie- und Leistungsdichte. In den folgenden Sensitivitätsanalysen wird das Zellverhalten daher ausschließlich für $I = 1,68 \text{ A}$ diskutiert.

Da die erreichbaren Energiedichten für $L_K > 50 \mu\text{m}$ und $I = 1,68 \text{ A}$ maßgeblich von der kathodenseitigen Verarmung der Elektrolytkonzentration dominiert werden, soll im Folgenden die Auslenkung der Elektrolytkonzentration für die Zelldesigns II und III in Abbildung 7.3 genauer untersucht werden. Für das Zelldesign II ist noch keine Verarmung der Elektrolytkonzentration zu erkennen. Zelldesign III zeigt jedoch eine deutlich ausgeprägte Verarmungszone in der Nähe des kathodenseitigen Ableiters (grau hinterlegte Fläche). Weiterhin ist je nach Zelldesign ein unterschiedliches zeitliches Aufklingverhalten sowie eine unterschiedliche maximale/minimale Elektrolytkonzentration zu erkennen. Die zugrundeliegende Zeitkonstante $\tau_{\text{ion,Diff}}$ für das Aufklingen kann nach Gleichung 7.1 aus der Diffusionslänge $L_{\text{Zelle}}/2$, welche in diesem Fall der halben Zelldicke entspricht, und der mittleren effektiven ionischen Diffusionskonstante $\bar{D}_{\text{ion,Diff,eff}}$ der porösen Medien Anode, Separator und Kathode abgeschätzt werden [Doy96, Mac87, Sch17b].

$$\tau_{\text{ion,Diff}} \approx \frac{(L_{\text{Zelle}}/2)^2}{\bar{D}_{\text{ion,Diff,eff}}} \quad (7.1)$$

$\bar{D}_{\text{ion,Diff,eff}}$ kann unter Berücksichtigung der mittleren Porosität $\bar{\epsilon}_{\text{Pore}}$ und der mittleren Tortuosität $\bar{\tau}_{\text{Pore}}$ des porösen Mediums und der intrinsischen ionischen Diffusionskonstante D_{ion} nach Gleichung 7.2 abgeschätzt werden. Auch Heubner et al. [Heu20b, Heu20a] nutzten diesen Zusammenhang zur Bestimmung einer diffusionslimitierenden C-Rate (engl. diffusion limited C-rate). Damit war es ihnen möglich, mit Hilfe einer einfachen analytischen Gleichung die maximal mögliche Stromrate zu bestimmen, bevor die Diffusion ionischer Spezies die erreichbare Energiedichte einer Lithium-Ionen-Batterie limitiert.

$$\bar{D}_{\text{ion,Diff,eff}} \approx \frac{\bar{\epsilon}_{\text{Pore}}}{\bar{\tau}_{\text{Pore}}} \cdot D_{\text{ion}} \quad (7.2)$$

Für größere Zelldicken L_{Zelle} ergibt sich nach Gleichung 7.1 bei gleicher mittlerer effektiver Diffusionskonstante $\bar{D}_{\text{ion,Diff,eff}}$ eine größere Zeitkonstante $\tau_{\text{ion,Diff}}$. Dies erklärt die längere Zeit bis zum vollständigen Aufklingen der Elektrolytkonzentration des Zelldesigns III im Vergleich zu Zelldesign II. Die maximale Auslenkung der Elektrolytkonzentration ist nach [Sch17a] proportional zur Impedanz der Elektrolytdiffusion $Z_{\text{ion,Diff}}$. Nach Gleichung 4.26 steigt $Z_{\text{ion,Diff}}$ mit zunehmender Diffusionslänge, wodurch auch die maximale Auslenkung der Elektrolytkonzentration mit steigender Elektrodenschichtdicke ansteigt.

Aus der Schichtdickenvariation ergeben sich drei wichtige Erkenntnisse: i) Die erreichbare Energiedichte kann mit zunehmender Elektrodenschichtdicke für $I = 1,68 \text{ A}$ nur begrenzt ($L_{\text{K}} < 50 \mu\text{m}$) gesteigert werden. ii) Für $I = 1,12 \text{ A}$ prädiziert das Modell die maximale Energiedichte für $L_{\text{K}} = 70 \mu\text{m}$ und weicht damit nur um 7% von der gemessenen Kathodenschichtdicke von $65 \mu\text{m}$ ab (vgl. Tabelle 5.1). iii) Die Wahl der Elektrodenschichtdicke führt zu einem Zielkonflikt bei der Auslegung des Zelldesigns für Hochenergie- bzw. Hochleistungsanwendungen.

7.1.2 Variation der Aktivmaterialanteile

Auch der Aktivmaterialanteil der Elektroden korreliert direkt mit der Zellkapazität. In diesem Abschnitt soll der Einfluss des Anoden- und Kathodenaktivmaterialanteils auf die Leistungsfähigkeit der Kokam Pouchzelle untersucht werden, wobei das Verhältnis von Anoden- zu Kathodenaktivmaterial nicht verändert werden darf, um erneut ein konstantes Zellbalancing zu erreichen.

Bei der Variation des Aktivmaterialanteils sind nachfolgende mikrostrukturelle Zusammenhänge zu beachten:

$$\epsilon_{\text{AM,K}} + \epsilon_{\text{LR,K}} + \epsilon_{\text{Pore,K}} = 1 \quad (7.3)$$

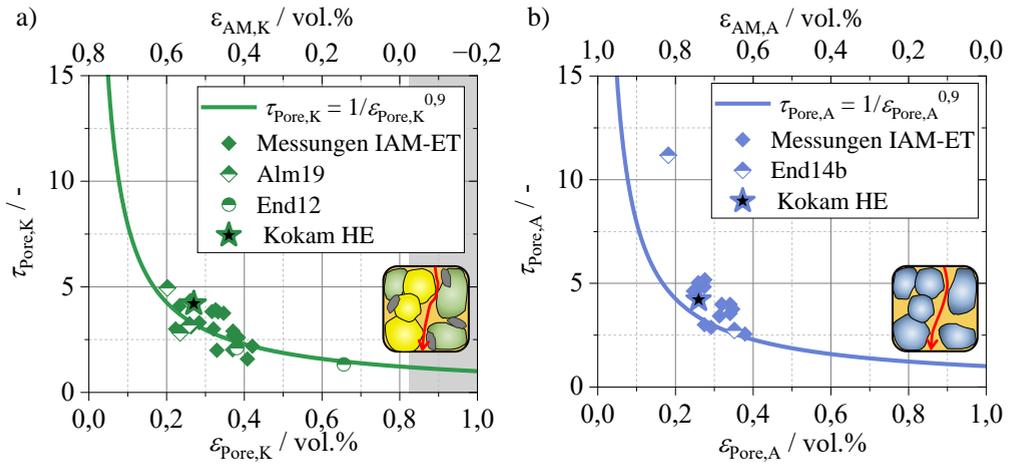


Abbildung 7.4: Tortuosität des Porenraums τ_{Pore} in Abhängigkeit von der Porosität $\varepsilon_{\text{Pore}}$ der Kathode und der Anode in a) und b), berechnet nach Bruggeman et al. [Bru37] mit dem Bruggeman-Koeffizient $\alpha_B = 0,9$. Zusätzlich sind experimentell bestimmte Tortuositäten in Abhängigkeit von der Elektrodenporosität dargestellt, welche durch Mikrostrukturrekonstruktionen am IAM-ET nach der Dissertation Ender [End14a] ermittelt wurden sowie den Publikationen [Alm19, End12, End14b] bzw. für die Kokam HE Pouchzelle der Tabelle 5.1 entnommen sind.

$$\varepsilon_{\text{AM},\text{A}} + \varepsilon_{\text{Pore},\text{A}} = 1 \quad (7.4)$$

Dabei ist $\varepsilon_{\text{AM},\text{K}}$ bzw. $\varepsilon_{\text{AM},\text{A}}$ der Aktivmaterialanteil der Kathode bzw. Anode, $\varepsilon_{\text{Pore},\text{K}}$ bzw. $\varepsilon_{\text{Pore},\text{A}}$ die Porosität der Kathode bzw. Anode und $\varepsilon_{\text{LR},\text{K}}$ der Leitrußanteil der Kathode. Eine Änderung des Aktivmaterialanteils führt zwangsläufig zu einer Änderung der Porosität der jeweiligen Elektrode, wobei der Leitrußanteil der Kathode $\varepsilon_{\text{LR},\text{K}} = 0,17$ konstant gehalten wird. Bei Variation der Porosität $\varepsilon_{\text{Pore}}$ ändert sich die Tortuosität τ_{Pore} im Porenraum der Elektrode, was vereinfacht über die Formel 7.5 nach Bruggeman [Bru37] mit dem Bruggeman-Koeffizienten α_B abgeschätzt werden kann.

$$\tau_{\text{Pore}}(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon_{\text{Pore}}^{\alpha_B}} \quad (7.5)$$

Abbildung 7.4 a) und b) zeigt die berechneten Tortuositäten der Kathode und Anode in Abhängigkeit von der Porosität $\varepsilon_{\text{Pore}}$ für einen Bruggeman-Koeffizienten von $\alpha_B = 0,9$. Für die Kathode ergeben sich nach Gleichung 7.3 negative Aktivmaterialanteile $\varepsilon_{\text{AM},\text{K}}$ für eine Porosität $\varepsilon_{\text{Pore},\text{K}}$ größer 0,83, welche physikalisch nicht sinnvoll und daher grau hinterlegt dargestellt sind. Die berechneten Tortuositäten in Abhängigkeit der Porosität zeigen eine hohe Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Wertepaaren am IAM-ET, aus den Publikationen

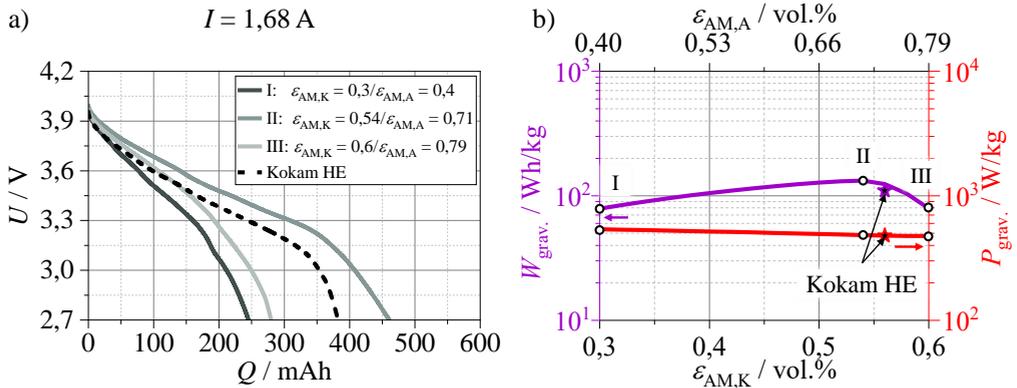


Abbildung 7.5: Entladekennlinien bei einem Entladestrom von 1,68 A für drei Zelldesigns mit den Aktivmaterialanteilen I: $\epsilon_{\text{AM,K}} = 0,3 / \epsilon_{\text{AM,A}} = 0,4$, II: $\epsilon_{\text{AM,K}} = 0,54 / \epsilon_{\text{AM,A}} = 0,71$ und III: $\epsilon_{\text{AM,K}} = 0,6 / \epsilon_{\text{AM,A}} = 0,79$ sowie für die Kokam HE Pouchzelle in a). Gravimetrische Energie- und Leistungsdichte in Abhängigkeit vom Kathodenaktivmaterialanteil $\epsilon_{\text{AM,K}}$ bzw. vom Anodenaktivmaterialanteil $\epsilon_{\text{AM,A}}$ in b).

[Alm19, End12, End14b] sowie der Kokam HE Pouchzelle gemäß Tabelle 5.1. Dies zeigt, dass mit Gleichung 7.5 eine sinnvolle Abschätzung der Tortuosität in Abhängigkeit von der Porosität möglich ist. Bei einer Variation des Aktivmaterialanteils ϵ_{AM} und damit einer Variation der Porosität ϵ_{Pore} ändert sich auch das Volumen des Aktivmaterials V_{AM} der jeweiligen Elektrode, wodurch sich die volumenspezifische Oberfläche a_V ändert, was in der folgenden Diskussion ebenfalls berücksichtigt wird.

Die Entladekennlinien für die Kathodenaktivmaterialanteile von $\epsilon_{\text{AM,K}} = 0,3$, $\epsilon_{\text{AM,K}} = 0,54$ und $\epsilon_{\text{AM,K}} = 0,6$ bei einer Konstantstromentladung von $I = 1,68 \text{ A}$, welche im Folgenden wieder als Zelldesign I bis III bezeichnet werden sind in Abbildung 7.5 a) dargestellt. Die entnehmbare Kapazität steigt mit steigendem Aktivmaterialanteil zunächst von I: 245 mAh auf II: 461 mAh an, fällt aber bei weiter steigendem Aktivmaterialanteil auf III: 280 mAh ab. Als Referenz ist erneut die 3C-Entladekennlinie der Kokam HE Pouchzelle dargestellt. Es zeigt sich, dass die Energiedichte zunächst bis zu einem Kathodenaktivmaterialanteil von 0,54 ansteigt, danach aber deutlich abfällt (siehe Abbildung 7.5 b)). Die Leistungsdichte kann dagegen mit abnehmendem Aktivmaterialanteil kontinuierlich gesteigert werden.

Auch hier gibt das Erweiterte Modell Aufschluss über die zugrundeliegenden Verlustprozesse. Die Zunahme der entnehmbaren Ladungsmenge mit steigendem Aktivmaterialanteil von Zell-design I zu Zell-design II kann i) auf den erhöhten Aktivmaterialanteil in der Zelle und ii) auf eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche und die damit verbundenen geringeren flächenskalierenden Impedanzbeiträge zurückgeführt werden. Für größere Aktivmaterialanteile (Zell-design III) nimmt nach Abbildung 7.4 die Porosität der Elektroden ab. Dadurch erhöht sich nach Gleichung 7.5 die Tortuosität im Porenraum der Elektrode, was wiederum die Impedanzbeiträge im ionischen Pfad vergrößert. Darüber hinaus verstärkt eine geringere Porosität der Elektroden die

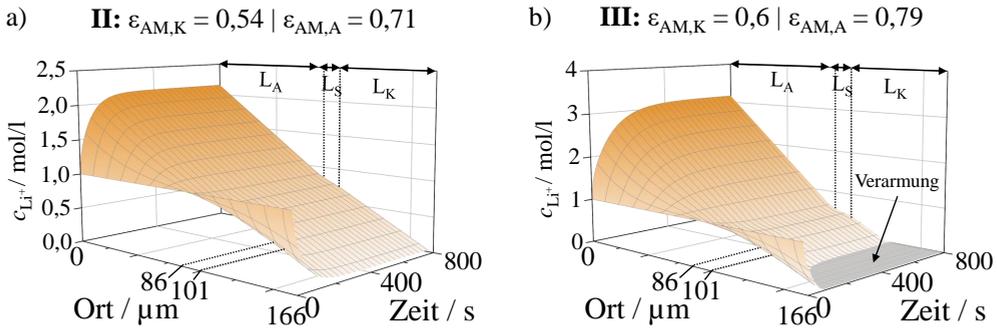


Abbildung 7.6: Orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration bei einem Entladestrom von 1,68 A für die Zelldesigns II und III mit den Aktivmaterialanteilen II: $\epsilon_{AM,K} = 0,54$, $\epsilon_{AM,A} = 0,71$ und III: $\epsilon_{AM,K} = 0,6$, $\epsilon_{AM,A} = 0,79$ in a) und b). Für das Zelldesign III kommt es kathodenseitig zur Verarmung der Elektrolytkonzentration nahe des Ableiters.

Auslenkung der Elektrolytkonzentration, was im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert wird. Dies führt zu einer kathodenseitigen Verarmung der Elektrolytkonzentration und damit zu einer geringeren nutzbaren Kathodenschichtdicke gemäß Abschnitt 6.2.2, wodurch die Entladekapazität und die Energiedichte sinken.

Abbildung 7.6 a) und b) zeigt die orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration für die Zelldesigns II und III. Es ist zu erkennen, dass die Elektrolytkonzentration für größere Aktivmaterialanteile i) stärker ausgelenkt wird und es ii) länger dauert, bis sich ein stationärer Gradient der Elektrolytkonzentration entlang der Zelldicke einstellt. Mit steigendem Aktivmaterialanteil ϵ_{AM} nimmt die Porosität ϵ_{Pore} ab, wobei nach Abbildung 7.4 die Tortuosität τ_{Pore} im Porenraum zunimmt. Dadurch sinkt die mittlere effektive ionische Diffusionskonstante $\bar{D}_{ion,Diff,eff}$, womit die Zeitkonstante für das Aufklingen der Elektrolytkonzentration ansteigt. Die maximale Auslenkung der Elektrolytkonzentration ist nach [Sch17a] erneut proportional zur Impedanz der Elektrolytdiffusion $Z_{ion,Diff}$ nach Gleichung 4.26. Der Impedanzbeitrag $Z_{ion,Diff}$ nimmt mit abnehmender mittlerer effektiver ionischer Diffusionskonstante $\bar{D}_{ion,Diff,eff}$ zu, wodurch die maximale Auslenkung der Elektrolytkonzentration für das Zelldesign III größer ist als für das Zelldesign II.

Aus der Variation der Aktivmaterialanteile folgt: i) Die Energiedichte kann für $I = 1,68$ A mit steigendem Aktivmaterialanteil nur begrenzt ($\epsilon_{AM,K} < 0,54$) gesteigert werden. ii) Für $I = 1,12$ A wird die maximale Energiedichte bei $\epsilon_{AM,K} = 0,58$ erreicht, was wiederum eine geringe Abweichung von 3 % zum Aktivmaterialanteil der Kokam HE Zelle von 0,56 darstellt (vgl. Tabelle 5.6). iii) Auch beim Aktivmaterialanteil zeigt sich ein Zielkonflikt für das Design von Hochenergie- bzw. Hochleistungszellen.

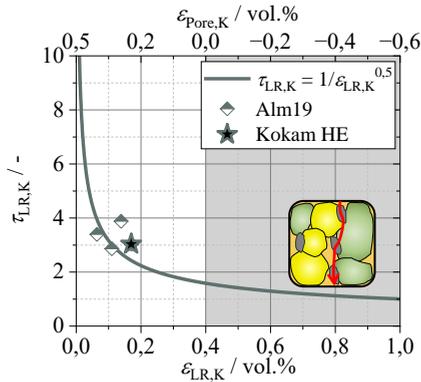


Abbildung 7.7: Tortuosität des kathodenseitigen Leitrußanteils $\tau_{LR,K}$ in Abhängigkeit vom Leitrußanteil $\epsilon_{LR,K}$ der Kathode berechnet nach Bruggeman et al. [Bru37] mit dem Bruggeman-Koeffizient $\alpha_B = 0,5$. Zusätzlich sind die experimentell ermittelten Tortuositäten in Abhängigkeit vom Leitrußanteil der Kathode dargestellt, welche mit Hilfe von Mikrostrukturekonstruktionen in [Alm19] bzw. an der Kokam HE Zelle bestimmt wurden.

7.1.3 Variation des kathodenseitigen Leitrußanteils

Wie bereits im Unterkapitel 2.1.1 eingeführt, wird der Kathode zur Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit Leitruß zugesetzt, welcher zusammen mit dem Binder das sogenannte Binder-Leitrußnetzwerk bildet. Da das Erweiterte Modell den Binderanteil nicht explizit berücksichtigt, wird im Folgenden der Anteil des Leitrußes $\epsilon_{LR,K}$ mit dem Anteil des Binder-Leitrußnetzwerks gleichgesetzt. In Abhängigkeit von $\epsilon_{LR,K}$ ändert sich die Tortuosität des Leitrußes $\tau_{LR,K}$, welche im Rahmen dieser Arbeit nach Gleichung 7.5 mit einem Bruggeman-Koeffizienten von $\alpha_B = 0,5$ abgeschätzt wird (siehe Abbildung 7.7). Es zeigt sich eine hohe Übereinstimmung mit den Messdaten aus [Alm19] und dem Wertepaar der Kokam HE Zelle. Zur Berechnung des elektronischen Widerstandes der Kathode nach Gleichung 4.16 bei variierendem Leitrußanteil wird die effektive elektronische Leitfähigkeit $\sigma_{el,eff}$ in Abhängigkeit von den Mikrostrukturparametern $\epsilon_{LR,K}$ und $\tau_{LR,K}$ benötigt. Diese kann aus der intrinsischen elektronischen Leitfähigkeit σ_{el}^1 nach $\sigma_{el,eff} = (\epsilon_{LR,K}/\tau_{LR,K}) \cdot \sigma_{el}$ berechnet werden. Für die nachfolgende Variation des kathodenseitigen Leitrußanteils $\epsilon_{LR,K}$ wird der Aktivmaterialanteil $\epsilon_{AM,K}$ der Kathode konstant gehalten, wodurch sich nach Gleichung 7.3 die kathodenseitige Porosität $\epsilon_{Pore,K}$ ändert.

Abbildung 7.8 a) zeigt die Entladekennlinien bei einem Entladestrom von 1,68 A und einem kathodenseitigen Leitrußanteil $\epsilon_{LR,K}$ von 0,07, 0,12 und 0,2, welche im Folgenden als Zelldesigns I bis III bezeichnet werden. Ein Anteil des Binder-Leitrußnetzwerks kleiner als 0,07 ist

¹ Die intrinsische elektronische Leitfähigkeit σ_{el} kann mit den Mikrostrukturparametern der Kokam HE Pouchzelle aus Abbildung 7.7 wie folgt berechnet werden: $\sigma_{el} = (\tau_{LR,K}/\epsilon_{LR,K}) \cdot \sigma_{el,eff} = (3,03/0,17) \cdot 11,01 \text{ S/m} = 196,24 \text{ S/m}$.

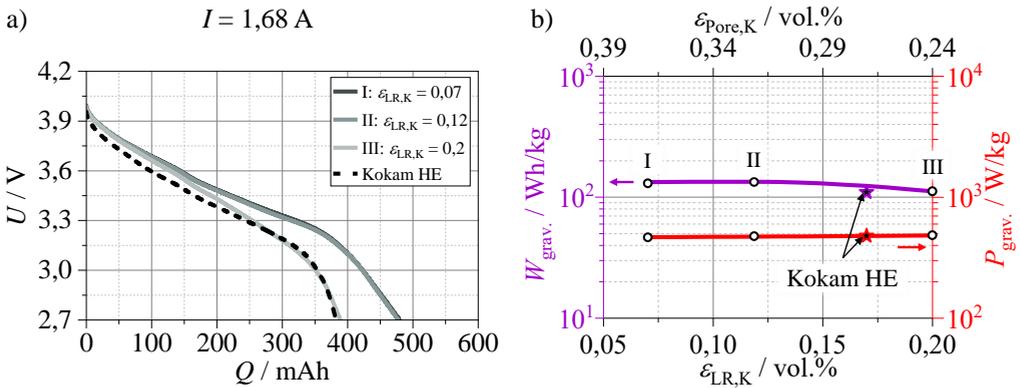


Abbildung 7.8: Entladekennlinien bei einem Entladestrom von 1,68 A für drei Zelldesigns mit den Leitrußanteilen I: $\epsilon_{\text{LR,K}} = 0,07$, II: $\epsilon_{\text{LR,K}} = 0,12$ und III: $\epsilon_{\text{LR,K}} = 0,2$ sowie für die Kokam HE Pouchzelle in a). Gravimetrische Energie- und Leistungsdichte in Abhängigkeit vom Leitrußanteil der Kathode $\epsilon_{\text{LR,K}}$ in b).

technisch nicht sinnvoll, da sich sonst das Binder-Leitrußnetzwerk nicht mehr vollständig ausbilden kann [Mey20]. Während die Zelldesigns I und II nahezu identische Entladekapazitäten von 479 mAh bzw. 477 mAh liefern, weist Zelldesign III eine reduzierte Entladekapazität von 389 mAh auf. Die 3C-Entladekennlinie der Kokam HE Pouchzelle ist erneut zur Referenz dargestellt. Die geringere Zellspannung der Kokam Pouchzelle im Vergleich zu den Zelldesigns I-III ist auf erhöhte Verluste im ionischen Pfad der Elektrode aufgrund der erhöhten experimentell ermittelten Tortuosität der Kokam Zelle verglichen zur berechneten Tortuosität nach Gleichung 7.5 zurückzuführen (vgl. Abbildung 7.4). Abbildung 7.8 b) zeigt die Energie- und Leistungsdichte in Abhängigkeit vom kathodenseitigen Leitrußanteil $\epsilon_{\text{LR,K}}$. Für die Zelldesigns I zu II werden ähnliche Energiedichten erreicht, für größere kathodenseitige Leitrußanteile nimmt die Energiedichte ab. Die Leistungsdichte hingegen steigt mit zunehmendem Leitrußanteil kontinuierlich an.

Die ähnliche entnehmbare Zellkapazität von Zelldesign I und Zelldesign II kann durch die ähnliche elektronische Leitfähigkeit der Kathode erklärt werden. Die Abnahme der entnehmbaren Kapazität bzw. der Energiedichte für Leitrußanteile größer 0,12, ist erneut auf Verluste basierend auf der Verarmung der Elektrolytkonzentration zurückzuführen. Abbildung 7.9 a) und b) zeigt die orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration für die Zelldesigns II und III mit den kathodenseitigen Leitrußanteilen von 0,12 bzw. 0,2. Auch hier zeigen sich Unterschiede im zeitlichen Verlauf, wobei sich die Elektrolytkonzentration für das Zelldesign II im Vergleich zum Zelldesign III etwas schneller aufbaut. Dieses Verhalten ist auf den geringeren mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten $\bar{D}_{\text{ion,Diff,eff}}$ bei abnehmender Porosität $\epsilon_{\text{Pore,K}}$ und zunehmender Tortuosität $\tau_{\text{Pore,K}}$ nach Gleichung 7.2 zurückzuführen. Außerdem steigt bei sinkendem $\bar{D}_{\text{ion,Diff,eff}}$ der Impedanzbeitrag $Z_{\text{ion,Diff}}$ an, wodurch die Elektrolytkonzentration für das Zelldesign III im Vergleich zu Zelldesign II stärker ausgelenkt wird. Dies führt zu einer kathodenseitigen Verarmung

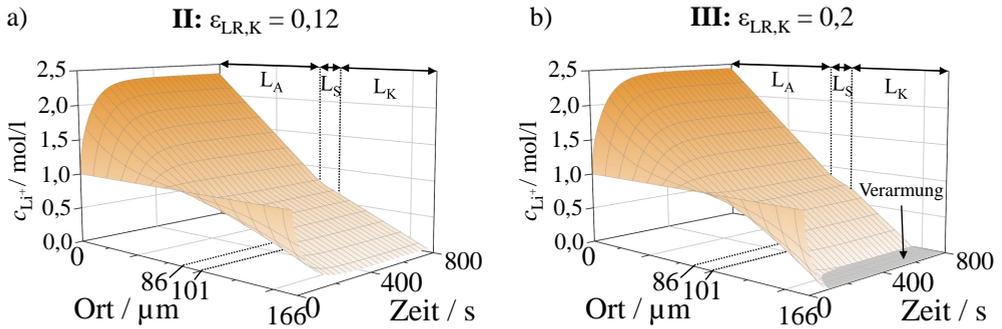


Abbildung 7.9: Orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration bei einem Entladestrom von 1,68 A für die Zelldesigns II und III mit den Leitrußanteilen II: $\epsilon_{LR,K} = 0,12$ und III: $\epsilon_{LR,K} = 0,2$ in a) und b). Für das Zelldesign III kommt es kathodenseitig zur Verarmung der Elektrolytkonzentration nahe des Ableiters.

der Elektrolytkonzentration, wodurch sowohl die Entladekapazität als auch die Energiedichte absinken (vgl. Abbildung 7.8)).

Die Variation des kathodenseitigen Leitrußanteils führt zu folgenden Erkenntnissen: i) Die Energiedichte kann für $I = 1,68 \text{ A}$ bei steigendem Leitrußanteil nur begrenzt ($\epsilon_{LR,K} < 0,12$) erhöht werden. ii) Für $I = 1,12 \text{ A}$ ergibt sich mit $\epsilon_{LR,K} = 0,21$ ein ähnlicher Wert wie für die Kokam HE Zelle mit $\epsilon_{LR,K} = 0,17$ aus Tabelle 5.1. iii) Weiterhin zeigt sich erneut ein Zielkonflikt zwischen der erreichbaren Energie- und Leistungsdichte bei einer Variation des kathodenseitigen Leitrußanteils $\epsilon_{LR,K}$.

7.1.4 Variation der anfänglichen Leitsalzkonzentration

Motiviert durch die in den vorangegangenen Unterkapiteln diskutierte Verarmung der Elektrolytkonzentration soll im Folgenden der Einfluss der anfänglichen Elektrolytkonzentrationen c_0 auf die Leistungsfähigkeit einer Lithium-Ionen-Batterie untersucht werden. Abbildung 7.10 a) zeigt die Entladekennlinien ($I = 1,68 \text{ A}$) für die anfänglichen Leitsalzkonzentrationen von 0,25 mol/l, 1,5 mol/l und 2,5 mol/l, welche als Zelldesigns I bis III bezeichnet werden. Die Entladekapazität steigt zunächst von 51 mA h (Zelldesign I) auf 486 mA h (Zelldesign II) an, fällt dann aber auf 465 mA h (Zelldesign III) ab. Als Referenz ist erneut die 3 C-Entladekennlinie der Kokam HE Zelle dargestellt. Der Elektrolyt der Kokam Pouchzelle wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Da jedoch kommerzielle Zellen üblicherweise $c_0 = 1 \text{ mol/l}$ aufweisen, wird dies auch für die Kokam Zelle angenommen. Nach Abbildung 7.10 b) steigt die Energiedichte zunächst bis $c_0 = 1,5 \text{ mol/l}$ an, fällt dann aber wieder ab. Die Änderung der Leistungsdichte in Abhängigkeit von c_0 ist vernachlässigbar.

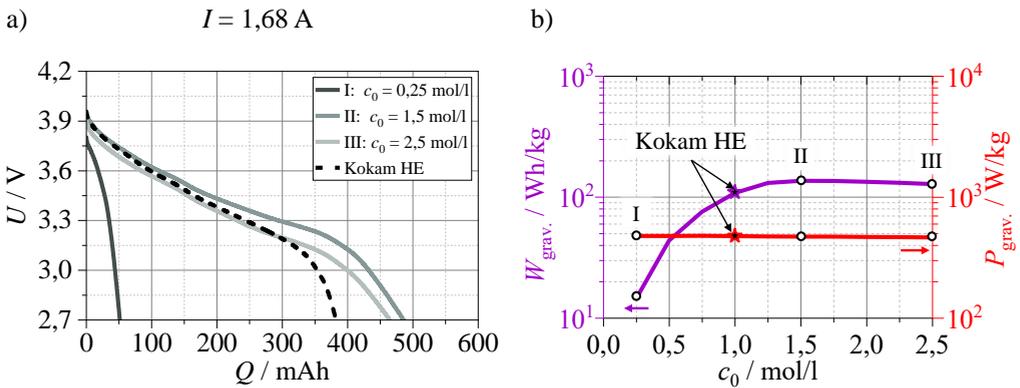


Abbildung 7.10: Entladekennlinien bei einem Entladestrom von 1,68 A für drei Zelldesigns mit den anfänglichen Leitsalzkonzentrationen I: $c_0 = 0,25 \text{ mol/l}$, II: $c_0 = 1,5 \text{ mol/l}$ und III: $c_0 = 2,5 \text{ mol/l}$ sowie für die Kokam HE Pouchzelle in a). Gravimetrische Energie- und Leistungsdichte in Abhängigkeit von der anfänglichen Leitsalzkonzentration c_0 in b).

Mit steigender Anfangskonzentration des Elektrolyten bis $c_0 = 1,5 \text{ mol/l}$ tritt die Verarmung der Elektrolytkonzentration auf der Kathodenseite später oder gar nicht ein. Dadurch treten die mit der Elektrolytverarmung verbundenen Verlustprozesse gemäß Unterkapitel 6.2.2 später bzw. nicht auf, wodurch der Zelle mehr Kapazität entnommen werden kann. Für $c_0 > 1,5 \text{ mol/l}$ nehmen nach Abbildung 5.11 sowohl die ionische Leitfähigkeit als auch die ionische Diffusionskonstante deutlich ab, wodurch die Impedanzbeiträge im ionischen Pfad der Elektrode zunehmen. Daraus resultieren erhöhte Verlustüberspannungen, wodurch die entnehmbare Zellkapazität sinkt.

Die orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration für $c_0 = 1,5 \text{ mol/l}$ und $c_0 = 2,5 \text{ mol/l}$ sind in Abbildung 7.11 a) und b) dargestellt. Die erhöhten Leitsalzkonzentrationen verhindern zum einen, dass es zur kathodenseitigen Verarmung der Elektrolytkonzentration kommt, zum anderen steigt die anodenseitige Leitsalzkonzentration deutlich höher an verglichen zu $c_0 = 1 \text{ mol/l}$. Am anodenseitigen Ableiter werden für die Zelldesigns II bzw. III Elektrolytkonzentrationen von knapp 3 mol/l bzw. 4 mol/l erreicht.

Bei einer Erhöhung von c_0 ist darauf zu achten, dass die Löslichkeitsgrenze im Elektrolyten nicht überschritten wird, da es sonst zum Ausfall bzw. zur Kristallisation² des Leitsalzes kommt. Dies wiederum führt zu einem eingeschränkten Ladungstransport im ionischen Pfad, was erhöhte Verlustüberspannungen und damit eine geringere Energiedichte der Zelle zur Folge hat [Aro00, Kon00, Kre20, Gee23]. Die Löslichkeitsgrenze des Leitsalzes in Batterieelektrolyten ist

² Unter einer Kristallisation versteht man den physikalischen Vorgang der Bildung und des Wachstums von Kristallen [Mer01].

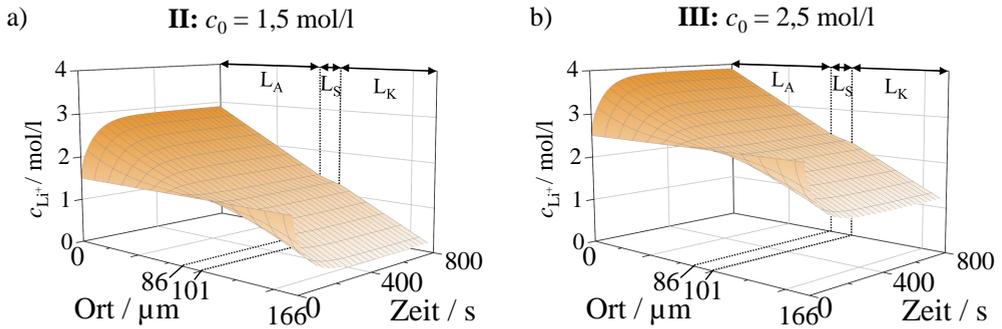


Abbildung 7.11: Orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration bei einem Entladestrom von 1,68 A für die Zelldesigns II und III mit den anfänglichen Leitsalzkonzentrationen II: $c_0 = 1,5 \text{ mol/l}$ und III: $c_0 = 2,5 \text{ mol/l}$ in a) und b).

in der Literatur nur unzureichend dokumentiert. Nach [Aro00] wird die maximale Leitsalzkonzentration für einen 1 molarigen LiPF_6 in EC:DMC mit einem Massenverhältnis von 2:1 mit $3,8 \text{ mol/l}$ angegeben. Damit wäre die Löslichkeitsgrenze des Leitsalzes für das Zelldesign III nahe des anodenseitigen Ableiters bereits leicht überschritten. Ein Ausfall des Leitsalzes mit den damit verbundenen erhöhten Verlustprozessen ist somit möglich. Das Erweiterte Modell dieser Arbeit berücksichtigt jedoch nicht die Kristallisation des Leitsalzes bei erhöhten Leitsalzkonzentrationen. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Energiedichte für erhöhte anfängliche Leitsalzkonzentrationen stärker abnimmt, als in Abbildung 7.10 b) dargestellt.

Die Variation der anfänglichen Leitsalzkonzentration c_0 zeigt: i) Die Energiedichte kann für $I = 1,68 \text{ A}$ mit steigendem c_0 nur begrenzt ($c_0 < 1,5 \text{ mol/l}$) erhöht werden. ii) Modellbasiert liegt die maximale Energiedichte für $I = 1,12 \text{ A}$ bei $c_0 = 1,5 \text{ mol/l}$ und damit oberhalb der angenommenen $c_0 = 1 \text{ mol/l}$ der Kokam HE Pouchzelle. iii) Die Modellergebnisse sind kritisch zu hinterfragen, da Unsicherheiten hinsichtlich einer möglichen Kristallisation des Leitsalzes bestehen.

7.2 Entwicklung anwendungsspezifischer Zelldesigns

Im vorangegangenen Unterkapitel wurde der Einfluss der Elektrodenschichtdicken, der Aktivmaterialanteile, des kathodenseitigen Leitrußanteils sowie der anfänglichen Leitsalzkonzentration auf die Energie- und Leistungsdichte der Kokam Pouchzelle untersucht. Mit Hilfe des Erweiterten Modells konnten dabei die erreichbaren Energie- und Leistungsdichten quantifiziert

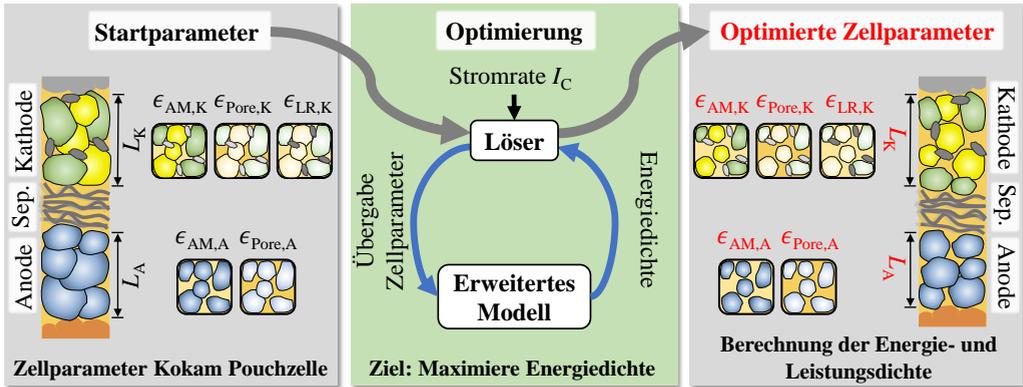


Abbildung 7.12: Graphische Darstellung der Routine zur Maximierung der gravimetrischen Energiedichte bei gegebener Stromrate I_C : Die Zellparameter der Kokam HE-Pouchzelle dienen als Startparameter für den zugrundeliegenden multidimensionalen Optimierungsprozess. Nach Abschluss der Optimierungsroutine gibt der Löser die optimalen Zellparameter für die geforderte Stromrate I_C zurück.

werden, wobei sich der bekannte Zielkonflikt bei der Auslegung von Hochenergie- bzw. Hochleistungszellen zeigte. Das Ziel dieses Unterkapitels ist die Entwicklung von Zelldesigns mit maximaler Energiedichte, welche für die jeweilige Anwendung und die dafür geforderte Stromrate einen möglichst langen batterieelektrischen Betrieb erlauben. Zu diesem Zweck wurde die in Abbildung 7.12 dargestellte Routine entwickelt. Zentrales Element ist ein multidimensionaler Optimierungsalgorithmus, welcher zunächst die originalen Zellparameter der Kokam HE Zelle als Startparameter an das Erweiterte Modell übergibt und als Rückgabewert die Energiedichte des Zelldesigns erhält. Der Löser variiert die Zellparameter in einem iterativen Prozess so lange, bis die maximale Energiedichte für die geforderte Stromrate gefunden ist und liefert schließlich die entsprechend optimierten Zellparameter zurück. Da es keine feste Definition für die Energie- und Leistungsdichte gibt, wird im Folgenden die maximale Leistungsdichte bei einer gegebenen Stromrate I_C und die maximale Energiedichte bei einer C/10-Entladung verwendet.

Um das Verhältnis von Kathoden- zu Anodenkapazität während der Routine erneut konstant zu halten, wird der Aktivmaterialanteil der Anode $\epsilon_{AM,A}$ aus dem Aktivmaterialanteil der Kathode $\epsilon_{AM,K}$ bzw. den Kathoden- und Anodenschichtdicken L_K und L_A wie folgt berechnet:

$$\epsilon_{AM,A} = \frac{\epsilon_{AM,K} \cdot L_K}{L_A} \cdot \frac{\epsilon'_{AM,A} \cdot L'_A}{\epsilon'_{AM,K} \cdot L'_K} \quad (7.6)$$

Bei $\epsilon'_{AM,K}$ bzw. $\epsilon'_{AM,A}$ und L'_K bzw. L'_A handelt es sich um den originalen Aktivmaterialanteil und den originalen Elektrodenschichtdicken der Kathode bzw. Anode der Kokam Pouchzelle

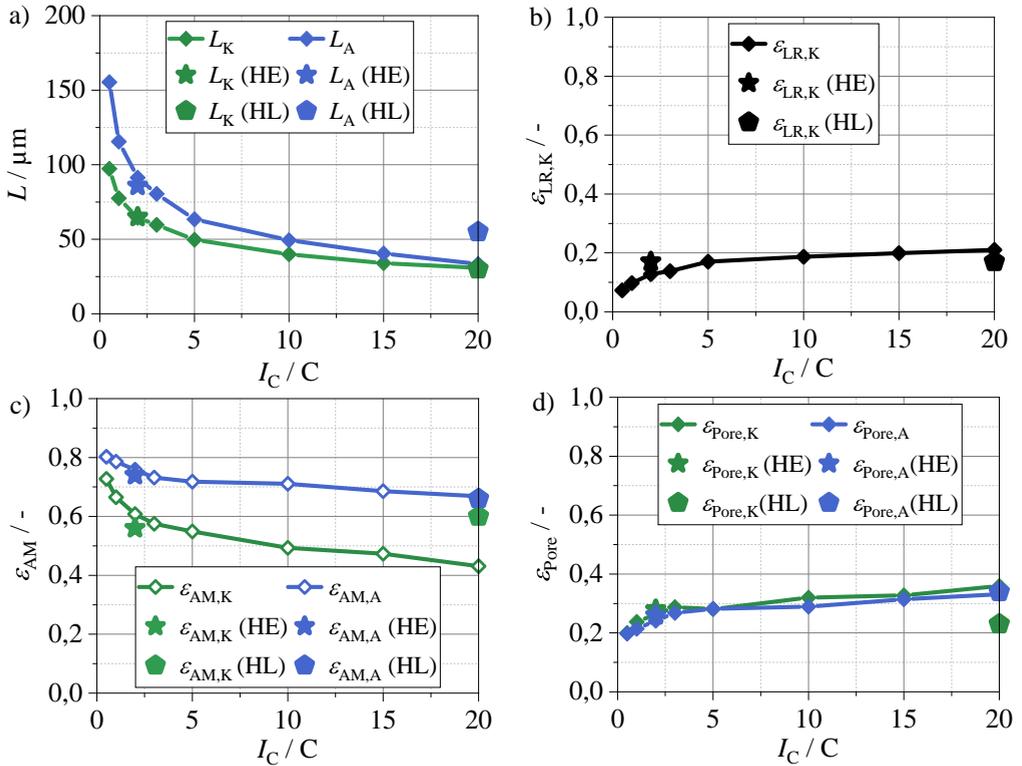


Abbildung 7.13: Ergebnis der Routine aus Abbildung 7.12. Dargestellt sind die Zellparameter in Abhängigkeit von der geforderten Stromrate I_C : a) Schichtdicke der Kathode und Anode, b) Leitrußanteil der Kathode, c) Aktivmaterialanteil der Kathode und Anode und d) Porosität der Kathode und Anode. Gezeigt sind darüber hinaus die experimentell ermittelten Zellparameter der Kokam HE-Zelle und Kokam HL-Zelle.

aus Tabelle 5.6. Weiterhin gelten die Zusammenhänge der Volumenanteile der einzelnen Materialphasen nach Gleichung 7.3 und 7.4 sowie der Tortuositäten nach den Abbildungen 7.4 und 7.7.

Abbildung 7.13 zeigt die Mikrostrukturparameter zur Auslegung anwendungsspezifischer Zelldesigns auf der Basis der Routine aus Abbildung 7.12. Dargestellt sind die Elektrodenschichtdicken L_K bzw. L_A in a), der kathodenseitige Leitrußanteil $\varepsilon_{LR,K}$ in b), die Aktivmaterialanteile $\varepsilon_{AM,K}$ bzw. $\varepsilon_{AM,A}$ in c) und die Porositäten $\varepsilon_{Pore,K}$ bzw. $\varepsilon_{Pore,A}$ in d) in Abhängigkeit von der geforderten Stromrate I_C . Die Ergebnisse zeigen die bekannten Wirkzusammenhänge bei der Auslegung von Batterien. Das Erweiterte Modell ermöglicht hierbei eine konkrete modellbasierte Quantifizierung der Mikrostrukturparameter. Es zeigt sich, dass die Elektroden mit steigender Stromrate zunehmend dünner und poröser ausgelegt werden müssen, um einen ausreichenden

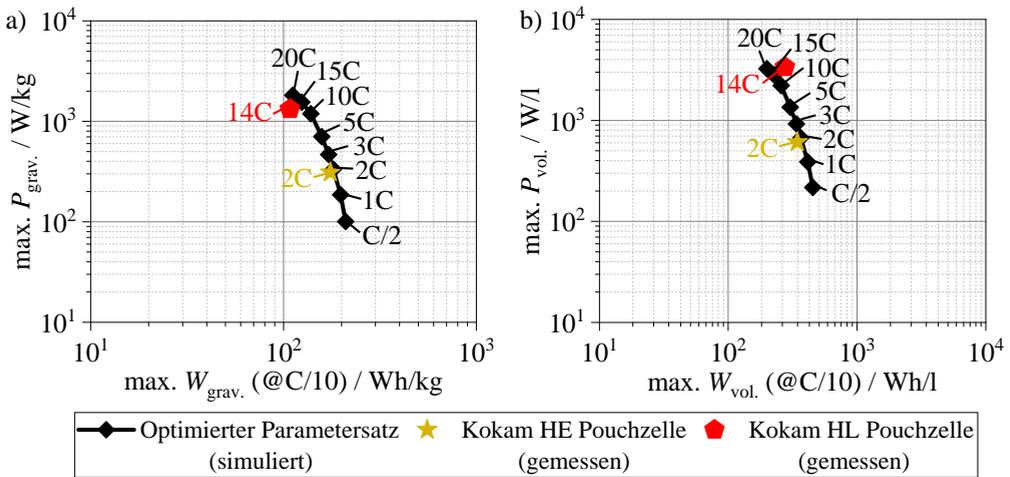


Abbildung 7.14: Ergebnis der Routine aus Abbildung 7.12. Dargestellt sind die maximale gravimetrische sowie volumetrische Energie- und Leistungsdichte in a) und b) für Zellen, welche für unterschiedliche Stromraten I_C ausgelegt wurden. Darüber hinaus sind die gemessenen gravimetrischen sowie volumetrischen Energie- und Leistungsdichten der Kokam HE-Zelle und Kokam HL-Zelle gezeigt.

Transport ionischer Spezies zu gewährleisten. Dadurch sinkt zwangsläufig der Aktivmaterialanteil in den Elektroden. Um den elektronischen Transport bei steigender Stromrate zu gewährleisten, muss zudem der Anteil an kathodenseitigem Leitruß erhöht werden. Neben den modellbasiert ermittelten Zellparametern sind auch die Mikrostrukturparameter der Kokam HE Pouchzelle (2C) aus Tabelle 5.1 sowie der in der Dissertation Weiss [Wei20] umfassend charakterisierten Kokam Hochleistung (HL) Pouchzelle (20C) dargestellt. Für die Kokam HE Pouchzelle zeigt sich eine hohe Übereinstimmung mit den berechneten Zellparametern. Verbleibende Abweichungen können auf die kleineren Volumina der Mikrostrukturekonstruktionen zurückgeführt werden, welche nur bedingt repräsentativ für die tatsächliche Mikrostruktur der Elektroden sind. Für die Kokam HL Pouchzelle ergeben sich teilweise deutliche Abweichungen zu den modellbasierten Zellparametern. So liegt die gemessene Anodenschichtdicke über dem vorhergesagten Wert. Für die Kathode zeigt sich ein höherer gemessener Aktivmaterialanteil und damit einhergehend eine geringere Porosität. Bei einer Entladestromrate von 20C spielt die Eigenerwärmung der Zelle eine nicht zu vernachlässigende Rolle, welche jedoch im Erweiterten Modell nicht berücksichtigt wird. Mit steigender Temperatur verringern sich die Verluste im ionischen Pfad der Elektroden, so dass diese dicker (Anode) oder weniger porös (Kathode) ausgeführt werden können. Darüber hinaus lassen sich die Abweichungen ebenfalls auf das unzureichend repräsentative Volumenelement der Mikrostrukturekonstruktionen der HL-Zelle zurückführen.

Abbildung 7.14 a) und b) zeigt die maximal erreichbaren gravimetrischen und volumetrischen Energie- und Leistungsdichten für die anwendungsspezifischen Zelldesigns mit Stromraten von 0,5C bis 20C. Zusätzlich sind die gemessenen Energie- und Leistungsdichten der Kokam HE und

HL Pouchzelle dargestellt. Für die Kokam HE Pouchzelle ist eine hohe Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Wertepaaren ($2C$) zu erkennen. Die Kokam HL Pouchzelle wurde in der Dissertation Weiss [Wei20] bis zu einer Stromrate von $14C$ vermessen und zeigt eine leicht reduzierte gravimetrische bzw. erhöhte volumetrische Energie- und Leistungsdichte im Vergleich zu den simulierten Wertepaaren für $I_C = 15C$. Im Rahmen der Dissertation Weiss wurde die Kokam HL Zelle vor der Bestimmung der Energie- und Leistungsdichten über 15 Zyklen nachformiert. Die Nachformierung beeinflusst die gemessenen Entladekennlinien, was eine mögliche Erklärung für die hier dargestellten Abweichungen ist. Während die Zellmasse im Datenblatt hinterlegt ist, können zudem bei der Berechnung des Volumens der Pouchzelle Abweichungen auftreten, welche zu den Unterschieden des volumetrischen Wertepaares führen.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass mit der Routine aus Abbildung 7.12 anwendungsspezifische Zelldesigns entwickelt werden können, welche für kleine bis mittlere Stromraten eine realitätsnahe Vorhersage der Mikrostrukturparameter sowie der zugehörigen Energie- und Leistungsdichten ermöglichen. Bei hohen Stromraten treten jedoch Abweichungen zu experimentell bestimmten Mikrostrukturparametern auf, welche auf den bisher nicht berücksichtigten thermischen Einfluss zurückzuführen sind. Um diese Lücke zu schließen, muss daher in zukünftigen Forschungsvorhaben das Erweiterte Modell um ein thermisches Modell erweitert werden. Bei adäquater Modellparametrierung kann die hier vorgestellte Routine auch zur Auslegung alternativer Zellkonzepte und Materialsysteme verwendet werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer physikalisch motivierten Modellstruktur, welche die Zellspannung von Lithium-Ionen-Batterien auf der Basis der Zellimpedanz prädiziert. Das Modell sollte i) eine hohe Validität bis hin zu hohen Stromraten aufweisen, ii) nichtlineare Verlustprozesse umfassend berücksichtigen und iii) einen Einblick in die elektrochemischen Vorgänge innerhalb der Zelle ermöglichen, sich dabei aber durch iv) eine geringe Modellkomplexität und v) kurze Rechenzeiten auszeichnen. Zudem sollten die zugrundeliegenden Modellparameter eine physikalische Interpretierbarkeit aufweisen. Eine Modellstruktur dieser Art ermöglicht die präzise Vorhersage der Energie- und Leistungsdichte von Lithium-Ionen-Batterien und kann daher beispielsweise für die Entwicklung anwendungsspezifischer Zelldesigns eingesetzt werden. Basierend auf diesen Modellanforderungen wurden zwei physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle entwickelt, welche als Homogenisiertes Modell und Erweitertes Modell bezeichnet werden.

1) Homogenisiertes Modell: Das Homogenisierte Modell basiert auf einem eindimensionalen Kettenleitermodell und berücksichtigt eine umfassende Beschreibung der elektrochemischen Verlustprozesse auf der Basis physikalisch motivierter Ersatzschaltbildelemente. Für eine realitätsnähere Beschreibung des Zellverhaltens berücksichtigt das Homogenisierte Modell zudem eine Partikelgrößenverteilung der partikulären Elektroden. Im Rahmen dieser Arbeit dient das Homogenisierte Modell als Ausgangspunkt und Vergleichsmaßstab für das Erweiterte Modell.

2) Erweitertes Modell: Das Erweiterte Modell stellt eine wesentliche Weiterentwicklung des Homogenisierten Modells dar, wobei zusätzlich Verluste basierend auf einem orts- und zeitabhängigen Ladezustand sowie einer orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration entlang der Elektrodendicke einbezogen werden. Beide Erweiterungen sind eine grundlegende Neuerung gegenüber den bisher in der Literatur verfügbaren physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodellen.

Die beiden Modelle wurden durch umfassende Messungen an einer kommerziellen kleinformatigen Pouchzelle des Herstellers Kokam parametrieren und validiert, wobei hierfür zunächst die Entwicklung passender elektrochemischer Charakterisierungsmethoden erforderlich war. Mit den parametrieren und validierten Modellen wurden die zellinternen physikalischen Zusammenhänge und deren Wechselwirkung auf die Leistungsfähigkeit der Zelle untersucht. Nachfolgend

werden die Ergebnisse und Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst und abschließend wird ein Ausblick auf weiterführende Forschungsthemen gegeben.

Elektrochemische Charakterisierung

Die Vermessung der Elektrodenimpedanzen der Kokam Pouchzelle, welche für die Modellparametrierung benötigt werden, erfolgte mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie. Es konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe symmetrisch aufgebauter Experimentalzellen eine stabile und reproduzierbare Messung der Elektrodenimpedanzen möglich ist. Diese wurden für zehn verschiedene Ladezustände von 10 % bis 100 % vermessen, wodurch eine umfassende elektrochemische Charakterisierung ermöglicht wurde.

Für eine substantielle Modellvalidierung werden neben der Vollzellspannung auch die Elektrodenpotentiale benötigt. Zur reproduzierbaren Vermessung der Elektrodenpotentiale wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Drei-Elektroden-Setup im Experimentalzellgehäuse entwickelt, welches es ermöglicht, neben der Vollzellspannung auch das Kathoden- und Anodenpotential gegenüber einer Referenzelektrode zu messen. Als Gütemaß für die Qualität der gemessenen Elektrodenpotentiale wurde die gemessene Vollzellspannung der Experimentalzelle mit der der kommerziellen Pouchzelle verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass dieses Gütemaß der Experimentalzelle maßgeblich durch den verwendeten Separator und den verwendeten Elektrolyten beeinflusst wird. Durch eine systematische Elektrolyt- und Separatorvariation wurde eine Kombination aus einem 30 µm dicken PTFE-Separator und einem einmolarigen LiPF₆ in EC:EMC mit einem Massenverhältnis von 3:7 und einem Massenanteil von 2 % VC ermittelt, um die beste Übereinstimmung der Vollzellentladekennlinien zwischen der kommerziellen Pouchzelle und der Experimentalzelle zu erreichen. Dieser Experimentalzellaufbau wurde entsprechend zur Vermessung der Elektrodenpotentiale bis zu einer Stromrate von 3 C verwendet.

Modellentwicklung

Sowohl das Homogenisierte Modell als auch das Erweiterte Modell präzisieren die Zellspannung auf der Basis einer physikalisch motivierten Zellimpedanz. Die Modellierung der Impedanz poröser Elektroden erfolgt im Rahmen dieser Arbeit mit einem 1D-Kettenleitermodell, welches die geometrischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der Elektroden berücksichtigt. Zur Berechnung der Zellspannung aus der Zellimpedanz wurde folgendes Verfahren entwickelt: i) Berechnung der Zellimpedanz auf der Basis physikalisch motivierter Ersatzschaltbildelemente, ii) Transformation der Zellimpedanz in eine zeitabhängige Zellüberspannung und iii) Subtraktion der Zellüberspannung von der Zelleerlaufspannung zur Berechnung der Zellspannung. Im Gegensatz zu bisherigen physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodellen berücksichtigen die

beiden Modellstrukturen erstmalig eine umfassende Beschreibung der Verlustprozesse von Festkörperdiffusion, von Elektrolytdiffusion, vom Ladungstransferprozess, vom SEI-Prozess, vom Ladungstransport im ionischen und elektronischen Pfad der Elektrode, vom Kontaktwiderstand sowie vom Ladungstransport im Separator. Darüber hinaus wird die Partikelgrößenverteilung der Elektroden berücksichtigt, welche eine realitätsnähere Beschreibung des Zellverhaltens verglichen zu monomodalen Elektroden ermöglicht.

Das Homogenisierte Modell erreicht auf einem herkömmlichen Rechner eine Rechenzeit von 12s für eine Entladekennlinie durch die angewandte Vereinfachung von vernachlässigter örtlicher Auflösung entlang der Zelldicke. Das Erweiterte Modell erreicht entsprechend eine Rechenzeit von 75s, wobei sowohl ein orts- und zeitabhängiger Ladezustand als auch eine orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration berücksichtigt werden.

Insgesamt konnten somit durch das Erweiterte Modell erstmalig nichtlineare Verlustprozesse basierend auf einem inhomogenen Ladezustand entlang der Elektrodenschichtdicke sowie auf der Elektrolytverarmung bei hohen Stromraten in einem physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodell berücksichtigt werden. Dies ermöglicht eine realitätsnahe Beschreibung des Zellverhaltens bei gleichzeitig geringer Rechenzeit und damit unter anderem eine modellbasierte Auslegung anwendungsspezifischer Zellkonzepte und Materialsysteme.

Modellparametrierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine umfassende Modellparametrierung durchgeführt, aus welcher ein konsistenter Parametersatz für die untersuchte Kokam Pouchzelle mit einer überschaubaren Anzahl von weniger als 40 Zellparametern ermittelt werden konnte. Dabei werden sowohl allgemeine und geometrische Zellparameter berücksichtigt als auch die mikrostrukturellen Modellparameter der Einzelelektroden, welche durch Anwendung der Tomographieverfahren FIB-REM (Kathode) und μ CT (Anode) quantifiziert werden konnten. Aus den gemessenen Elektrodenimpedanzen der symmetrischen Experimentalzellen konnten mit Hilfe des CLNS-Fits in Kombination mit der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten die Modellparameter für den Kontaktwiderstand, den Ladungstransferprozess sowie den anodenseitigen SEI-Prozess bestimmt werden. Während die Transportparameter des Elektrolyten zuverlässig der Literatur entnommen werden konnten, wurden die Festkörperdiffusionskonstanten der Elektroden konsistent durch eine Anpassung der simulierten Entladekennlinien an die gemessenen Entladekennlinien bestimmt und anhand von Literaturdaten plausibilisiert. Die entwickelte Parametrierungsmethodik erlaubt eine einfache Übertragbarkeit auf weitere Lithium-Ionen-Batterien unter akzeptablem Messaufwand, was einen Einsatz der vorgestellten Modelle sowohl im akademischen als auch im industriellen Umfeld ermöglicht.

Modellvalidierung

Im Zuge der Modellvalidierung wurden die modellierten Entladekennlinien des Homogenisierten und des Erweiterten Modells gegen gemessene Entladekennlinien der Pouchzelle für die Stromraten 0,5C, 1C, 2C und 3C validiert. Das Homogenisierte Modell zeigt mit Abweichungen von weniger als 50mV eine hohe Übereinstimmung zwischen der modellierten und der gemessenen Vollzellspannung für geringe Stromraten von 0,5C und 1C. Für Stromraten größer 1C kommt es jedoch zu erhöhten Abweichungen der prädizierten Zellspannung, was zu einer Überschätzung der Entladekapazität von bis zu 22% führt. Das Erweiterte Modell hingegen prädiziert die Entladekapazität mit einer maximalen Abweichung von 2%. Durch die Validierung der Elektrodenpotentiale im Experimentalzellgehäuse konnte zudem erstmalig gezeigt werden, dass sich die Unterschiede in der Simulationsgenauigkeit der beiden Modelle für Stromraten größer 1C auf nichtlineare Verlustprozesse seitens der Kathode zurückführen lassen. Für die Anode hingegen ist das nichtlineare Zellverhalten vernachlässigbar.

Im Rahmen einer 3C-Entladung mit dem Erweiterten Modell konnte zudem gezeigt werden, dass die kathodenseitigen nichtlinearen Verlustprozesse auf ein Zusammenspiel von kathodenseitiger Verarmung der Elektrolytkonzentration und der daraus resultierenden verkürzt nutzbaren Kathodenschichtdicke zurückzuführen sind. Diese Erkenntnisse decken sich mit den Ergebnissen aus rechenintensiven physikalischen FEM-Modellen [Ful94, Du17, Kre20] und zeigen damit eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit des Erweiterten Modells.

Aus den simulierten Entladekennlinien kann zudem die Energie- und Leistungsdichte der Pouchzelle vorhergesagt werden. Während beide Modelle die Leistungsdichte mit einer Abweichung von unter 7% für eine Stromrate von bis zu 10C präzisieren, zeigt das Homogenisierte Modell einen Fehler von bis zu 158% bei der Prädiktion der Energiedichte. Das Erweiterte Modell hingegen ermöglicht es, die Energiedichte mit einer Abweichung von maximal 20% deutlich präziser vorherzusagen. Insgesamt wurde damit gezeigt, dass mit dem Erweiterten Modell das Ziel dieser Arbeit, eine genaue Simulation bei kurzen Rechenzeiten, erfüllt werden konnte.

Modellanwendung

Im Rahmen einer systematischen Parameterstudie wurde der Einfluss der Elektrodenschichtdicken, der Aktivmaterialanteile, des kathodenseitigen Leitrußanteils sowie der anfänglichen Leitsalzkonzentration auf eine 3C-Entladekennlinie und die damit erreichbaren Energie- und Leistungsdichten des Erweiterten Modells systematisch untersucht. Dabei wurde ein Zielkonflikt zwischen dem Erreichen einer hohen Zellkapazität durch große Elektrodenschichtdicken und hohe Aktivmaterialanteile und dem Erreichen eines geringen Innenwiderstands durch ausreichende

elektronische und ionische Leitfähigkeit der Elektroden festgestellt. Dies führt zu einem multidimensionalen Optimierungsproblem bei der Auslegung des Zelldesigns. Für die anfängliche Elektrolytkonzentration zeigt sich ebenfalls ein Zielkonflikt zwischen erhöhten Verlustüberspannungen aufgrund von Elektrolytverarmung bei geringen anfänglichen Elektrolytkonzentrationen und den eingeschränkten Transporteigenschaften des Elektrolyten bei hohen anfänglichen Elektrolytkonzentrationen. Innerhalb dieses Zielkonflikts konnte mit dem Erweiterten Modell eine optimale anfängliche Elektrolytkonzentration von 1,5 mol/l für eine 3C-Entladung berechnet werden.

Aufbauend auf den Parameterstudien wurde eine Methodik zur Ermittlung anwendungsspezifischer Zellparametersätze entwickelt, welche eine optimale Energie- und Leistungsdichte unter gegebenen Lastbedingungen ermittelt. Die vorherrschenden mikrostrukturellen Abhängigkeiten zwischen den Parametern Tortuosität, aktiver Oberfläche und Porosität wurden durch Näherungsformeln abgeschätzt, deren Übereinstimmung durch einen Abgleich mit tomographischen Messdaten sichergestellt werden konnte. Die entwickelte Routine lässt sich auch auf alternative Materialsysteme und Zellkonzepte anwenden und stellt damit ein wertvolles Instrument zur Entwicklung anwendungsspezifischer Zelldesigns dar.

Ausblick

Mit dem Erweiterten Modell dieser Arbeit wurde ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbildmodell entwickelt, welches auch für weiterführende Forschung und Entwicklung im Bereich der Lithium-Ionen-Batterie eingesetzt werden kann. Durch die entwickelte Parametrierungsroutine kann das Erweiterte Modell zudem zuverlässig und effizient auf alternative Zellkonzepte und Materialsysteme übertragen werden. Die örtliche und zeitliche Auflösung der Modellstruktur ermöglicht es außerdem, weitere lokale Effekte wie den Einfluss gradierter Elektrodenstrukturen mit variierender Mikrostruktur entlang der Elektrodenschichtdicke systematisch zu untersuchen. Das Erweiterte Modell wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine kleinformatige Pouchzelle angewandt. Durch die Diskretisierung einer Zelle mit größeren Abmessungen, ähnlich der Dissertation Schmidt [Sch22], könnte das Erweiterte Modell auch für die rechenzeitoptimierte Simulation großformatiger Zellen eingesetzt werden. Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit ausschließlich das Entladeverhalten der Zelle simuliert. Eine Erweiterung des Modells für den Ladefall würde die modellbasierte Untersuchung und Optimierung des Schnellladeverhaltens ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das elektrochemische Verhalten der Zelle modelliert. Um den Einfluss thermischer Effekte zu berücksichtigen, kann das Erweiterte Modell durch Kopplung mit einem thermischen Modell entsprechend der Dissertation Schmidt [Sch13a] erweitert werden. Darüber hinaus könnte das Degradationsverhalten der Zelle durch ein Alterungsmodell ähnlich

der Dissertation Gantenbein [Gan19] beschrieben werden, was die Simulation des Zellverhaltens in Abhängigkeit vom Alterungszustand ermöglicht. Auch eine Kopplung der elektrochemischen Effekte mit einem mechanischen Modell ist denkbar, wodurch die Verspannung der Zellen in Batteriepacks modelliert werden kann, was unter anderem für die Schnellladefähigkeit von Lithium-Ionen-Batterien eine wichtige Rolle spielt [Dip21].

A Anhang

A.1 Ergänzungen zum Kapitel Experimentelles und Messergebnisse

A.1.1 Spezifikationen des BaSyTec CTS LAB-XL mit CMU-Einheit

Die Tabelle A.1 enthält die wichtigsten Eigenschaften des 16-Kanal BaSyTec CTS LAB-XL [BaS23b] mit integrierter 16-Kanal CMU-Einheit [BaS23a]. Eine detaillierte Beschreibung des *BaSyTec*-Messstandes kann Unterkapitel 3.3.1 entnommen werden.

Tabelle A.1: Eigenschaften des 16 Kanal BaSyTec CTS LAB-XL [BaS23b] mit integrierter 16 Kanal CMU Einheit [BaS23a].

	BaSyTec CTS LAB-XL	CMU Einheit
Anzahl an Kanälen	16	16
Spannungsbereich	$\pm 6\text{V} \pm 1\text{mV}$	$\pm 6\text{V}$ ¹
Spannungsauflösung	300 μV	200 μV
Strombereich	5 A \pm 1 mA / 300 mA \pm 50 μA 15 mA \pm 2,5 μA / 1 mA \pm 0,2 μA	-
Stromauflösung	200 μA /10 μA 0,5 μA /0,05 μA	-

¹ Mit Hilfe der CMU Einheit können lediglich Spannungen gemessen jedoch keine Spannungen angelegt werden.

A.1.2 Spezifikationen des Solartron Analytical CellTest System 1470E/1455

Die Tabelle A.2 enthält die wichtigsten Eigenschaften des 8-Kanal Potentiostaten/Galvanostaten Solartron Analytical 1470E CellTest System mit Frequency Response Analyzer (FRA) Solartron Analytical 1455 CellTest System [Sol22]. Eine detaillierte Beschreibung des *Solartron*-Messstandes kann dem Unterkapitel 3.3.2 entnommen werden.

Tabelle A.2: Eigenschaften des 8 Kanal Potentiostaten/Galvanostaten Solartron Analytical 1470E CellTest System mit Frequency Response Analyzer (FRA) Solartron Analytical 1455 CellTest System [Sol22].

Solartron Analytical 1470E CellTest System	
Anzahl an Kanälen	8
Maximale Spannungen	−3 V bis 10 V
Spannungsbereich	10 V, 1 V, 100 mV ±0,1 % (je Spannungsbereich)
Spannungsauflösung	3 μV
Maximale Ströme	±4 A
Strombereich	5 A, 500 A, 50 mA, 500 μA, 50 μA ±0,1 % (je Strombereich)
Stromauflösung	1,5 nA
Solartron Analytical 1455 CellTest System	
Frequenzbereich	10 μHz bis 1 MHz
Anregungsamplitude	50 μV bis 3 V
Maximale Spannungsauflösung	1 μV

A.1.3 Einschub- und Schlittensystem

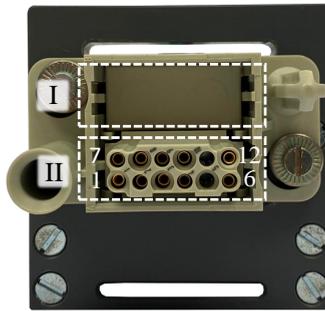
Das am IAM-ET entwickelte Einschub- und Schlittensystem ermöglicht einen zuverlässigen, schnellen und einfachen Anschluss der in dieser Arbeit verwendeten Zellen an das Messgerät. Es besteht aus einem Einschubsystem in den Klimaschränken (siehe Abbildung A.1 a)), welches wiederum aus einzelnen Einschüben besteht, in welche jeweils ein Zellschlitten eingeschoben werden kann. Aufgrund der Erweiterung des *BaSyTec*-Messstandes um die zusätzlichen Referenzkanäle zur Messung von Drei-Elektroden-Setups wurde im Rahmen dieser Arbeit die Steckerbelegung weiterentwickelt. Die Abbildungen A.1 b) und c) zeigen den jeweiligen Stecker am Pouchzell- bzw. PAT-Cell Zellschlitten. Die zugehörigen Pinbelegungen können der Tabelle A.3 entnommen werden. Abbildung A.2 a) zeigt den Schlittenaufbau für die Kokam Pouchzelle und Abbildung A.2 b) für die PAT-Cell mit der Kontaktiereinheit PAT-Clamp1. Beide Zellschlitten sind jeweils mit dem Einschubsystem des *BaSyTec*-Messstandes und des *Solartron*-Messstandes kompatibel.

Die elektrochemischen Eigenschaften einer Lithium-Ionen-Batterie sind temperaturabhängig. Für die Vergleichbarkeit von Messungen untereinander ist daher eine definierte Temperatur wichtig. Die zur Gewährleistung einer Zelltemperatur von 25 °C verwendeten Klimaschränke (Friocell 55, Vötsch VT4002) mit den wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle A.4 zusammengefasst aufgeführt.

a) Einschubsystem



b) Stecker Pouchzelle



c) Stecker PAT-Cell

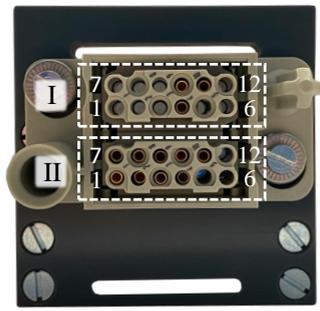


Abbildung A.1: a) Einschubsystem des Friocell Klimaschranks (vgl. Tabelle A.4) mit 12 Einschüben, b) Steckerbelegung des Pouchzellenschlittens, c) Steckerbelegung des PAT-Cell Zellschlittens.

Tabelle A.3: Steckerbelegungen des Pouchzellschlittens und des PAT-Cell Zellschlittens.

Pin	Pouchzellschlitten		PAT-Cell Zellschlitten	
	I	II	I	II
1	I-	-	I-	-
2	I+	-	I+	-
3	I+	-	I+	-
4	U+	-	U+	U+
5	-	-	-	-
6	NTC	-	-	-
7	I-	-	I-	-
8	I-	-	I-	-
9	I+	-	I+	-
10	U-	-	U-	U-
11	-	-	Ref	Ref
12	NTC	-	-	-

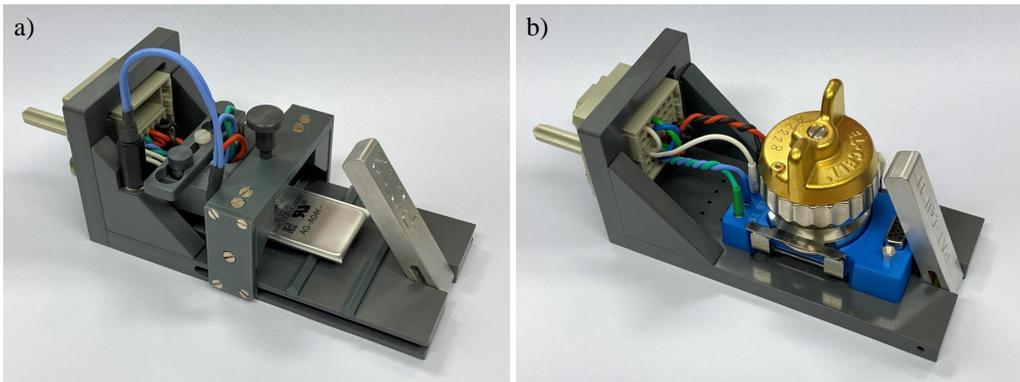


Abbildung A.2: Eingesetzte Zellschlitten zur Kontaktierung von a) Pouchzellen und b) PAT-Cell Experimentalzellen.

Tabelle A.4: Eigenschaften der beiden im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Klimaschränke Friocell 55 (*BaSyTec*-Messstand) und Vötsch VT4002 (*Solartron*-Messstand).

Eigenschaften Klimaschrank	Friocell 55	Vötsch VT4002
Temperaturbereich	0°C - 100°C	-40°C - 130°C
Temperaturschwankung	±0,5K	±1K
Innenmaße (B, T, H)	400 mm x 370 mm x 350 mm	310 mm x 230 mm x 205 mm
Anzahl Einschubplätze	12	4

A.1.4 Leerlaufspannung und Leerlaufpotentiale

In Tabelle A.5 sind die Leerlaufpotentiale der Kathode $\phi_{\text{OCP,K}}$ bei den Ladezuständen SOC_K von 0 %, 7 %, 16 %, 28 %, 41 %, 51 %, 59 %, 70 %, 80 %, 90 % und 100 % dargestellt. Außerdem sind die aus der Kennlinienanalyse in Abbildung 3.18 ermittelten Ladezustände der Vollzelle SOC mit der zugehörigen Leerlaufspannung U_{OCV} dargestellt.

Tabelle A.5: Ausgewählte Leerlaufpotentiale $\phi_{\text{OCP,K}}$ und Ladezustände SOC_K der Kathodenleerlaufkennlinie (vgl. Abbildungen 3.18 b)). Weiterhin sind die zugehörigen Leerlaufspannungen U_{OCV} und Ladezustände der Vollzelleleerlaufkennlinie aufgeführt, welche über die Kennlinienanalyse aus Abschnitt 2.2.1 und Abbildung 3.18 a) ermittelt wurden.

$\text{SOC}_K / \%$	$\phi_{\text{OCP,K}} / \text{V}$	$\text{SOC} / \%$	$U_{\text{OCV}} / \text{V}$
0	3	-	-
7	3,555	-	-
16	3,656	4	3,329
28	3,767	18	3,576
41	3,882	33	3,752
51	3,903	45	3,780
59	3,925	54	3,801
70	3,980	66	3,861
80	4,058	77	3,963
90	4,160	89	4,070
100	4,3	100	4,2

In Tabelle A.6 sind die Leerlaufpotentiale der Anode $\phi_{\text{OCP,A}}$ bei den Ladezuständen SOC_A von 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % und 100 % dargestellt. Außerdem sind die aus der Kennlinienanalyse in Abbildung 3.18 ermittelten Ladezustände der Vollzelle SOC mit der zugehörigen Leerlaufspannung U_{OCV} dargestellt.

Tabelle A.6: Ausgewählte Leerlaufpotentiale $\phi_{\text{OCP,A}}$ und Ladezustände SOC_A der Anodenleerlaufkennlinie (vgl. Abbildungen 3.18 c)). Weiterhin sind die zugehörigen Leerlaufspannungen U_{OCV} und Ladezustände der Vollzellleerlaufkennlinie aufgeführt, welche über die Kennlinienanalyse aus Abschnitt 2.2.1 und Abbildung 3.18 a) ermittelt wurden.

$\text{SOC}_A / \%$	$\phi_{\text{OCP,A}} / \text{V}$	$\text{SOC} / \%$	$U_{\text{OCV}} / \text{V}$
0	1	0	2,7
10	0,210	13	3,521
20	0,154	26	3,696
30	0,130	39	3,774
40	0,125	52	3,795
50	0,120	65	3,856
60	0,096	78	3,970
70	0,091	91	4,092
80	0,088	-	-
90	0,086	-	-
100	0,051	-	-

A.1.5 Kennlinienanalyse mit Hilfe der DVA

Die DVA ist die Ableitung der OCV-Kennlinie nach der Ladungsmenge und entspricht damit der differentiellen Spannung (siehe Abschnitt 2.1.3). Aus der DVA-Kennlinie lassen sich aus den Leerlaufspannungen charakteristische Merkmale wie z.B. Pleateaus und Stufen ableiten. Somit kann die DVA-Kennlinie als weiteres Kriterium für die Kennlinienanalyse herangezogen werden. Abbildung A.3 a) zeigt die DVA-Kennlinie der Vollzelle (schwarz) mit dem Ergebnis der Kennlinienanalyse (rot gestrichelt). Auch hier ist eine hohe Übereinstimmung der beiden Kennlinien zu erkennen. Die zugehörigen DVA-Kennlinien der Kathoden- und Anodenleerlaufkennlinie sind in b) und c) dargestellt.

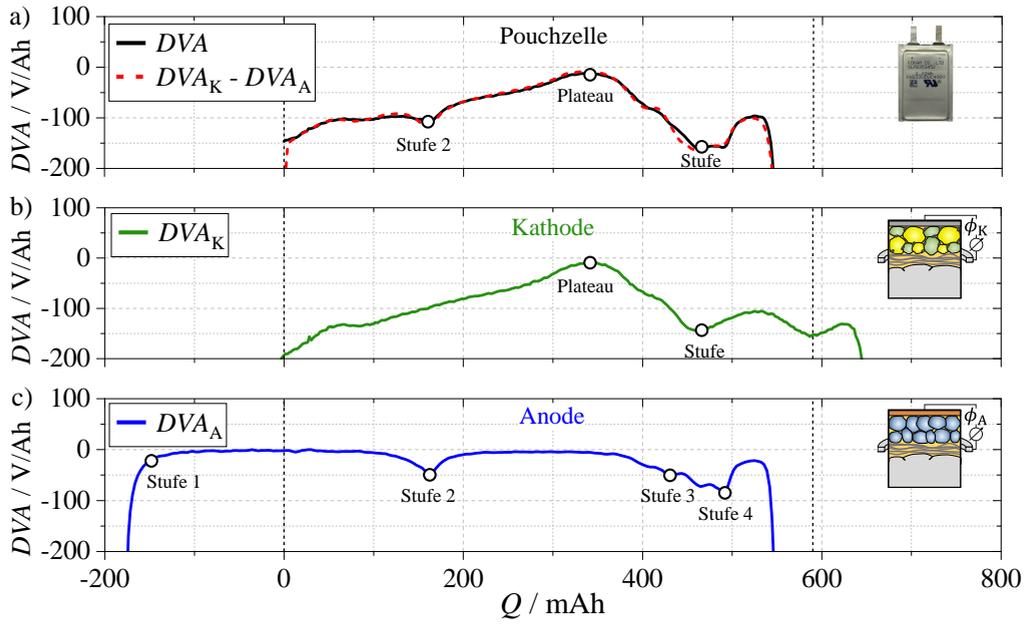


Abbildung A.3: DVA-Kennlinien zu den Leerlaufkennlinien aus Abbildung 3.18 bei $T = 25^\circ C$.

A.2 Ergänzungen zum Kapitel Modellentwicklung

A.2.1 Berechnung der Widerstände für die Stromverteilung

Aus den individuellen Impedanzelementen des in Abbildung 4.2 dargestellten Kettenleitermodells, wie RQ-Gliedern und Warburg-Impedanzelementen, kann die Stromverteilung im Impedanznetzwerk nicht ohne größeren Aufwand berechnet werden. Einfacher ist dagegen die Berechnung der Stromverteilung in einem Widerstandsnetzwerk, wie es in Abbildung 4.5 dargestellt ist. Dazu wird das vorliegende Impedanznetzwerk aus Abbildung 4.2 zunächst in ein Widerstandsnetzwerk überführt. Abbildung A.4 a) zeigt beispielhaft die Impedanz im Koppelpfad des Kettenleitermodells bestehend aus der Ladungstransferimpedanz Z_{CT} und der Impedanz zur Festkörperdiffusion $Z_{SS,Diff,ohneC}$. Die zugehörigen Polarisationswiderstände $R_{CT,pol}$ und $R_{SS,Diff,pol}$ sind durch einen grauen und einen braunen Doppelpfeil dargestellt. Es ist zu beachten, dass die Polarisationswiderstände $R_{CT,pol} + R_{SS,Diff,pol}$ zum Zeitpunkt $t = 0$ s noch nicht vollständig aufgebaut sind. Zur genauen Berechnung des zeitlichen Aufklingverhaltens wird die Impedanz $Z_{CT} + Z_{SS,Diff,ohneC}$ mit 80 RC-Gliedern nach der Formel 4.1 angepasst. Das zugehörige zeitliche Aufklingen wird nach der Formel A.1 berechnet und ist in Abbildung A.4 b) als rote Linie dargestellt.

$$R_{Koppel,Pol}(t) = R_{RC}(t) = \sum_{n=1}^{80} R_{RC,n} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{RC,n}}}\right) \quad (A.1)$$

Dabei sind $R_{RC,n}$ und $\tau_{RC,n}$ die entsprechenden Widerstände und Zeitkonstanten der 80 RC-Glieder. Die Zeitkonstanten wurden vor der Anpassung logarithmisch zwischen $\tau = 1/(2 \cdot \pi \cdot 10^{-6} \text{ Hz})$ und $\tau = 1/(2 \cdot \pi \cdot 10^6 \text{ Hz})$ verteilt, so dass nur die Parameter $R_{RC,n}$ als offene Parameter für die Anpassung verwendet wurden. Da der RC-Fit, welcher das exakte zeitliche Aufklingen der Polarisationswiderstände des Impedanzspektrums beschreibt, jedoch zu rechenintensiv ist, wurde der zeitliche Verlauf der Widerstände mit einer einfacheren Rechenroutine abgeschätzt. Dabei wird zunächst für jeden Impedanzbeitrag innerhalb des Kettenleitermodells der Polarisationswiderstand berechnet. Mit Hilfe der zugehörigen charakteristischen Zeitkonstante des jeweiligen Verlustprozesses kann daraus das zeitliche Aufklingen des Polarisationswiderstands abgeschätzt werden. Die Formel A.2 zeigt beispielhaft die Abschätzung des zeitlichen Aufklingens der Polarisationswiderstände $R_{CT,pol}$ und $R_{SS,Diff,pol}$ aus Abbildung A.4 a).

$$R_{Koppel,Pol,approx.}(t) = R_{CT,pol} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{CT}}}\right) + R_{SS,Diff,pol} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{SS,Diff}}}\right) \quad (A.2)$$

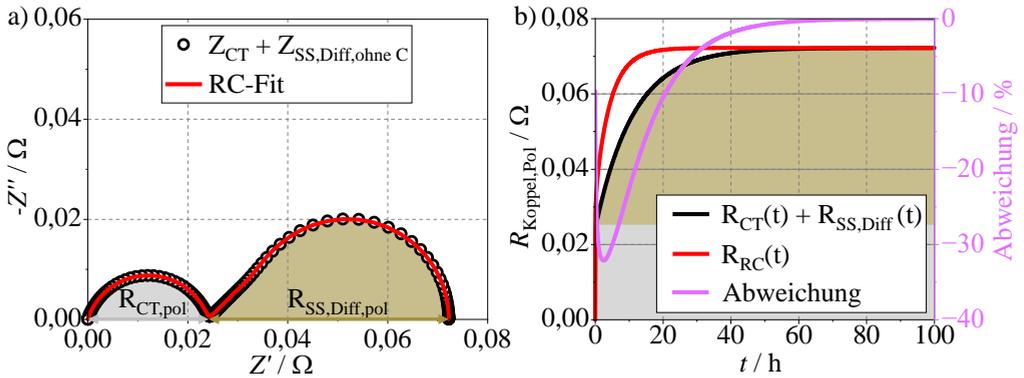


Abbildung A.4: a) Impedanz im Koppelpfad des Kettenleitermodells bestehend aus der Ladungstransferimpedanz Z_{CT} und der Impedanz zur Festkörperdiffusion $Z_{SS,Diff,ohne C}$ (schwarz) sowie ein RC-Fit von $Z_{CT} + Z_{SS,Diff,ohne C}$ mit 80 RC-Gliedern (rot). b) Zeitliches Aufklingen der Polarisationswiderstände $R_{CT}(t) + R_{SS,Diff}(t)$ (schwarz, Gleichung A.2) sowie zeitliches Aufklingen der Widerstände der 80 RC-Glieder $R_{RC}(t)$ (rot, Gleichung A.1). Zusätzlich ist die Abweichung (violett) zwischen $R_{CT}(t) + R_{SS,Diff}(t)$ und $R_{RC}(t)$ dargestellt.

Abbildung A.4 b) zeigt das zugehörige zeitliche Aufklingen als schwarze Linie. Es zeigt sich eine Abweichung vom exakten Aufklingverhalten der RC-Glieder (rote Linie). Die Abweichung beträgt bis zu -32% . Dieser Fehler wird hier jedoch zugunsten einer schnelleren Rechenzeit des Modells in Kauf genommen. Hervorzuheben ist, dass die Zeitabhängigkeit nur bei Diffusionsprozessen und hier insbesondere bei der Festkörperdiffusion aufgrund der großen Zeitkonstanten eine wichtige Rolle spielt. Alle anderen Widerstandsbeiträge sind innerhalb weniger Sekunden aufgebaut, so dass der Fehler bei der Berechnung kompletter Entladekurven mit einer Entladezeit von mehreren hundert Sekunden gegenüber dem exakten Verlauf der RC-Glieder deutlich geringer ist.

A.2.2 Diskussion der modellierten Elektrolytkonzentration

Wie bereits im Unterkapitel 4.3.2 beschrieben, handelt es sich bei der Berechnung der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration $c_{Li^+}(x,t)$ unter den Randbedingungen nach Gleichung 4.44 um eine vereinfachte Berechnung von $c_{Li^+}(x,t)$. Im Folgenden soll untersucht werden, ob diese vereinfachte Berechnungsmethode zu sinnvollen Ergebnissen führt. Dazu kann die simulierte Elektrolytkonzentration sowohl gegen Messdaten als auch gegen eine streng physikalische Simulation validiert werden. Da die Elektrolytkonzentration gemäß Unterkapitel 2.1.5 messtechnisch nur schwer erfassbar ist, ist eine Validierung gegen Messdaten im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Im Folgenden wird daher die simulierte Elektrolytkonzentration nach

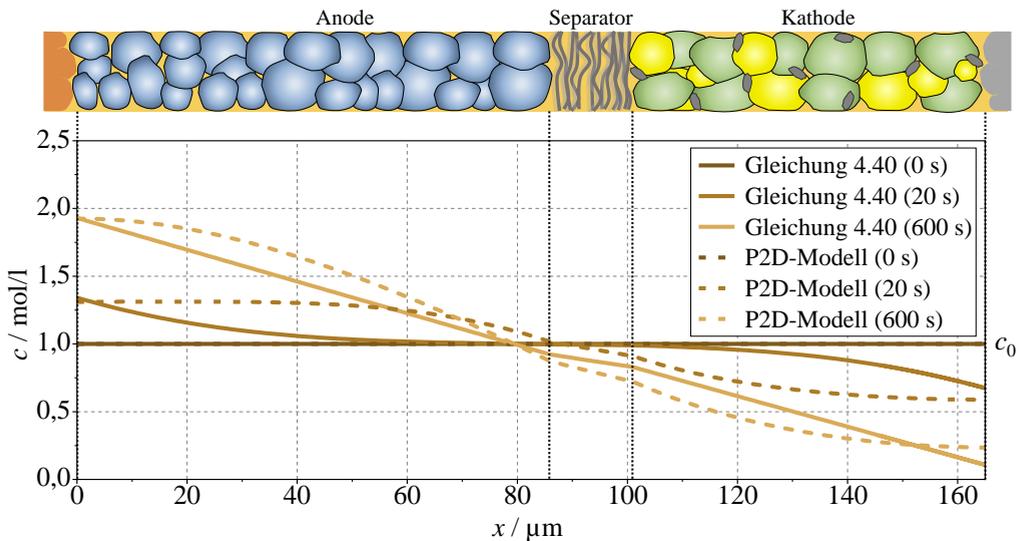


Abbildung A.5: Berechnete orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration nach Gleichung 4.40 unter den Randbedingungen nach Gleichung 4.44 sowie simulierte orts- und zeitabhängige Elektrolytkonzentration nach einem P2D-Modell modelliert in der Simulationsumgebung *COMSOL Multiphysics* für eine Entladestromrate von $2C$. Für beide Simulationsansätze wurden dieselben geometrischen und mikrostrukturellen Parameter aus Tabelle 5.6 verwendet.

Gleichung 4.40 mit der simulierten Elektrolytkonzentration eines in *COMSOL Multiphysics* implementierten pseudo-zweidimensionalen (P2D) Modells [Doy93, Ful94, Doy96, Doy97] verglichen. Sowohl für die modellierte Elektrolytkonzentration nach Gleichung 4.40 als auch für das P2D-Modell wurden die gleichen geometrischen und mikrostrukturellen Parameter aus Tabelle 5.6 angenommen.

Abbildung A.5 zeigt den Vergleich zwischen der modellierten Elektrolytkonzentration nach Gleichung 4.40 (durchgezogene Linien) und der modellierten Elektrolytkonzentration des P2D-Modells (gestrichelte Linien) für die Zeitpunkte $t = 0$ s, $t = 20$ s und $t = 600$ s und einer Entladestromrate von $2C$. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s beträgt die Elektrolytkonzentration $c_0 = 1$ mol/l. Mit fortschreitender Zeit nimmt die Elektrolytkonzentration auf der Anodenseite zu und auf der Kathodenseite ab. Für den Zeitpunkt $t = 20$ s zeigt sich eine Abweichung zwischen der simulierten Elektrolytkonzentration nach Gleichung 4.40 und dem P2D-Modell. Während das P2D-Modell für die Berechnung der Elektrolytkonzentration eine örtlich verteilte Stromdichte berücksichtigt, wird für die Berechnung der Elektrolytkonzentration nach den Randbedingungen 4.44 dieser Arbeit angenommen, dass die Stromdichte ausschließlich zwischen dem Ableiter und dem Elektrolyten ausgetauscht wird. Trotz der Abweichungen zeigt sich zum Zeitpunkt $t = 20$ s eine hohe Übereinstimmung der beiden Simulationsansätze in der Nähe des anoden- und kathodenseitigen

Ableiters. Für den stationären Zustand nach 600s zeigt sich eine akzeptable Übereinstimmung der beiden Simulationsansätze über die gesamte Zelldicke.

Zusammenfassend zeigt sich, dass mit Gleichung 4.40 eine sinnvolle Abschätzung der orts- und zeitabhängigen Elektrolytkonzentration möglich ist. Aufgrund der vereinfachten Randbedingungen nach Gleichung 4.44 müssen jedoch Abstriche hinsichtlich des exakten transienten Verhaltens der Elektrolytkonzentration in Kauf genommen werden. Diese Abweichungen werden jedoch zugunsten der einfacheren und schnelleren Berechnungsmethode nach Gleichung 4.40 im Vergleich zum P2D-Modell in Kauf genommen.

A.3 Ergänzungen zum Kapitel Modellparametrierung

A.3.1 Ergänzung zu den allgemeinen Zellparametern

In Tabelle 3.1 sind die Spezifikationen der Kokam Pouchzelle aus dem Datenblatt des Herstellers aufgeführt, wobei neben den grundlegenden Betriebsparametern (Spannungsgrenzen, Stromgrenzen, Temperaturgrenzen) die äußeren geometrischen Zellabmessungen sowie die Zellmasse angegeben sind. Nach der Zellöffnung im Abschnitt 3.2.1 wurden zusätzlich die geometrischen Abmessungen der Kathoden-, Anoden- und Separatorsheets bestimmt, welche in Tabelle 3.2 aufgeführt sind. Die einzelnen Zellkomponenten wurden mit einer Waage der Marke Ohaus (Parsippany, New Jersey, USA) gewogen, wobei die prozentuale Massenverteilung in Abbildung 5.1 a) dargestellt ist. Da der Elektrolyt während der Präparation (vgl. Abschnitt 3.2.1) nicht extrahiert, sondern im DMC-Bad ausgewaschen wird, ergibt sich die Masse des Elektrolyten durch Subtraktion der Massen der sonstigen Zellkomponenten von der Gesamtzellmasse von 12 g. Die Masse der Pouchzelle setzt sich zusammen aus der Masse des Pouchbags und der beiden Ableitertabs (9%), des Anodenableiters (13,4%), des Anodenaktivmaterials (20,5%), des Separators (2,4%), des Elektrolyten (14,7%), des Kathodenaktivmaterials (34,3%) und des Kathodenableiters (5,7%). Die Masse des gesamten Aktivmaterials der Zelle, welches zur Speicherung von Lithium beiträgt, beträgt nur etwas mehr als die Hälfte der Gesamtzellmasse (54,8%). Die andere Hälfte der Zellmasse (45,2%) besteht aus nichtspeicherfähigen Materialien, welche aber für den Betrieb der Pouchzelle unverzichtbar sind (vgl. Abschnitt 2.1.2). Aus der Masse der einzelnen Zellkomponenten und den geometrischen Abmessungen (vgl. Tabelle 3.2 und Tabelle 5.1) lassen sich die Dichten der einzelnen Zellkomponenten bestimmen, welche in Abbildung 5.1 b) dargestellt sind. Es zeigt sich, dass die Dichte des Anodenableiters (Kupfer) mit einem Wert von $8,8 \text{ g/cm}^3$ deutlich dominiert, gefolgt vom Kathodenaktivmaterial mit $4,2 \text{ g/cm}^3$. Alle anderen Komponenten haben eine Dichte zwischen $1,5 \text{ g/cm}^3$ (Separator) und 3 g/cm^3 (Kathodenableiter aus Aluminium). Die Dichte des Pouchbags und der Ableitertabs wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgrund des schwer zu ermittelnden Volumens der beiden Komponenten nicht bestimmt und ist daher nicht angegeben. Die ermittelten Dichten der einzelnen Materialien wurden mit Literaturangaben verglichen [Gre12, Hol16, Mar05, Che17, Poh15, Kam02]. Da der Elektrolyt der Pouchzelle nicht entnommen bzw. analysiert wurde, wird hier beispielhaft die Dichte von $1,3 \text{ g/cm}^3$ eines auf LiPF_6 basierenden Elektrolyten der Firma Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA) zum Vergleich herangezogen¹. Mit Ausnahme des Separators und des Elektrolyten zeigt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen den in dieser Arbeit ermittelten Dichten und den Literaturdaten. Zum einen sind der verwendete Typ des Separators sowie des Elektrolyten unbekannt. Zum anderen weist der Separator eine geringe Masse auf, wodurch die Abweichung

¹ 1.0 M LiPF_6 in EC:DMC = 50:50 (v/v), battery grade

zwischen der gemessenen Dichte vom Literaturwert zusätzlich auf eine Messungenauigkeit der Separatormasse zurückgeführt werden kann. Darüber hinaus wurde die Masse des Elektrolyten, wie bereits beschrieben, aus der Gesamtzellmasse abzüglich der Masse der übrigen Zellkomponenten ermittelt. Fehler bei der Bestimmung der Massen der einzelnen Zellkomponenten wirken sich somit auf die Berechnung der Elektrolytdichte aus. Im Kapitel 7 werden die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Dichten der einzelnen Zellkomponenten zur Bestimmung der Zellmasse bei variierenden Zellparametern verwendet.

A.3.2 Ergebnisse aus den CNLS-Fits

Die Tabellen A.7 und A.8 enthalten die Ergebnisse der CNLS-Fits (vgl. Abschnitt 2.2.2.4) nach Anpassung der Ersatzschaltbildmodelle aus Abbildung 5.6 a) und b) an die in Abschnitt A.8 aufgeführten Kathoden- und Anodenimpedanzen der Kokam Pouchzelle gemessen im symmetrischen Experimentalzellaufbau (vgl. Abschnitt 3.4). Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte der analysierten Kathoden- und Anodenimpedanzen für SOC_K und SOC_A .

Tabelle A.7: Ergebnisse des CNLS-Fits gemäß Abbildung 5.6 an die Kathodenimpedanzen gemessen im symmetrischen Experimentalzelllaufbau.

$SOC_K / \%$	7	16	28	41	51	59	70	80	90	100
$SOC / \%$	-	4	18	33	45	54	66	77	89	100
L_{mess} / H	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$
$r_{0,K} / \Omega \text{cm}^2$	1,1	1,6	1,5	1,5	1,2	1,8	2	1,7	1,6	2
$r_{CR,K} / \Omega \text{cm}^2$	5,65	8,725	8,2	6,3	5,1	6,3	7,85	6,4	6,1	5,75
$f_{CR,K} / \text{Hz}$	$2,9 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$
$n_{CR,K} / -$	0,81	0,81	0,82	0,81	0,82	0,8	0,79	0,81	0,82	0,79
$r_{el,K} / \Omega \text{cm}^2$	0,068	0,068	0,068	0,068	0,068	0,068	0,068	0,068	0,068	0,068
$r_{\text{Ion},K} / \Omega \text{cm}^2$	11,25	19,125	14,625	15,75	15,75	17,25	19,5	16,5	9,75	13,5
$r_{CT,K} / \Omega \text{cm}^2$	153,33	58	12,2	8,4	5	6,6	5,8	5,13	4,46	7,8
$f_{CT,K} / \text{Hz}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	1,2	5,4	8,1	$1,2 \cdot 10^1$	$1,4 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^1$	$1,7 \cdot 10^1$	$2,3 \cdot 10^1$	$1,4 \cdot 10^1$
$n_{CT,K} / -$	0,88	0,86	0,88	0,88	0,88	0,89	0,87	0,86	0,89	0,88
$r_{SS,K} / \Omega \text{cm}^2$	38,66	15,33	8,53	8,33	5,66	6,73	7,4	6,73	7,6	7
$f_{SS,K} / \text{Hz}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
$n_{SS,K} / -$	0,43	0,43	0,5	0,5	0,5	0,46	0,5	0,5	0,5	0,5
$C_{\text{diff},K} / F/\text{cm}^2$	$8,6 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$6,6 \cdot 10^4$	$8,6 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^4$

Tabelle A.8: Ergebnisse des CNLS-Fits gemäß Abbildung 5.6 an die Anodenimpedanzen gemessen im symmetrischen Experimentalzelllaufbau.

$SOC_A / \%$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$SOC / \%$	13	26	39	52	65	78	91	-	-	-
L_{mess} / H	$6 \cdot 10^{-7}$									
$r_{0,A} / \Omega cm^2$	1,6	1,5	1,4	1,1	2	1,5	2,2	1,4	1,6	1,9
$r_{CR,A} / \Omega cm^2$	0,01	0,01	0,01	0,03	0,07	0,02	0,055	0,015	0,02	0,02
$f_{CR,A} / Hz$	$4,6 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$							
$n_{CR,A} / -$	0,98	0,98	0,98	0,98	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
$r_{el,A} / \Omega cm^2$	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022
$r_{ion,A} / \Omega cm^2$	13,05	15,3	17,1	16,2	18,6	15,08	16,65	13,28	13,5	17,55
$r_{CT,A} / \Omega cm^2$	3,83	3,66	4,33	4,11	4,22	3,5	3,55	3,22	3,22	3,11
$f_{CT,A} / Hz$	$3,6 \cdot 10^1$	$4,1 \cdot 10^1$	$3,8 \cdot 10^1$	$4,1 \cdot 10^1$	$3,9 \cdot 10^1$	$4,1 \cdot 10^1$	$3,8 \cdot 10^1$	$4,1 \cdot 10^1$	$4,1 \cdot 10^1$	$3,8 \cdot 10^1$
$n_{CT,A} / -$	0,76	0,75	0,76	0,76	0,79	0,76	0,76	0,78	0,76	0,77
$r_{SEI,A} / \Omega cm^2$	3,78	3,89	4,44	4,39	4,44	4,39	4,56	4,28	4,56	5,5
$f_{SEI,A} / Hz$	$2,1 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^2$
$n_{SEI,A} / -$	0,79	0,79	0,78	0,79	0,8	0,79	0,79	0,79	0,79	0,77
$r_{SS,A} / \Omega cm^2$	9,5	10,17	10	11,39	15,93	22,22	21,11	14,44	11,39	13,06
$f_{SS,A} / Hz$	$3 \cdot 10^{-3}$									
$n_{SS,A} / -$	0,41	0,41	0,41	0,41	0,43	0,41	0,41	0,4	0,41	0,4
$C_{diff,A} / F/cm^2$	$6,1 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^4$	$8,8 \cdot 10^4$	$9,4 \cdot 10^4$	$8,8 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$

A.3.3 Berechnung der Peakfrequenz des Ladungstransferprozesses

In diesem Abschnitt wird die Peakfrequenz des Ladungstransferprozesses in Abhängigkeit vom Lithierungsgrad soc und der Elektrolytkonzentration c_{Li^+} hergeleitet.

Der Ladungstransferprozess wird mit Hilfe eines RQ-Glieds nach Gleichung 4.20 beschrieben, wobei sich die Peakfrequenz f_{CT} eines RQ-Glieds wie folgt berechnet:

$$f_{CT} = \frac{1}{2\pi \cdot \tau_{CT}} = \frac{1}{2\pi \cdot R_{CT} Q_{CT}} \quad (A.3)$$

Nach Schönleber et al. [Sch17a] zeigt der spezifische Ladungstransferwiderstand $\rho_{CT} = R_{CT} \cdot A_{akt}$ folgende Abhängigkeit vom Lithierungsgrad soc :

$$\rho_{CT}(soc) \propto \frac{1}{soc^\alpha \cdot (100 - soc)^{1-\alpha}} \quad (A.4)$$

wodurch sich für die Peakfrequenz f_{CT} die in Gleichung A.5 dargestellte Abhängigkeit vom Lithierungsgrad ergibt, wenn Q_{CT} keine Abhängigkeit vom Lithierungsgrad aufweist, was im Folgenden vereinfachend angenommen wird.

$$f_{CT}(soc) \propto soc^\alpha \cdot (100 - soc)^{1-\alpha} \quad (A.5)$$

Nachfolgend soll die Abhängigkeit der Peakfrequenz f_{CT} von der Elektrolytkonzentration c_{Li^+} hergeleitet werden. Nach [Rog00, Sur02, Kob05, Sch17a, Sch17b] gilt für den spezifischen Ladungstransferwiderstand.

$$\rho_{CT} = \frac{1}{j_0} \cdot \frac{RT}{F} \quad (A.6)$$

mit folgender Abhängigkeit der Austauschstromdichte j_0 von der Leitsalzkonzentration c_{Li^+}

$$j_0 \propto c_{Li^+}^{1-\alpha} \quad (A.7)$$

Der spezifische Ladungstransferwiderstand ρ_{CT} zeigt damit folgende Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration:

$$\rho_{\text{CT}}(c_{\text{Li}^+}) \propto \frac{1}{c_{\text{Li}^+}^{1-\alpha}} \quad (\text{A.8})$$

woraus sich die Abhängigkeit der Peakfrequenz des Ladungstransferprozesses f_{CT} von der Leitsalzkonzentration c_{Li^+} wie folgt ergibt:

$$f_{\text{CT}}(c_{\text{Li}^+}) \propto c_{\text{Li}^+}^{1-\alpha} \quad (\text{A.9})$$

Kombiniert man Gleichung A.5 mit Gleichung A.9, so erhält man die Peakfrequenz f_{CT} in Abhängigkeit vom Lithierungsgrad soc und der Leitsalzkonzentration c_{Li^+} :

$$f_{\text{CT}}(\text{soc}, c_{\text{Li}^+}) \propto \text{soc}^\alpha \cdot (100 - \text{soc})^{1-\alpha} \cdot c_{\text{Li}^+}^{1-\alpha} \quad (\text{A.10})$$

Wie bereits im Abschnitt 5.3.3 gezeigt, wird aus Sicherheitsgründen nicht der gesamte Kapazitätsbereich der Elektrode ausgenutzt. Mit den Parametern β , v und $f_{\text{CT},0}$ kann die Formel A.10 so gestreckt/gestaucht, horizontal verschoben und vertikal verschoben werden, dass der aktive Bereich der Elektrode korrekt abgebildet wird:

$$f_{\text{CT}}(\text{soc}, c_{\text{Li}^+}) = f_{\text{CT},0} \cdot (\beta \cdot \text{soc} - v)^\alpha \cdot (100 - (\beta \cdot \text{soc} - v))^{1-\alpha} \cdot c_{\text{Li}^+}^{1-\alpha} \quad (\text{A.11})$$

Mit der Formel A.11 wird die Abhängigkeit der Peakfrequenz des Ladungstransferprozesses vom Ladezustand und der Leitsalzkonzentration der beiden Modelle aus Kapitel 4 berücksichtigt. Abbildung 5.9 zeigt die entsprechenden Verläufe von f_{CT} für die Kathode und die Anode.

A.4 Ergänzungen zum Kapitel Modellanwendung

A.4.1 Entwicklung anwendungsspezifischer Zelldesigns

Die Tabelle A.9 zeigt die mit Hilfe der Routine aus Abbildung 7.12 ermittelten Parametersätze anwendungsspezifischer Zelldesigns für die geforderten Stromraten I_C von 0,5C, 1C, 2C, 3C, 5C, 10C, 15C und 20C basierend auf der Zellchemie der Kokam HE Pouchzelle.

Tabelle A.9: Parametersätze anwendungsspezifischer Zelldesigns für verschiedene geforderte Stromraten I_C .

Parameter	Wert							
I_C/C	0,5	1	2	3	5	10	15	20
C_N/mAh	1037	815	605	519	402	291	232	191
$W_{grav.}/Wh/kg$	210,2	197,8	181,5	171,2	157,8	138,4	124,4	111,8
$P_{grav.}/W/kg$	100,6	185,5	333,8	467,1	702,3	1188,6	1553,4	1817,5
$W_{vol.}/Wh/l$	453,7	414,1	366,2	338,6	303,3	257,7	227,0	199,9
$P_{vol.}/W/l$	217,3	388,4	673,3	923,6	1350,4	2212,8	2834,0	3249,6
$L_K/\mu m$	92,5	79,5	64,6	58,6	47,5	38,3	31,8	28,8
$\epsilon_{AM,K}/-$	0,727	0,665	0,608	0,575	0,549	0,493	0,474	0,431
$\epsilon_{Pore,K}/-$	0,200	0,238	0,264	0,287	0,281	0,320	0,327	0,359
$\epsilon_{LR,K}/-$	0,073	0,098	0,128	0,138	0,170	0,187	0,199	0,210
$\tau_{Pore,K}/-$	4,26	3,65	3,32	3,07	3,14	2,79	2,73	2,51
$\tau_{LR,K}/-$	3,70	3,20	2,79	2,69	2,43	2,31	2,24	2,18
$a_{V,K}/1/\mu m$	1,170	1,115	1,077	1,042	1,052	0,994	0,984	0,937
$L_A/\mu m$	146,5	117,5	90,5	80,5	63,5	46,5	38,4	32,4
$\epsilon_{AM,A}/-$	0,802	0,786	0,759	0,732	0,718	0,711	0,686	0,669
$\epsilon_{Pore,A}/-$	0,198	0,214	0,241	0,268	0,282	0,289	0,314	0,331
$\tau_{Pore,A}/-$	5,95	5,45	4,77	4,25	4,02	3,92	3,57	3,37
$a_{V,A}/1/\mu m$	0,439	0,430	0,415	0,401	0,393	0,389	0,375	0,366

A.5 Betreute Studentische Arbeiten

- Marc-Robin Willikens, *Investigation and modeling of the nonlinear behavior for lithium-ion batteries*, Masterarbeit, Extern bei der Hilti AG (2020).
- Zeineb Frikha, *Elektrodencharakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien mittels Impedanzspektroskopie*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2020).
- Fatih Contur, *Evaluation eines Messverfahrens zur Bestimmung des Elektrolytdiffusionskoeffizienten von Lithium-Ionen-Batterien*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2020).
- Björn Merkel, *Experimentelle Bestimmung des orts- und zeitabhängigen Elektrolytpotentials in Lithium-Ionen-Batterien*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2021).

A.6 Veröffentlichungen

- B. Hauck, W. Wang, and Y. Xue, "On the model granularity and temporal resolution of residential PV-battery system simulation", *Developments in the Built Environment*, vol. 6, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2021.100046>
- S. Hori, R. Kanno, X. Sun, S. Song, M. Hirayama, B. Hauck, M. Dippon, S. Dierickx, E. Ivers-Tiffée, "Understanding the impedance spectra of all-solid-state lithium battery cells with sulfide superionic conductors", *Journal of Power Sources*, vol. 556, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232450>

A.7 Tagungsbeiträge

- B. Hauck, M. Dippon, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Model based parametrization of advanced fast charging procedures*, ABAA 12 (Ulm, Germany), 06.10. - 09.10.2019
- B. Hauck, M. Dippon, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Model based fast charging protocol for lithium-ion batteries*, Batterieforum Deutschland (Berlin, Germany), 22.01. - 24.01.2020
- B. Hauck, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Physically based voltage prediction for lithium-ion-batteries using transmission line models*, Kraftwerk Batterie | Advanced Battery Power (Online), 27.04. - 29.04.2021

- B. Hauck, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Physically based voltage prediction for lithium-ion-batteries using transmission line models*, 240th ECS Meeting (Online), 10.10. - 14.10.2021
- B. Hauck, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Advanced Transmission Line Modeling Predicting the Cell Voltage for Lithium-Ion-Batteries*, International Battery Seminar & Exhibit (Orlando, Florida - USA), 28.03. - 31.03.2022
- B. Hauck, M. Weiss, E. Ivers-Tiffée, *Cell Voltage Prediction for Lithium-Ion-Batteries using Transmission Line Models*, International Meeting on Lithium Batteries 2022 (Sydney, Australia), 26.06. - 01.07.2022

A.8 Zelldatenbank

Zellnummer	Zelltyp	Messung
AG-A04E-7871	Kathodenhalbzelle	Formierung (Abb. 3.8)
AG-A04E-7809	Anodenhalbzelle	Formierung (Abb. 3.9)
AG-A04E-7558	Experimentalvollzelle	Elektrolytvariation (E1) (Abb. 3.13)
AG-A04E-7590	Experimentalvollzelle	Elektrolytvariation (E1) (Abb. 3.13)
AG-A04E-7591	Experimentalvollzelle	Elektrolytvariation (E1) (Abb. 3.13)
AG-A04E-7552	Experimentalvollzelle	Elektrolytvariation (E2) (Abb. 3.13)
AG-A04E-7556	Experimentalvollzelle	Elektrolytvariation (E2) (Abb. 3.13)
AG-A04E-7587	Experimentalvollzelle	Elektrolytvariation (E2) (Abb. 3.13)
AG-A04E-7555	Experimentalvollzelle	Elektrolytvariation (E3) (Abb. 3.13)
AG-A04E-7557	Experimentalvollzelle	Elektrolytvariation (E3) (Abb. 3.13)
AG-A04E-7560	Experimentalvollzelle	Elektrolytvariation (E4) (Abb. 3.13)
AG-A04E-7588	Experimentalvollzelle	Elektrolytvariation (E4) (Abb. 3.13)
AG-A04E-7589	Experimentalvollzelle	Elektrolytvariation (E4) (Abb. 3.13)
AG-A04E-7664	Experimentalvollzelle	Separatorvariation (S1) (Abb. 3.14)
AG-A04E-7665	Experimentalvollzelle	Separatorvariation (S1) (Abb. 3.14)
AG-A04E-7666	Experimentalvollzelle	Separatorvariation (S1) (Abb. 3.14)
AG-A04E-7667	Experimentalvollzelle	Separatorvariation (S2) (Abb. 3.14)
AG-A04E-7668	Experimentalvollzelle	Separatorvariation (S2) (Abb. 3.14)
AG-A04E-7669	Experimentalvollzelle	Separatorvariation (S2) (Abb. 3.14)
AG-A04E-7704	Experimentalvollzelle	Separatorvariation (S3) (Abb. 3.14)
AG-A04E-7707	Experimentalvollzelle	Separatorvariation (S3) (Abb. 3.14)
AG-A04E-7729	Experimentalvollzelle	Separatorvariation (S4) (Abb. 3.14)
AG-A04E-7730	Experimentalvollzelle	Separatorvariation (S4) (Abb. 3.14)
AG-A04E-7730	Experimentalvollzelle	C-Raten (Abb. 3.15, 6.2, 6.3)
AG-A04K-6251	Kokam Pouchzelle	OCV-Kennlinie, C-Raten (Abb. 3.13, 3.14, 3.17, 5.5, 6.4))
AG-A04K-6252	Kokam Pouchzelle	OCV-Kennlinie, C-Raten (Abb. 3.13, 3.14, 3.17, 5.5, 6.4))
AG-A04K-7653	Kokam Pouchzelle	OCV-Kennlinie (Abb. 3.17, 5.5, 6.4))
AG-A04K-7654	Kokam Pouchzelle	OCV-Kennlinie (Abb. 3.17, 5.5, 6.4))

AG-A04K-7655	Kokam Pouchzelle	OCV-Kennlinie (Abb. 3.17, 5.5, 6.4))
AG-A04K-7656	Kokam Pouchzelle	OCV-Kennlinie (Abb. 3.17, 5.5, 6.4))
AG-A04E-7661	Anodenhalbzelle	OCP-Kennlinien (Abb. 3.18)
AG-A04E-7662	Anodenhalbzelle	OCP-Kennlinien (Abb. 3.18)
AG-A04E-7663	Anodenhalbzelle	OCP-Kennlinien (Abb. 3.18)
AG-A04E-7058	Kathodenhalbzelle	OCP-Kennlinien (Abb. 3.18)
AG-A04E-7059	Kathodenhalbzelle	OCP-Kennlinien (Abb. 3.18)
AG-A04E-7060	Kathodenhalbzelle	OCP-Kennlinien (Abb. 3.18)
AG-A04K-8275	Kokam Pouchzelle	C-Raten (Abb. 3.19, 6.4, 6.8)
AG-A04K-7724	Kokam Pouchzelle	EIS @ $SOC = \text{var.}$ (Abb. 3.16, 3.20, 3.21)
AG-A04E-7848	Experimentalvollzelle	EIS @ $SOC = \text{var.}$ (Abb. 3.16, 3.23)
AG-A04E-7897	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 7\%$
AG-A04E-7898	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 7\%$
AG-A04E-7831	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 16\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7932	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 16\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7900	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 28\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7901	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 28\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7923	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 41\%$ (Abb. 3.23, 5.8)
AG-A04E-7924	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 41\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7879	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 51\%$ (Abb. 3.23, 5.6, 5.8)
AG-A04E-7880	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 51\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7925	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 59\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7926	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 59\%$ (Abb. 3.20, 3.23, 5.8, 6.1)
AG-A04E-7933	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 70\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7956	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 70\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7954	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 80\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7955	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 80\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7994	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 90\%$ (Abb. 3.23, 5.8)
AG-A04E-7995	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 90\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7996	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 100\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7997	Symmetr. Kathodenzelle	EIS @ $SOC_K = 100\%$ (Abb. 5.8)

AG-A04E-7818	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 10\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7819	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 10\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7834	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 20\%$ (Abb. 3.23, 5.8)
AG-A04E-7866	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 20\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7787	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 30\%$ (Abb. 3.23, 5.8)
AG-A04E-7803	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 30\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7785	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 40\%$ (Abb. 3.20, 3.23, 5.8, 6.1)
AG-A04E-7786	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 40\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7636	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 50\%$ (Abb. 5.6, 5.8)
AG-A04E-7677	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 50\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7691	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 50\%$ (Abb. 3.11, 5.8)
AG-A04E-7719	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 60\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7720	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 60\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7718	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 70\%$ (Abb. 3.23, 5.8)
AG-A04E-7833	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 70\%$ (Abb. 5.8)
AG-A04E-7688	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 80\%$
AG-A04E-7694	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 80\%$
AG-A04E-7692	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 90\%$
AG-A04E-7693	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 90\%$
AG-A04E-7831	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 100\%$
AG-A04E-7832	Symmetr. Anodenzelle	EIS @ $SOC_A = 100\%$
AG-A04E-6221	Experimentalvollzelle	OCP-Kennlinien (Abb. 5.5)
AG-A04E-6235	Experimentalvollzelle	OCP-Kennlinien (Abb. 5.5)
AG-A04E-7492	Experimentalvollzelle	OCP-Kennlinien (Abb. 5.5)
AG-A04E-7729	Experimentalvollzelle	OCP-Kennlinien (Abb. 5.5)
AG-A04E-7730	Experimentalvollzelle	OCP-Kennlinien (Abb. 5.5)
AG-A04K-8277	Pouchzelle	C-Raten (Abb. 6.8)

A.9 Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bezeichnung
AM	Aktivmaterial
BEV	batterieelektrisches Fahrzeug (engl. battery electric vehicle)
BMS	Batteriemanagementsystem (engl. battery management system)
CC	Constant Current
CV	Constant Voltage
CNLS	Complex Nonlinear Least Square
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DRT	Distribution of Relaxation Times
DVA	Differential Voltage Analysis
EC	Ethylcarbonat
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
ESB	Ersatzschaltbild
FEM	Finite-Elemente-Methode
FIB	Focus Ion Beam
FLW	Finite Length Warburg
FSW	Finite Space Warburg
GF	Glasfaser
HE	Hochenergie
HL	Hochleistung
IAM-ET	Institut für Angewandte Materialien - Elektrochemische Technologien
ICA	Incremental Capacity Analysis
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LIN-KK	Linearer Kramers-Kronig
LCO	LiCoO ₂
LTO	Lithiumtitanat
MRI	Magnetic Resonance Imaging

NCA	$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$
NMC	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidon
NTC	Negative Temperatur Coefficient
OCV	Open Circuit Voltage
OCP	Open Circuit Potential
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PET	Polyethylenterephthalat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PEEK	Polyetheretherketon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEI	Solid Electrolyte Interface
SOC	State of Charge
soc	Lithiierungsgrad
SEM	Scanning Electron Microscope
TLM	Kettenleitermodell (engl. transmission line model)
VC	Vinylencarbonat
X-ray	Röntgenstrahlen

A.10 Symbolverzeichnis

Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	m^2
C	Kapazität	F
C_N	Nennkapazität	Ah
C_{Diff}	Differentielle Kapazität	F
C_0	volumenspezifische differentielle Kapazität	F/m^3
$D_{Diff,i}$	Diffusionskoeffizient der Spezies i	m^2/s
F	Faradaykonstante	As/mol
I	Strom	A
I_C	Stromrate	C
I_n	Besselfunktion erster Art und n -ter Ordnung	-
L	Induktivität	H
L_{Mess}	Messplatzinduktivität	H
L_i	Schichtdicke des Mediums i	m
P	Leistung	W
$P_{grav.}$	Gravimetrische Leistungsdichte	W/kg
$P_{vol.}$	Volumetrische Leistungsdichte	W/m^3
Q	Ladungsmenge	Ah
R	Universelle Gaskonstante	J/(mol K)
R_0	ohmscher Widerstand	Ω
R_{Pol}	Polarisationswiderstand	Ω
T	absolute Temperatur	K
U	Spannung	V
V	Volumen	m^3
W	Energie	Wh
$W_{grav.}$	Gravimetrische Energiedichte	Wh/kg
$W_{vol.}$	Volumetrische Energiedichte	Wh/m^3
Z	Impedanz	Ω

z	Ladungszahl	1
Z'	Realteil der Impedanz	Ω
Z''	Imaginärteil der Impedanz	Ω
a_V	volumenspezifische aktive Oberfläche	$1/\mu\text{m}$
b	Breite	m
d	Dicke	m
$c_{\text{Li,max}}$	Maximale Lithiumkonzentration im Aktivmaterial	mol/l
c_{Li^+}	Elektrolytkonzentration	mol/l
f	Frequenz	Hz
i	Strom	A
j	Stromdichte	A/m^2
j_0	Austauschstromdichte	A/m^2
n_i	Anzahl an Voxeln des Mediums i	1
l	Länge	m
m	Masse	kg
n	Konstantphasenexponent	1
t	Zeit	s
t^+	Transportzahl	1
p_S	Partikelgröße	m
r	Widerstand	Ωcm^2
r_0	Ohmscher Widerstand	Ωcm^2
r_{Pol}	Polarisationswiderstand	Ωcm^2
x	Ort	m

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α	Durchtritts-/Symmetriefaktor	1
α_B	Bruggeman-Koeffizient	1
β	Streck-/Stauchfaktor	1
χ_1	Impedanz des elektronischen Pfads im Kettenleitermodell	Ω/m

χ_2	Impedanz des ionischen Pfads im Kettenleitermodell	Ω/m
ε_i	Volumenanteil des Mediums i	%
η	Überspannung	V
λ	Eindringtiefe Kettenleitermodell	m
ν	Verschiebungsfaktor	1
ω	Kreisfrequenz	1/s
ρ	flächenspezifischer Widerstand	Ωcm^2
σ	Elektronische Leitfähigkeit	S/m
τ	Zeitkonstante	s
τ_i	Tortuosität des Mediums i	1
ϕ	Potential	V
φ	Phasenwinkel	°
π	Kreiszahl	1
ζ	Impedanz im Koppelpfad des Kettenleitermodells	Ωm

Indizes

Symbol	Bezeichnung
0	Gleichgewicht
A	Anode
AM	Aktivmaterial
CC	Ableiter CC (engl. current collector)
CPE	Konstantphasenelement CPE (engl. constant phase element)
CR	Kontaktwiderstand CR (engl. contact resistance)
CT	Ladungstransfer CT (engl. charge transfer)
Diff	Diffusion
K	Kathode
LR	Leitruß
Pore	Pore
S	Separator
SEI	Solid Electrolyte Interphase

SS	Festkörper SS (engl. solid state))
akt	Aktivmaterial/Elektrolyt Grenzfläche
eff	effektiv
el	elektronisch
i	Index für eine Materialphase/Spezies
ion	ionisch
max	maximal
min	minimal

Literaturverzeichnis

- [Aba16] ABARBANEL, D. W., NELSON, K. J. und DAHN, J. R., „Exploring Impedance Growth in High Voltage NMC/Graphite Li-Ion Cells Using a Transmission Line Model“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Nr. 3, S. A522–A529, 2016, <https://doi.org/10.1149/2.0901603jes>
- [Abe05] ABE, Takeshi, SAGANE, Fumihiko, OHTSUKA, Masahiro, IRIYAMA, Yasutoshi und OGUMI, Zempachi, „Lithium-Ion Transfer at the Interface Between Lithium-Ion Conductive Ceramic Electrolyte and Liquid Electrolyte-A Key to Enhancing the Rate Capability of Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 152, Nr. 11, S. A2151, 2005, <https://doi.org/10.1149/1.2042907>
- [Abr04] ABRAHAM, Daniel P., POPPEN, Steven D., JANSEN, Andrew N., LIU, Jun und DEES, Dennis W., „Application of a lithium–tin reference electrode to determine electrode contributions to impedance rise in high-power lithium-ion cells“. *Electrochimica Acta*, Bd. 49, Nr. 26, S. 4763–4775, 2004, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.040>
- [Aga92] AGARWAL, Pankaj, ORAZEM, Mark E. und GARCIA-RUBIO, Luis H., „Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy: I . Demonstration of Applicability“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 139, Nr. 7, S. 1917–1927, 1992, <https://doi.org/10.1149/1.2069522>
- [Aga95] AGARWAL, Pankaj, ORAZEM, Mark E. und GARCIA-RUBIO, Luis H., „Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy: III . Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 142, Nr. 12, S. 4159–4168, 1995, <https://doi.org/10.1149/1.2048479>
- [Alm19] ALMAR, L., JOOS, J., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Microstructural feature analysis of commercial Li-ion battery cathodes by focused ion beam tomography“. *Journal of Power Sources*, Bd. 427, S. 1–14, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.019>
- [Ami15] AMIN, Ruhul, RAVNSBÆK, Dorthe Bomholdt und CHIANG, Yet-Ming, „Characterization of Electronic and Ionic Transport in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$. 8

- Co 0.15 Al 0.05 O₂ (NCA)“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 162, Nr. 7, S. A1163–A1169, 2015, <https://doi.org/10.1149/2.0171507jes>
- [Aro00] ARORA, Pankaj, DOYLE, Marc, GOZDZ, Antoni S., WHITE, Ralph E. und NEWMAN, John, „Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources*, Bd. 88, Nr. 2, S. 219–231, 2000, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00527-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00527-3)
- [Ash20] ASHTON, Thomas E., BAKER, Peter J., BAUER, Dustin, GROVES, Alexandra R., SOTELO-VAZQUEZ, Carlos, KAMIYAMA, Takashi, MATSUKAWA, Takeshi, KOJIMA, Kenji M. und DARR, Jawwad A., „Multiple diffusion pathways in Li_xNi_{0.77}Co_{0.14}Al_{0.09}O₂ (NCA) Li-ion battery cathodes“. *Journal of Materials Chemistry A*, Bd. 8, Nr. 23, S. 11545–11552, 2020, <https://doi.org/10.1039/d0ta03809a>
- [Aur98] AURBACH, Doron, LEVI, Mikhail D., LEVI, Elena, TELLER, Hanan, MARKOVSKY, Boris, SALITRA, Gregory, HEIDER, Udo und HEIDER, Lilia, „Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 145, Nr. 9, S. 3024–3034, 1998, <https://doi.org/10.1149/1.1838758>
- [Bar99] BARSOUKOV, Evgenij, „Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes: in situ impedance investigation of thickness and potential dependence“. *Solid State Ionics*, Bd. 116, Nr. 3-4, S. 249–261, 1999, [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00411-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00411-1)
- [BaS23a] BASYTEC GMBH, „BaSyTec, Battery - System - Technology, CMU Cell Measurement Unit“, 2023, <https://basytec.de/prospekte/CMU.pdf>, (21.02.2023)
- [BaS23b] BASYTEC GMBH, „BaSyTec, Battery - System - Technology, CTS Cell Test System“, 2023, <https://basytec.de/prospekte/2023{ }02{ }BaSyTecCTS.pdf>, (21.02.2023)
- [Bel14] BELT, Jeffrey R., BERNARDI, Dawn M. und UTGIKAR, Vivek, „Development and Use of a Lithium-Metal Reference Electrode in Aging Studies of Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 161, Nr. 6, S. A1116–A1126, 2014, <https://doi.org/10.1149/2.062406jes>
- [Bis99] BISQUERT, Juan, GARCIA-BELMONTE, Germà, FABREGAT-SANTIAGO, Francisco und COMPTE, Albert, „Anomalous transport effects in the impedance of porous film

- electrodes“. *Electrochemistry Communications*, Bd. 1, Nr. 9, S. 429–435, 1999, [http://doi.org/10.1016/S1388-2481\(99\)00084-3](http://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00084-3)
- [Bol22] BOLAY, Linda J., SCHMITT, Tobias, HEIN, Simon, MENDOZA-HERNANDEZ, Omar S., HOSONO, Eiji, ASAKURA, Daisuke, KINOSHITA, Koichi, MATSUDA, Hirofumi, UMEDA, Minoru, SONE, Yoshitsugu, LATZ, Arnulf und HORSTMANN, Birger, „Microstructure-resolved degradation simulation of lithium-ion batteries in space applications“. *Journal of Power Sources Advances*, Bd. 14, Nr. January, S. 100083, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.powera.2022.100083>
- [Bou95] BOUKAMP, Bernard A., „A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 142, Nr. 6, S. 1885–1894, 1995, <https://doi.org/10.1149/1.2044210>
- [Bou04] BOUKAMP, Bernard A., „Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances“. *Solid State Ionics*, Bd. 169, Nr. 1-4, S. 65–73, 2004, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.07.002>
- [Bou17] BOUKAMP, Bernard A., „Derivation of a Distribution Function of Relaxation Times for the (fractal) Finite Length Warburg“. *Electrochimica Acta*, Bd. 252, S. 154–163, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.154>
- [Bra18] BRAUN, P., UHLMANN, C., WEISS, M., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Assessment of all-solid-state lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources*, Bd. 393, S. 119–127, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.111>
- [Bra19] BRAUN, Philipp, *Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperbatterien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019, <https://doi.org/10.5445/KSP/1000093878>
- [Bre22] BREITER, Andreas, HORETSKY, Evan, LINDER, Martin und RETTIG, Raphael, „Power spike: How battery makers can respond to surging demand from EVs“, Batteriereport, McKinsey & Company
- [Bro65] BROCKHAUS, A B C, *Chemie*, VEB FA Brockhaus Verlag, Leipzig, 1965
- [Bru37] BRUGGEMAN, D. A. G., „Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. III. Die elastischen Konstanten der quasiisotropen Mischkörper aus isotropen Substanzen“. *Annalen der Physik*, Bd. 421, Nr. 2, S. 160–178, 1937, <https://doi.org/10.1002/andp.19374210205>

- [Bul03] BULLER, S., *Impedance-based Simulation Models for Energy Storage Devices in Advanced Automotive Power Systems*, Dissertation, RWTH Aachen University, 2003
- [Bur11] BURNS, J. C., KRAUSE, L. J., LE, Dinh-Ba, JENSEN, L. D., SMITH, A. J., XI-ONG, Deijun und DAHN, J. R., „Introducing Symmetric Li-Ion Cells as a Tool to Study Cell Degradation Mechanisms“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 158, Nr. 12, S. A1417, 2011, <https://doi.org/10.1149/2.084112jes>
- [Cha00] CHANG, Young-Churl und SOHN, Hun-Joon, „Electrochemical Impedance Analysis for Lithium Ion Intercalation into Graphitized Carbons“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 147, Nr. 1, S. 50, 2000, <https://doi.org/10.1149/1.1393156>
- [Cha15] CHANG, Hee Jung, ILOTT, Andrew J., TREASE, Nicole M., MOHAMMADI, Mohaddese, JERSCHOW, Alexej und GREY, Clare P., „Correlating Microstructural Lithium Metal Growth with Electrolyte Salt Depletion in Lithium Batteries Using 7 Li MRI“. *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 137, Nr. 48, S. 15209–15216, 2015, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b09385>
- [Che01] CHEN, C.H, LIU, J. und AMINE, K., „Symmetric cell approach and impedance spectroscopy of high power lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources*, Bd. 96, Nr. 2, S. 321–328, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00666-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00666-2)
- [Che17] CHENG, Eric Jianfeng, TAYLOR, Nathan John, WOLFENSTINE, Jeff und SAKAMOTO, Jeff, „Elastic properties of lithium cobalt oxide (LiCoO₂)“. *Journal of Asian Ceramic Societies*, Bd. 5, Nr. 2, S. 113–117, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2017.03.001>
- [Che20] CHEN, Lunguo, HU, Minghui, CAO, Kaibin, LI, Shuxian, SU, Zhong, JIN, Guoqing und FU, Chunyun, „Core temperature estimation based on electrothermal model of lithium-ion batteries“. *International Journal of Energy Research*, Bd. 44, Nr. 7, S. 5320–5333, 2020, <https://doi.org/10.1002/er.5281>
- [Chu18] CHU, Zhengyu, FENG, Xuning, LIAW, Boryann, LI, Yalun, LU, Languang, LI, Jianqiu, HAN, Xuebing und OUYANG, Minggao, „Testing Lithium-Ion Battery with the Internal Reference Electrode: An Insight into the Blocking Effect“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 165, Nr. 14, S. A3240–A3248, 2018, <https://doi.org/10.1149/2.0141814jes>
- [Cos17] COSTARD, J., ENDER, M., WEISS, M. und IVERS-TIFFÉE, E., „Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 2, S. A80–A87, 2017, <https://doi.org/10.1149/2.0241702jes>

- [Cos18] COSTARD, Janina, *Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für Lithium-Ionen Batterien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2018, <https://doi.org/10.5445/KSP/1000084353>
- [Cos21] COSTARD, Janina, JOOS, Jochen, SCHMIDT, Adrian und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Charge Transfer Parameters of $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}$ Cathodes Evaluated by a Transmission Line Modeling Approach“. *Energy Technology*, Bd. 9, Nr. 6, S. 2000866, 2021, <https://doi.org/10.1002/ente.202000866>
- [Cui16] CUI, Suihan, WEI, Yi, LIU, Tongchao, DENG, Wenjun, HU, Zongxiang, SU, Yantao, LI, Hao, LI, Maofan, GUO, Hua, DUAN, Yandong, WANG, Weidong, RAO, Mumin, ZHENG, Jiabin, WANG, Xinwei und PAN, Feng, „Optimized Temperature Effect of Li-Ion Diffusion with Layer Distance in $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ Cathode Materials for High Performance Li-Ion Battery“. *Advanced Energy Materials*, Bd. 6, Nr. 4, S. 1501309, 2016, <https://doi.org/10.1002/aenm.201501309>
- [Dan11] DANIEL, Claus und BESENHARD, Jürgen O., *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH Verlag und Co. KGaA, Weinheim, 2011, <https://doi.org/10.1002/9783527637188>
- [Dan16] DANNER, Timo, SINGH, Madhav, HEIN, Simon, KAISER, Jörg, HAHN, Horst und LATZ, Arnulf, „Thick electrodes for Li-ion batteries: A model based analysis“. *Journal of Power Sources*, Bd. 334, S. 191–201, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.143>
- [Dav20] DAVOODABADI, Ali, JIN, Congrui, WOOD III, David L., SINGLER, Timothy J und LI, Jianlin, „On electrolyte wetting through lithium-ion battery separators“. *Extreme Mechanics Letters*, Bd. 40, S. 100960, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.eml.2020.100960>
- [de 26] DE L. KRONIG, R., „On the Theory of Dispersion of X-Rays“. *Journal of the Optical Society of America*, Bd. 12, Nr. 6, S. 547, 1926, <https://doi.org/10.1364/JOSA.12.000547>
- [De13] DE, Sumitava, NORTHROP, Paul W.C., RAMADESIGAN, Venkatasailanathan und SUBRAMANIAN, Venkat R., „Model-based simultaneous optimization of multiple design parameters for lithium-ion batteries for maximization of energy density“. *Journal of Power Sources*, Bd. 227, S. 161–170, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.035>
- [Dec09] DEES, Dennis W., KAWAUCHI, Shigehiro, ABRAHAM, Daniel P. und PRAKASH, Jai, „Analysis of the Galvanostatic Intermittent Titration Technique

- (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode“. *Journal of Power Sources*, Bd. 189, Nr. 1, S. 263–268, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.045>
- [Die19] DIERICKX, Sebastian, *Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation von mehrschichtigen Brenngaselektroden in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019, <https://doi.org/10.5445/KSP/1000097490>
- [DIN16] DIN, „DIN 91252:2016-11, Elektrische Straßenfahrzeuge - Batteriesysteme - Anforderungen an die Gestaltung von Lithium-Ionen-Batteriezellen“, 2016, <https://www.din.de/de/wdc-beuth:din21:257577688>, (31.05.2022)
- [Din19] DING, Xiaofeng, ZHANG, Donghuai, CHENG, Jiawei, WANG, Binbin und LUK, Patrick Chi Kwong, „An improved Thevenin model of lithium-ion battery with high accuracy for electric vehicles“. *Applied Energy*, Bd. 254, Nr. 113615, S. 113615, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113615>
- [Din22] DING, Lei, YAN, Ning, ZHANG, Sihang, XU, Ruizhang, WU, Tong, YANG, Feng, CAO, Ya und XIANG, Ming, „Low-Cost Mass Manufacturing Technique for the Shutdown-Functionalized Lithium-Ion Battery Separator Based on Al₂O₃ Coating Online Construction during the β -iPP Cavitation Process“. *ACS Applied Materials & Interfaces*, Bd. 14, Nr. 5, S. 6714–6728, 2022, <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c22080>
- [Dio15] DIOUF, Boucar und PODE, Ramchandra, „Potential of lithium-ion batteries in renewable energy“. *Renewable Energy*, Bd. 76, S. 375–380, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.058>
- [Dip21] DIPPON, Michael, *Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen von Lithium-Ionen Batterien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2021, <https://doi.org/10.5445/KSP/1000136266>
- [dL63] DE LEVIE, R., „On porous electrodes in electrolyte solutions“. *Electrochimica Acta*, Bd. 8, Nr. 10, S. 751–780, 1963, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(63\)80042-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(63)80042-0)
- [Dok01a] DOKKO, K., FUJITA, Y., MOHAMEDI, M., UMEDA, M., UCHIDA, I. und SELMAN, J.R., „Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part II. Disordered carbon“. *Electrochimica Acta*, Bd. 47, Nr. 6, S. 933–938, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00809-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00809-X)

- [Dok01b] DOKKO, K., MOHAMEDI, M., FUJITA, Y., ITOH, T., NISHIZAWA, M., UMEDA, M. und UCHIDA, I., „Kinetic Characterization of Single Particles of LiCoO₂ by AC Impedance and Potential Step Methods“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 148, Nr. 5, S. A422, 2001, <https://doi.org/10.1149/1.1359197>
- [Doy93] DOYLE, Marc, FULLER, Thomas F. und NEWMAN, John, „Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 140, Nr. 6, S. 1526–1533, 1993, <https://doi.org/10.1149/1.2221597>
- [Doy95] DOYLE, Marc und NEWMAN, John, „The use of mathematical modeling in the design of lithium/polymer battery systems“. *Electrochimica Acta*, Bd. 40, Nr. 13-14, S. 2191–2196, 1995, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00162-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00162-8)
- [Doy96] DOYLE, Marc, NEWMAN, John, GOZDZ, Antoni S., SCHMUTZ, Caroline N. und TARASCON, Jean-Marie, „Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 143, Nr. 6, S. 1890–1903, 1996, <https://doi.org/10.1149/1.1836921>
- [Doy97] DOYLE, M. und NEWMAN, J., „Analysis of capacity-rate data for lithium batteries using simplified models of the discharge process“. *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 27, Nr. 7, S. 846–856, 1997, <https://doi.org/10.1023/A:1018481030499>
- [Du17] DU, Zhijia, WOOD, D. L., DANIEL, C., KALNAUS, S. und LI, Jianlin, „Understanding limiting factors in thick electrode performance as applied to high energy density Lithium batteries“. *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 47, Nr. 3, S. 405–415, 2017, <https://doi.org/10.1007/s10800-017-1047-4>
- [Ehr17a] EHRL, Andreas, LANDESFEIND, Johannes, WALL, Wolfgang A. und GASTEIGER, Hubert A., „Determination of Transport Parameters in Liquid Binary Electrolytes: Part II. Transference Number“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 12, S. A2716–A2731, 2017, <https://doi.org/10.1149/2.1681712jes>
- [Ehr17b] EHRL, Andreas, LANDESFEIND, Johannes, WALL, Wolfgang A. und GASTEIGER, Hubert A., „Determination of Transport Parameters in Liquid Binary Lithium Ion Battery Electrolytes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 4, S. A826–A836, 2017, <https://doi.org/10.1149/2.1131704jes>

- [EL-22] EL-CELL GMBH, „User Manual PAT-Cell Electrochemical test cell“, 2022, https://el-cell.com/wp-content/uploads/downloads/manuals/Manual_{_}PAT-Cell{_{_}Release{_{_}2.52.pdf, (21.02.2023)
- [End11] ENDER, Moses, JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells“. *Electrochemistry Communications*, Bd. 13, Nr. 2, S. 166–168, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.12.004>
- [End12] ENDER, Moses, JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Quantitative Characterization of LiFePO₄ Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 7, S. A972–A980, 2012, <https://doi.org/10.1149/2.033207jes>
- [End13] ENDER, Moses, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „A novel method for measuring the effective conductivity and the contact resistance of porous electrodes for lithium-ion batteries“. *Electrochemistry Communications*, Bd. 34, S. 130–133, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.05.037>
- [End14a] ENDER, Moses, *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014, <https://doi.org/10.5445/KSP/1000040284>
- [End14b] ENDER, Moses, JOOS, Jochen, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography“. *Journal of Power Sources*, Bd. 269, S. 912–919, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.070>
- [End15] ENDER, Moses, „An extended homogenized porous electrode model for lithium-ion cell electrodes“. *Journal of Power Sources*, Bd. 282, S. 572–580, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.098>
- [End17] ENDER, M., ILLIG, J. und IVERS-TIFFÉE, E., „Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 2, S. A71–A79, 2017, <https://doi.org/10.1149/2.0231702jes>
- [Eul60] EULER, J. und NONNENMACHER, W., „Stromverteilung in porösen elektroden“. *Electrochimica Acta*, Bd. 2, Nr. 4, S. 268–286, 1960, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(60\)80025-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(60)80025-4)
- [Far15] FARMANN, Alexander, WAAG, Wladislaw und SAUER, Dirk Uwe, „Adaptive approach for on-board impedance parameters and voltage estimation of lithium-ion

- batteries in electric vehicles“. *Journal of Power Sources*, Bd. 299, S. 176–188, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.087>
- [Fer10] FERGUS, Jeffrey W., „Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries“. *Journal of Power Sources*, Bd. 195, Nr. 4, S. 939–954, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.089>
- [Fle23] FLEISCHMANN, Jakob, HANICKE, Mikael, HORETSKY, Evan, IBRAHIM, Dina, JAUTELAT, Sören, LINDER, Martin, SCHAUFUSS, Patrick, TORSCHT, Lukas und RIJT, Alexandre Van De, „Battery 2030 : Resilient , sustainable , and circular“, Batteriereport, McKinsey & Company
- [Fot16] FOTOUHI, Abbas, AUGER, Daniel J., PROPP, Karsten, LONGO, Stefano und WILD, Mark, „A review on electric vehicle battery modelling: From Lithium-ion toward Lithium–Sulphur“. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 56, Nr. April, S. 1008–1021, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.009>
- [Fre18] FREUDENBERG PERFORMANCE MATERIALS, „Lithium-ion battery separator“, 2018, <https://tinyurl.com/dzfvjxvz>, (21.02.2023)
- [Fri20] FRIKHA, Zeineb, „Elektrodencharakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien mittels Impedanzspektroskopie“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2020
- [Ful94] FULLER, Thomas F., DOYLE, Marc und NEWMAN, John, „Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 141, Nr. 1, S. 1–10, 1994, <https://doi.org/10.1149/1.2054684>
- [Fun98] FUNABIKI, Atsushi, INABA, Minoru, OGUMI, Zempachi, YUASA, Shin-ichi, OTSUJI, Junhiko und TASAKA, Akimasa, „Impedance Study on the Electrochemical Lithium Intercalation into Natural Graphite Powder“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 145, Nr. 1, S. 172–178, 1998, <https://doi.org/10.1149/1.1838231>
- [Gal21] GALOS, Joel, PATTARAKUNNAN, Koranat, BEST, Adam S., KYRATZIS, Ilias L., WANG, Chun-Hui und MOURITZ, Adrian P., „Energy Storage Structural Composites with Integrated Lithium-Ion Batteries: A Review“. *Advanced Materials Technologies*, Bd. 6, Nr. 8, S. 2001059, 2021, <https://doi.org/10.1002/admt.202001059>
- [Gan18] GANTENBEIN, Sophia, WEISS, Michael und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries: Part I“. *Journal of Power Sources*, Bd. 379, S. 317–327, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.01.043>

- [Gan19] GANTENBEIN, Sophia, *Impedanzbasierte Modellierung von Lithium-Ionen Zellen und deren Degradationsverhalten*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019, <https://doi.org/10.5445/KSP/1000099175>
- [Gee23] GEETHA, N, KAVITHA, D und KUMARESAN, Duraisamy, „Influence of Electrode Parameters on the Performance Behavior of Lithium-Ion Battery“. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, Bd. 20, Nr. 1, S. 11013, 2023, <https://doi.org/10.1115/1.4054735>
- [Gen21] GENG, Zeyang, WANG, Siyang, LACEY, Matthew J., BRANDELL, Daniel und THIRINGER, Torbjörn, „Bridging physics-based and equivalent circuit models for lithium-ion batteries“. *Electrochimica Acta*, Bd. 372, S. 137829, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137829>
- [Gha17] GHALKHANI, Maryam, BAHIRAEI, Farid, NAZRI, Gholam Abbas und SAIF, Mehrdad, „Electrochemical–Thermal Model of Pouch-type Lithium-ion Batteries“. *Electrochimica Acta*, Bd. 247, S. 569–587, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.164>
- [Goo18] GOODENOUGH, John B., „How we made the Li-ion rechargeable battery“. *Nature Electronics*, Bd. 1, Nr. 3, S. 204–204, 2018, <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0048-6>
- [Gor16] GORDON, Isabel Jiménez, GENIES, Sylvie, SI LARBI, Gregory, BOULINEAU, Adrien, DANIEL, Lise und ALIAS, Mélanie, „Original implementation of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in symmetric cells: Evaluation of post-mortem protocols applied to characterize electrode materials for Li-ion batteries“. *Journal of Power Sources*, Bd. 307, S. 788–795, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.036>
- [Gre12] GREENWOOD, Norman Neill und EARNSHAW, Alan, *Chemistry of the Elements*, Elsevier, Amsterdam, 2012
- [Gud12] GUDURU, Anupama, NORTHROP, Paul W. C., JAIN, Shruti, CROTHERS, Andrew C., MARCHANT, T. R. und SUBRAMANIAN, Venkat R., „Analytical solution for electrolyte concentration distribution in lithium-ion batteries“. *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 42, Nr. 4, S. 189–199, 2012, <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0394-4>
- [Hab19] HABEDANK, Jan Bernd, GÜNTER, Florian J., BILLOT, Nicolas, GILLES, Ralph, NEUWIRTH, Tobias, REINHART, Gunther und ZAEH, Michael F., „Rapid electrolyte

- wetting of lithium-ion batteries containing laser structured electrodes: in situ visualization by neutron radiography“. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Bd. 102, Nr. 9-12, S. 2769–2778, 2019, <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03347-4>
- [Hah20] HAHN, Markus, SCHIELA, Anton, MÖSSLE, Patrick, KATZER, Felix und DANZER, Michael A., „Revealing inhomogeneities in electrode lithiation using a real-time discrete electro-chemical model“. *Journal of Power Sources*, Bd. 477, Nr. August, S. 228672, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228672>
- [Hah21] HAHN, Markus, GRÜNE, Lars, PLANK, Christian, KATZER, Felix, RÜTHER, Tom, JAHN, Leonard und DANZER, Michael A., „Model predictive fast charging control by means of a real-time discrete electrochemical model“. *Journal of Energy Storage*, Bd. 42, Nr. July, S. 103056, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103056>
- [Hau11] HAUTIER, Geoffroy, JAIN, Anubhav, ONG, Shyue Ping, KANG, Byoungwoo, MOORE, Charles, DOE, Robert und CEDER, Gerbrand, „Phosphates as Lithium-Ion Battery Cathodes: An Evaluation Based on High-Throughput Ab Initio Calculations“. *ECS Meeting Abstracts*, Bd. MA2011-02, Nr. 12, S. 668–668, 2011, <https://doi.org/10.1149/MA2011-02/12/668>
- [Hau19] HAUCK, Benjamin, „Verhaltensmodellierung des Anodenpotentials während eines Ladevorgangs von Lithium-Ionen-Batterien“, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019
- [Hav67] HAVRILIAK, S und NEGAMI, S, „A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers“. *Polymer*, Bd. 8, S. 161–210, 1967, [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(67\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(67)90021-3)
- [He11] HE, Hongwen, XIONG, Rui und FAN, Jinxin, „Evaluation of Lithium-Ion Battery Equivalent Circuit Models for State of Charge Estimation by an Experimental Approach“. *Energies*, Bd. 4, Nr. 4, S. 582–598, 2011, <https://doi.org/10.3390/en4040582>
- [Heu20a] HEUBNER, C., REUBER, S., SEEBA, J., MARCINKOWSKI, P., NIKOLOWSKI, K., SCHNEIDER, M., WOLTER, M. und MICHAELIS, A., „Application-oriented modeling and optimization of tailored Li-ion batteries using the concept of Diffusion Limited C-rate“. *Journal of Power Sources*, Bd. 479, Nr. July, S. 228704, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228704>

- [Heu20b] HEUBNER, Christian, SCHNEIDER, Michael und MICHAELIS, Alexander, „Diffusion-Limited C-Rate: A Fundamental Principle Quantifying the Intrinsic Limits of Li-Ion Batteries“. *Advanced Energy Materials*, Bd. 10, Nr. 2, 2020, <https://doi.org/10.1002/aenm.201902523>
- [Hog20] HOGG, Björn-Ingo, WALDMANN, Thomas und WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret, „4-Electrode Full Cells for Operando Li + Activity Measurements and Prevention of Li Deposition in Li-Ion Cells“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 167, Nr. 9, S. 090525, 2020, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab8976>
- [Hol16] HOLLEMAN, Arnold F und WIBERG, Nils, *Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin, 2016
- [Hor23] HORI, Satoshi, KANNO, Ryoji, SUN, Xueying, SONG, Subin, HIRAYAMA, Masaaki, HAUCK, Benjamin, DIPPON, Michael, DIERICKX, Sebastian und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Understanding the impedance spectra of all-solid-state lithium battery cells with sulfide superionic conductors“. *Journal of Power Sources*, Bd. 556, Nr. November 2022, S. 232450, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232450>
- [Hos15] HOSHI, Yoshinao, NARITA, Yuki, HONDA, Keiichiro, OHTAKI, Tomomi, SHITANDA, Isao und ITAGAKI, Masayuki, „Optimization of reference electrode position in a three-electrode cell for impedance measurements in lithium-ion rechargeable battery by finite element method“. *Journal of Power Sources*, Bd. 288, S. 168–175, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.065>
- [Hu12] HU, Xiaosong, LI, Shengbo und PENG, Huei, „A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries“. *Journal of Power Sources*, Bd. 198, Nr. January, S. 359–367, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.013>
- [Ill12] ILLIG, J., ENDER, M., CHROBAK, T., SCHMIDT, J. P., KLOTZ, D. und IVERS-TIFFÉE, E., „Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO₄ -Cathodes by Impedance Modeling“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 7, S. A952–A960, 2012, <https://doi.org/10.1149/2.030207jes>
- [Ill13] ILLIG, J., SCHMIDT, J.P., WEISS, M., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO₄-cells“. *Journal of Power Sources*, Bd. 239, S. 670–679, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.020>

- [III14] ILLIG, Jörg, *Physically based impedance modelling of lithium-ion cells*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014, <https://doi.org/10.5445/KSP/1000042281>
- [III15] ILLIG, J., ENDER, M., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Modeling graphite anodes with serial and transmission line models“. *Journal of Power Sources*, Bd. 282, S. 335–347, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.038>
- [IT17] IVERS-TIFFÉE, Ellen und WEBER, André, „Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times“. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Bd. 125, Nr. 4, S. 193–201, 2017, <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16267>
- [Jac95] JACOBSEN, Torben und WEST, Keld, „Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry“. *Electrochimica Acta*, Bd. 40, Nr. 2, S. 255–262, 1995, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)E0192-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)E0192-3)
- [Jan01] JANG, Young-II, NEUDECKER, Bernd J. und DUDNEY, Nancy J., „Lithium Diffusion in Li_xCoO_2 ($0.45 < x < 0.7$) Intercalation Cathodes“. *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 4, Nr. 6, S. A74, 2001, <https://doi.org/10.1149/1.1368717>
- [Jeol12] JEONG, Hyun-Seok, CHOI, Eun-Sun, LEE, Sang-Young und KIM, Jong Hun, „Evaporation-induced, close-packed silica nanoparticle-embedded nonwoven composite separator membranes for high-voltage/high-rate lithium-ion batteries: Advantageous effect of highly percolated, electrolyte-philic microporous architecture“. *Journal of Membrane Science*, Bd. 415-416, S. 513–519, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.038>
- [Jin22] JINASENA, Asanthi, SPITTHOFF, Lena, WAHL, Markus Solberg, LAMB, Jacob Joseph, SHEARING, Paul R., STRØMMAN, Anders Hammer und BURHEIM, Odne Stokke, „Online Internal Temperature Sensors in Lithium-Ion Batteries: State-of-the-Art and Future Trends“. *Frontiers in Chemical Engineering*, Bd. 4, Nr. February, S. 1–22, 2022, <https://doi.org/10.3389/fceng.2022.804704>
- [Joo11a] JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas, ENDER, Moses, RÜGER, Bernd, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Detailed Microstructure Analysis and 3D Simulations of Porous Electrodes“. *ECS Meeting Abstracts*, Bd. MA2011-01, Nr. 12, S. 697–697, 2011, <https://doi.org/10.1149/MA2011-01/12/697>

- [Joo11b] JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling“. *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7302–7307, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.006>
- [Joo14] JOOS, Jochen, ENDER, Moses, ROTSCROLL, Ingo, MENZLER, Norbert H und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Quantification of double-layer Ni/YSZ fuel cell anodes from focused ion beam tomography data“. *Journal of Power Sources*, Bd. 246, S. 819–830, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.021>
- [Joo21] JOOS, Jochen, BUCHELE, Alexander, SCHMIDT, Adrian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Virtual Electrode Design for Lithium-Ion Battery Cathodes“. *Energy Technology*, Bd. 9, Nr. 6, S. 2000891, 2021, <https://doi.org/10.1002/ente.202000891>
- [JR17] JUAREZ-ROBLES, Daniel, CHEN, Chien-Fan, BARSUKOV, Yevgen und P. MUKHERJEE, Partha, „Impedance Evolution Characteristics in Lithium-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 4, S. A837–A847, 2017, <https://doi.org/10.1149/2.1251704jes>
- [Kam02] KAMMER, Catrin und ALUMINIUM-ZENTRALE, Düsseldorf, *Aluminium-Taschenbuch 1. Grundlagen und Werkstoffe*, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 2002
- [Kan14] KANG, Jinhee, WEN, John, JAYARAM, Shesha H., YU, Aiping und WANG, Xiaohui, „Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes“. *Electrochimica Acta*, Bd. 115, S. 587–598, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.002>
- [Kar20] KARGER, Alexander, WILDFEUER, Leo, MAHESHWARI, Arpit, WASSILIADIS, Nikolaos und LIENKAMP, Markus, „Novel method for the on-line estimation of low-frequency impedance of lithium-ion batteries“. *Journal of Energy Storage*, Bd. 32, S. 101818, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101818>
- [Kar23] KARIMI, Danial, BEHI, Hamidreza, VAN MIERLO, Joeri und BERECIBAR, Maitane, „Equivalent Circuit Model for High-Power Lithium-Ion Batteries under High Current Rates, Wide Temperature Range, and Various State of Charges“. *Batteries*, Bd. 9, Nr. 2, S. 101, 2023, <https://doi.org/10.3390/batteries9020101>
- [Kas17] KASNATSCHEEW, Johannes, PLACKE, Tobias, STREIPERT, Benjamin, ROTHERMEL, Sergej, WAGNER, Ralf, MEISTER, Paul, LASKOVIC, Isidora Celic und WINTER, Martin, „A Tutorial into Practical Capacity and Mass

- Balancing of Lithium Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 12, S. A2479–A2486, 2017, <https://doi.org/10.1149/2.0961712jes>
- [Kha21] KHAN, Zohaib Atiq, AGNAOU, Mehrez, SADEGHI, Mohammad Amin, ELKAMEL, Ali und GOSTICK, Jeff T, „Pore Network Modelling of Galvanostatic Discharge Behaviour of Lithium-Ion Battery Cathodes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 168, Nr. 7, S. 070534, 2021, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac120c>
- [Kle12] KLETT, Matilda, GIESECKE, Marianne, NYMAN, Andreas, HALLBERG, Fredrik, LINDSTRÖM, Rakel Wreland, LINDBERGH, Göran und FURÓ, István, „Quantifying Mass Transport during Polarization in a Li Ion Battery Electrolyte by in Situ ^7Li NMR Imaging“. *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 134, Nr. 36, S. 14654–14657, 2012, <https://doi.org/10.1021/ja305461j>
- [Klo11] KLOTZ, D., SCHÖNLEBER, M., SCHMIDT, J.P. und IVERS-TIFFÉE, E., „New approach for the calculation of impedance spectra out of time domain data“. *Electrochimica Acta*, Bd. 56, Nr. 24, S. 8763–8769, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.096>
- [Kob05] KOBAYASHI, Shota und UCHIMOTO, Yoshiharu, „Lithium Ion Phase-Transfer Reaction at the Interface between the Lithium Manganese Oxide Electrode and the Nonaqueous Electrolyte“. *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 109, Nr. 27, S. 13322–13326, 2005, <https://doi.org/10.1021/jp044283j>
- [Kok09] KOKAM, „Cell Specification Data - SLPB 353452“, 2009
- [Kon00] KONDO, Kazutaka, SANO, Mitsuru, HIWARA, Akio, OMI, Takehiko, FUJITA, Miho, KUWAE, Akio, IIDA, Masayasu, MOGI, Koichi und YOKOYAMA, Haruhiko, „Conductivity and Solvation of Li^+ Ions of LiPF_6 in Propylene Carbonate Solutions“. *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 104, Nr. 20, S. 5040–5044, 2000, <https://doi.org/10.1021/jp000142f>
- [Kor13] KORTHAUER, Reiner, *Handbuch Lithium-Ionen- Batterien*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2>
- [Kra13] KRACHKOVSKIY, Sergey A., PAURIC, Allen D., HALALAY, Ion C. und GOWARD, Gillian R., „Slice-Selective NMR Diffusion Measurements: A Robust and Reliable Tool for In Situ Characterization of Ion-Transport Properties in Lithium-Ion Battery Electrolytes“. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Bd. 4, Nr. 22, S. 3940–3944, 2013, <https://doi.org/10.1021/jz402103f>

- [Kra16] KRACHKOVSKIY, Sergey A., BAZAK, J. David, WERHUN, Peter, BALCOM, Bruce J., HALALAY, Ion C. und GOWARD, Gillian R., „Visualization of Steady-State Ionic Concentration Profiles Formed in Electrolytes during Li-Ion Battery Operation and Determination of Mass-Transport Properties by in Situ Magnetic Resonance Imaging“. *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 138, Nr. 25, S. 7992–7999, 2016, <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04226>
- [Kre20] KREMER, Lea Sophie, DANNER, Timo, HEIN, Simon, HOFFMANN, Alice, PRIFLING, Benedikt, SCHMIDT, Volker, LATZ, Arnulf und WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret, „Influence of the Electrolyte Salt Concentration on the Rate Capability of Ultra-Thick NCM 622 Electrodes“. *Batteries & Supercaps*, Bd. 3, Nr. 11, S. 1172–1182, 2020, <https://doi.org/10.1002/batt.202000098>
- [Kro28] KRONIG, R. de L. und KRAMERS, H. A., „Zur Theorie der Absorption und Dispersion in den Röntgenspektren“. *Zeitschrift für Physik*, Bd. 48, Nr. 3-4, S. 174–179, 1928, <https://doi.org/10.1007/BF01351301>
- [Kur18] KURZWEIL, Peter und DIETLMEIER, Otto K., *Elektrochemische Speicher*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2018, https://doi.org/10.1007/978-3-658-07129-5_{_}10
- [Lan16a] LANDESFEIND, Johannes, EHRL, Andreas, GRAF, Maximilian, WALL, Wolfgang A. und GASTEIGER, Hubert A., „Direct Electrochemical Determination of Thermodynamic Factors in Aprotic Binary Electrolytes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Nr. 7, S. A1254–A1264, 2016, <https://doi.org/10.1149/2.0651607jes>
- [Lan16b] LANDESFEIND, Johannes, HATTENDORFF, Johannes, EHRL, Andreas, WALL, Wolfgang A. und GASTEIGER, Hubert A., „Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Nr. 7, S. A1373–A1387, 2016, <https://doi.org/10.1149/2.1141607jes>
- [Lan17] LANDESFEIND, Johannes, PRITZL, Daniel und GASTEIGER, Hubert A., „An Analysis Protocol for Three-Electrode Li-Ion Battery Impedance Spectra: Part I. Analysis of a High-Voltage Positive Electrode“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 7, S. A1773–A1783, 2017, <https://doi.org/10.1149/2.0131709jes>
- [Lan19] LANDESFEIND, Johannes und GASTEIGER, Hubert A., „Temperature and Concentration Dependence of the Ionic Transport Properties of

- Lithium-Ion Battery Electrolytes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 166, Nr. 14, S. A3079–A3097, 2019, <https://doi.org/10.1149/2.0571912jes>
- [Las14] LASIA, Andrzej, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Bd. 32, Springer New York, New York, NY, 2014, <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>
- [Lee15] LEE, Hongkyung, LEE, Dong Jin, KIM, Yun-Jung, PARK, Jung-Ki und KIM, Hee-Tak, „A simple composite protective layer coating that enhances the cycling stability of lithium metal batteries“. *Journal of Power Sources*, Bd. 284, S. 103–108, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.004>
- [Lev97] LEVI, M. D. und AURBACH, D., „Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes“. *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 101, Nr. 23, S. 4641–4647, 1997, <https://doi.org/10.1021/jp9701911>
- [Lev05] LEVI, M. D., MARKEVICH, E. und AURBACH, D., „The Effect of Slow Interfacial Kinetics on the Chronoamperometric Response of Composite Lithiated Graphite Electrodes and on the Calculation of the Chemical Diffusion Coefficient of Li Ions in Graphite“. *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 109, Nr. 15, S. 7420–7427, 2005, <https://doi.org/10.1021/jp0441902>
- [Li18] LI, Xing, ZHENG, Jianming, ENGELHARD, Mark H., MEI, Donghai, LI, Qiuyan, JIAO, Shuhong, LIU, Ning, ZHAO, Wengao, ZHANG, Ji-Guang und XU, Wu, „Effects of Imide–Orthoborate Dual-Salt Mixtures in Organic Carbonate Electrolytes on the Stability of Lithium Metal Batteries“. *ACS Applied Materials & Interfaces*, Bd. 10, Nr. 3, S. 2469–2479, 2018, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15117>
- [Li20] LI, Tianyu, YUAN, Xiao-Zi, ZHANG, Lei, SONG, Datong, SHI, Kaiyuan und BOCK, Christina, „Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries“. *Electrochemical Energy Reviews*, Bd. 3, Nr. 1, S. 43–80, 2020, <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00053-3>
- [Lia04] LIAW, Bor Yann, NAGASUBRAMANIAN, Ganesan, JUNGST, Rudolph G. und DOUGHTY, Daniel H., „Modeling of lithium ion cells - A simple equivalent-circuit model approach“. *Solid State Ionics*, Bd. 175, Nr. 1-4, S. 835–839, 2004, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.049>

- [Lin01] LIN, H.-p., CHUA, D., SALOMON, M., SHIAO, H.-C., HENDRICKSON, M., PLICHTA, E. und SLANE, S., „Low-Temperature Behavior of Li-Ion Cells“. *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 4, Nr. 6, S. A71, 2001, <https://doi.org/10.1149/1.1368736>
- [Lin02] LINDEN, David und REDDY, Thomas B., „Handbook of batteries“. *Choice Reviews Online*, Bd. 33, Nr. 04, S. 33–2144–33–2144, 2002, <https://doi.org/10.5860/CHOICE.33-2144>
- [Lu20] LU, Xuekun, BERTEI, Antonio, FINEGAN, Donal P., TAN, Chun, DAEMI, Sohrab R., WEAVING, Julia S., O'REGAN, Kieran B., HEENAN, Thomas M. M., HINDS, Gareth, KENDRICK, Emma, BRETT, Dan J. L. und SHEARING, Paul R., „3D microstructure design of lithium-ion battery electrodes assisted by X-ray nano-computed tomography and modelling“. *Nature Communications*, Bd. 11, Nr. 1, S. 2079, 2020, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15811-x>
- [Ma18] MA, Shuai, JIANG, Modi, TAO, Peng, SONG, Chengyi, WU, Jianbo, WANG, Jun, DENG, Tao und SHANG, Wen, „Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review“. *Progress in Natural Science: Materials International*, Bd. 28, Nr. 6, S. 653–666, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.11.002>
- [Mac56] MACMULLIN, R. B. und MUCCINI, G. A., „Characteristics of porous beds and structures“. *AIChE Journal*, Bd. 2, Nr. 3, S. 393–403, 1956, <https://doi.org/10.1002/aic.690020320>
- [Mac77] MACDONALD, J. Ross und GARBER, J. A., „Analysis of Impedance and Admittance Data for Solids and Liquids“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 124, Nr. 7, S. 1022–1030, 1977, <https://doi.org/10.1149/1.2133473>
- [Mac87] MACDONALD, J. Ross, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1987
- [Man17] MANIKANDAN, Balasundaram, RAMAR, Vishwanathan, YAP, Christopher und BALAYA, Palani, „Investigation of physico-chemical processes in lithium-ion batteries by deconvolution of electrochemical impedance spectra“. *Journal of Power Sources*, Bd. 361, S. 300–309, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.006>
- [Mar05] MARTIENSSEN, Werner und WARLIMONT, Hans, *Springer handbook of condensed matter and materials data*, Bd. 1, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005

- [Mar19] MARTIN BRUDERMÜLLER, BENEDIKT SOBOTKA, Dominic Waughray, „A Vision for a Sustainable Battery Value Chain in 2030“, Batteriereport, McKinsey & Company, Batteriereport, McKinsey & Company, 2019
- [Mat79] MATULA, R. A., „Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver“. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Bd. 8, Nr. 4, S. 1147–1298, 1979, <https://doi.org/10.1063/1.555614>
- [McT15] MCTURK, E., BIRKL, C. R., ROBERTS, M. R., HOWEY, D. A. und BRUCE, P. G., „Minimally Invasive Insertion of Reference Electrodes into Commercial Lithium-Ion Pouch Cells“. *ECS Electrochemistry Letters*, Bd. 4, Nr. 12, S. A145–A147, 2015, <https://doi.org/10.1149/2.0081512eel>
- [Mer01] MERSMANN, Alfons, *Crystallization technology handbook*, CRC press, Boca Raton, Florida, 2001
- [Mer21] MERKEL, Björn Walter, „Experimentelle Bestimmung des ort- und zeitabhängigen Elektrolytpotentials in Lithium-Ionen-Batterien“, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2021
- [Mey20] MEYER, Chris, WEYHE, Matthias, HASELRIEDER, Wolfgang und KWADE, Arno, „Heated Calendering of Cathodes for Lithium-Ion Batteries with Varied Carbon Black and Binder Contents“. *Energy Technology*, Bd. 8, Nr. 2, S. 1900175, 2020, <https://doi.org/10.1002/ente.201900175>
- [Mis99] MISHRA, S. K. und CEDER, G., „Structural stability of lithium manganese oxides“. *Physical Review B*, Bd. 59, Nr. 9, S. 6120–6130, 1999, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.6120>
- [Moš21] MOŠKON, Jože und GABERŠČEK, Miran, „Transmission line models for evaluation of impedance response of insertion battery electrodes and cells“. *Journal of Power Sources Advances*, Bd. 7, Nr. November 2020, S. 100047, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.powera.2021.100047>
- [Nag05] NAGATA, Mikito, SARASWAT, Ashok, NAKAHARA, Hiroshi, YUMOTO, Hiroyuki, SKINLO, David M., TAKEYA, Kaname und TSUKAMOTO, Hisashi, „Miniature pin-type lithium batteries for medical applications“. *Journal of Power Sources*, Bd. 146, Nr. 1-2, S. 762–765, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.156>
- [Nar17] NARA, Hiroki, MORITA, Keisuke, MUKOYAMA, Daikichi, YOKOSHIMA, Tokihiko, MOMMA, Toshiyuki und OSAKA, Tetsuya, „Impedance Analysis of LiNi 1/3 Mn 1/3

- Co 1/3 O 2 Cathodes with Different Secondary-particle Size Distribution in Lithium-ion Battery“. *Electrochimica Acta*, Bd. 241, S. 323–330, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.153>
- [Nav23] NAVAS, Sergio J., GONZÁLEZ, G. M.Cabello, PINO, F. J. und GUERRA, J. J., „Modelling Li-ion batteries using equivalent circuits for renewable energy applications“. *Energy Reports*, Bd. 9, S. 4456–4465, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.03.103>
- [New75] NEWMAN, John und TIEDEMANN, William, „Porous-electrode theory with battery applications“. *AIChE Journal*, Bd. 21, Nr. 1, S. 25–41, 1975, <https://doi.org/10.1002/aic.690210103>
- [New04] NEWMAN, John und THOMAS-ALYEA, Karen E, *Electrochemical Systems*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 3. Aufl., 2004
- [Nis99] NISHIZAWA, Matsuhiko, „Measurements of Chemical Diffusion Coefficient of Lithium Ion in Graphitized Mesocarbon Microbeads Using a Microelectrode“. *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 1, Nr. 1, S. 10, 1999, <https://doi.org/10.1149/1.1390618>
- [Nit15] NITTA, Naoki, WU, Feixiang, LEE, Jung Tae und YUSHIN, Gleb, „Li-ion battery materials: present and future“. *Materials Today*, Bd. 18, Nr. 5, S. 252–264, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- [Noe98] NOEL, M und SANTHANAM, R, „Electrochemistry of graphite intercalation compounds“. *Journal of Power Sources*, Bd. 72, Nr. 1, S. 53–65, 1998, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02675-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02675-X)
- [NuL06] NULI, Yanna, YANG, Jun und JIANG, Zhiyu, „Intercalation of lithium ions into bulk and powder highly oriented pyrolytic graphite“. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Bd. 67, Nr. 4, S. 882–886, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2005.11.003>
- [Nym08] NYMAN, Andreas, BEHM, Mårten und LINDBERGH, Göran, „Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in LiPF₆-EC-EMC electrolyte“. *Electrochimica Acta*, Bd. 53, Nr. 22, S. 6356–6365, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.023>

- [Ogi12] OGIHARA, Nobuhiro, KAWAUCHI, Shigehiro, OKUDA, Chikaaki, ITOU, Yuichi, TAKEUCHI, Yoji und UKYO, Yoshio, „Theoretical and Experimental Analysis of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy Using a Symmetric Cell“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 7, S. A1034–A1039, 2012, <https://doi.org/10.1149/2.057207jes>
- [Ogi15] OGIHARA, Nobuhiro, ITOU, Yuichi, SASAKI, Tsuyoshi und TAKEUCHI, Yoji, „Impedance Spectroscopy Characterization of Porous Electrodes under Different Electrode Thickness Using a Symmetric Cell for High-Performance Lithium-Ion Batteries“. *The Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 119, Nr. 9, S. 4612–4619, 2015, <https://doi.org/10.1021/jp512564f>
- [Oha20] OHASHI, Toshiyuki, OKAZAKI, Ken-ichi, FUKUNAGA, Toshiharu, OGUMI, Zempachi und ABE, Takeshi, „Lithium-Ion Transfer at Cathode-Electrolyte Interface in Diluted Electrolytes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy“. *ChemElectroChem*, Bd. 7, Nr. 7, S. 1644–1651, 2020, <https://doi.org/10.1002/celec.202000173>
- [Oku09] OKUBO, M., HOSONO, E., KUDO, T., ZHOU, H.S. und HONMA, I., „Size effect on electrochemical property of nanocrystalline LiCoO₂ synthesized from rapid thermal annealing method“. *Solid State Ionics*, Bd. 180, Nr. 6-8, S. 612–615, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.06.010>
- [Ora17] ORAZEM, Mark E. und TRIBOLLET, Bernard, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2017
- [Par10] PARK, Myounggu, ZHANG, Xiangchun, CHUNG, Myoungdo, LESS, Gregory B. und SASTRY, Ann Marie, „A review of conduction phenomena in Li-ion batteries“. *Journal of Power Sources*, Bd. 195, Nr. 24, S. 7904–7929, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.060>
- [Pel17] PELED, E. und MENKIN, S., „Review—SEI: Past, Present and Future“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 7, S. A1703–A1719, 2017, <https://doi.org/10.1149/2.1441707jes>
- [Per10] PERSSON, Kristin, SETHURAMAN, Vijay A., HARDWICK, Laurence J., HINUMA, Yo-yo, MENG, Ying Shirley, VAN DER VEN, Anton, SRINIVASAN, Venkat, KOSTECKI, Robert und CEDER, Gerbrand, „Lithium Diffusion in Graphitic Carbon“. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Bd. 1, Nr. 8, S. 1176–1180, 2010, <https://doi.org/10.1021/jz100188d>

- [Pfl14] PFLEGING, Wilhelm und PRÖLL, Johannes, „A new approach for rapid electrolyte wetting in tape cast electrodes for lithium-ion batteries“. *J. Mater. Chem. A*, Bd. 2, Nr. 36, S. 14918–14926, 2014, <https://doi.org/10.1039/C4TA02353F>
- [Pia99] PIAO, Tiehua, PARK, Su-Moon, DOH, Chil-Hoon und MOON, Seong-In, „Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes Studied by AC Impedance Measurements“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, Nr. 8, S. 2794–2798, 1999, <https://doi.org/10.1149/1.1392010>
- [Poh15] POHJALAINEN, Elina, KALLIOINEN, Jani und KALLIO, Tanja, „Comparative study of carbon free and carbon containing Li₄Ti₅O₁₂ electrodes“. *Journal of Power Sources*, Bd. 279, S. 481–486, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.111>
- [Pri18] PRITZL, Daniel, LANDESFEIND, Johannes, SOLCHENBACH, Sophie und GASTEIGER, Hubert A., „An Analysis Protocol for Three-Electrode Li-Ion Battery Impedance Spectra: Part II. Analysis of a Graphite Anode Cycled vs. LNMO“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 165, Nr. 10, S. A2145–A2153, 2018, <https://doi.org/10.1149/2.0461810jes>
- [Qu01] QU, Deyang, „The ac impedance studies for porous MnO₂ cathode by means of modified transmission line model“. *Journal of Power Sources*, Bd. 102, Nr. 1-2, S. 270–276, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00810-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00810-2)
- [Rac19] RACCICHINI, Rinaldo, AMORES, Marco und HINDS, Gareth, „Critical Review of the Use of Reference Electrodes in Li-Ion Batteries: A Diagnostic Perspective“. *Batteries*, Bd. 5, Nr. 1, S. 12, 2019, <https://doi.org/10.3390/batteries5010012>
- [Rag68] RAGONE, David Vincent, „Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles“, in: *SAE Technical Paper*, S. 9, <https://doi.org/10.4271/680453>
- [Ram12] RAMADESIGAN, Venkatasailanathan, NORTHROP, Paul W. C., DE, Sumitava, SANTHANAGOPALAN, Shriram, BRAATZ, Richard D. und SUBRAMANIAN, Venkat R., „Modeling and Simulation of Lithium-Ion Batteries from a Systems Engineering Perspective“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 3, S. R31–R45, 2012, <https://doi.org/10.1149/2.018203jes>
- [Red20] REDDY, Mogalahalli V., MAUGER, Alain, JULIEN, Christian M., PAOLELLA, Andrea und ZAGHIB, Karim, „Brief History of Early Lithium-Battery Development“. *Materials*, Bd. 13, Nr. 8, S. 1884, 2020, <https://doi.org/10.3390/ma13081884>

- [Rog00] ROGERS, John A., MAZNEV, Alex A., BANET, Matthew J. und NELSON, Keith A., „Optical Generation and Characterization of Acoustic Waves in Thin Films: Fundamentals and Applications“. *Annual Review of Materials Science*, Bd. 30, Nr. 1, S. 117–157, 2000, <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.117>
- [Rus21] RUSSNER, Niklas, *Modellgestützte Analyse des Stackbetriebs von Festoxidzellen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2021, <https://doi.org/10.5445/KSP/1000139666>
- [San92] SANCHEZ MARTINEZ, E., DIAZ CALLEJA, R. und GUNSSER, W., „Complex polarizability as used to analyze dielectric relaxation measurements“. *Colloid & Polymer Science*, Bd. 270, Nr. 2, S. 146–153, 1992, <https://doi.org/10.1007/BF00652181>
- [San06] SANTHANAGOPALAN, Shriram, GUO, Qingzhi, RAMADASS, Premanand und WHITE, Ralph E., „Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries“. *Journal of Power Sources*, Bd. 156, Nr. 2, S. 620–628, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.070>
- [Sau20] SAUTER, Christina, ZAHN, Raphael und WOOD, Vanessa, „Understanding Electrolyte Infilling of Lithium Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 167, Nr. 10, S. 100546, 2020, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9bfd>
- [Sch02] SCHICHLEIN, H, MÜLLER, A C, VOIGTS, M, KRÜGEL, A und IVERS-TIFFÉ, E, „Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells“. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, <https://doi.org/10.1023/A:1020599525160>
- [Sch03] SCHICHLEIN, Helge, *Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2003
- [Sch11] SCHMIDT, Jan Philipp, CHROBAK, Thorsten, ENDER, Moses, ILLIG, Jörg, KLOTZ, Dino und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Studies on LiFePO₄ as cathode material using impedance spectroscopy“. *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 12, S. 5342–5348, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.121>
- [Sch13a] SCHMIDT, Jan Philipp, *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2013, <https://doi.org/10.5445/KSP/1000036622>

- [Sch13b] SCHMIDT, Jan Philipp, BERG, Philipp, SCHÖNLEBER, Michael, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „The distribution of relaxation times as basis for generalized time-domain models for Li-ion batteries“. *Journal of Power Sources*, Bd. 221, S. 70–77, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.100>
- [Sch13c] SCHMIDT, Jan Philipp, TRAN, Hai Yen, RICHTER, Jan, IVERS-TIFFÉE, Ellen und WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret, „Analysis and prediction of the open circuit potential of lithium-ion cells“. *Journal of Power Sources*, Bd. 239, S. 696–704, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.101>
- [Sch14] SCHÖNLEBER, M., KLOTZ, D. und IVERS-TIFFÉE, E., „A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests“. *Electrochimica Acta*, Bd. 131, S. 20–27, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.034>
- [Sch15a] SCHMIDT, Jan Philipp, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „A novel and fast method of characterizing the self-discharge behavior of lithium-ion cells using a pulse-measurement technique“. *Journal of Power Sources*, Bd. 274, S. 1231–1238, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.163>
- [Sch15b] SCHÖNLEBER, M. und IVERS-TIFFÉE, E., „Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis“. *Electrochemistry Communications*, Bd. 58, S. 15–19, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.05.018>
- [Sch15c] SCHÖNLEBER, M. und IVERS-TIFFÉE, E., „The Distribution Function of Differential Capacity as a new tool for analyzing the capacitive properties of Lithium-Ion batteries“. *Electrochemistry Communications*, Bd. 61, S. 45–48, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.09.024>
- [Sch16] SCHMIDT, Jan Philipp und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „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*, Bd. 315, S. 316–323, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.026>
- [Sch17a] SCHÖNLEBER, M., UHLMANN, C., BRAUN, P., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „A Consistent Derivation of the Impedance of a Lithium-Ion Battery Electrode and its Dependency on the State-of-Charge“. *Electrochimica Acta*, Bd. 243, S. 250–259, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.009>

- [Sch17b] SCHÖNLEBER, Michael, „Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen Batterien“, Tech. Ber., Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017, <https://doi.org/10.5445/KSP/1000070943>
- [Sch18] SCHMALSTIEG, Johannes, RAHE, Christiane, ECKER, Madeleine und SAUER, Dirk Uwe, „Full Cell Parameterization of a High-Power Lithium-Ion Battery for a Physico-Chemical Model: Part I. Physical and Electrochemical Parameters“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 165, Nr. 16, S. A3799–A3810, 2018, <https://doi.org/10.1149/2.0321816jes>
- [Sch22] SCHMIDT, Adrian, *Multiskalige Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien*, Dissertation, Karlsruher Instiutt für Technologie (KIT), 2022, <https://doi.org/10.5445/KSP/1000149305>
- [Sci17] SCIPIONI, Roberto, JØRGENSEN, Peter S., GRAVES, Christopher, HJELM, Johan und JENSEN, Søren H., „A Physically-Based Equivalent Circuit Model for the Impedance of a LiFePO₄/Graphite 26650 Cylindrical Cell“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 9, S. A2017–A2030, 2017, <https://doi.org/10.1149/2.1071709jes>
- [Scr11] SCROSATI, Bruno, „History of lithium batteries“. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Bd. 15, Nr. 7-8, S. 1623–1630, 2011, <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1386-8>
- [Ser98] SERWAY, Raymond A und JEWETT, John W, *Principles of physics*, Bd. 1, Saunders College Pub. Fort Worth, TX, Fort Worth, TX, 1998
- [Set10] SETHURAMAN, Vijay A., HARDWICK, Laurence J., SRINIVASAN, Venkat und KOSTECKI, Robert, „Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation“. *Journal of Power Sources*, Bd. 195, Nr. 11, S. 3655–3660, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.034>
- [Sha03] SHAJU, K. M., SUBBA RAO, G. V. und CHOWDARI, B. V. R., „Electrochemical Kinetic Studies of Li-Ion in O₂-Structured Li_{2/3}(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O₂ and Li_{2/3+x}(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O₂ by EIS and GITT“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 150, Nr. 1, S. A1, 2003, <https://doi.org/10.1149/1.1521754>
- [Shi04] SHIM, Joongpyo und STRIEBEL, Kathryn A., „The dependence of natural graphite anode performance on electrode density“. *Journal of Power Sources*, Bd. 130, Nr. 1-2, S. 247–253, 2004, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.015>

- [Sol16] SOLCHENBACH, Sophie, PRITZL, Daniel, KONG, Edmund Jia Yi, LANDESFEIND, Johannes und GASTEIGER, Hubert A., „A Gold Micro-Reference Electrode for Impedance and Potential Measurements in Lithium Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Nr. 10, S. A2265–A2272, 2016, <https://doi.org/10.1149/2.0581610jes>
- [Sol22] SOLARTRON ANALYTICAL, „Solartron CellTest ® System 1470E/1455“, 2022, <https://www.ameteksi.com/support-center/solartron-analytical/product-manuals>, (21.02.2023)
- [Som18] SOMERVILLE, Limhi, FERRARI, Stefania, LAIN, Michael, MCGORDON, Andrew, JENNINGS, Paul und BHAGAT, Rohit, „An In-Situ Reference Electrode Insertion Method for Commercial 18650-Type Cells“. *Batteries*, Bd. 4, Nr. 2, S. 18, 2018, <https://doi.org/10.3390/batteries4020018>
- [Son02] SONG, J., „Two- and three-electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources*, Bd. 111, Nr. 2, S. 255–267, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00310-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00310-5)
- [Son08] SONN, V., LEONIDE, A. und IVERS-TIFFEÉE, E., „Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni 8YSZ Cermet Electrodes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 7, S. B675, 2008, <https://doi.org/10.1149/1.2908860>
- [Ste17] STERNER, Michael, *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017
- [Sti14] STIASZNY, Barbara, ZIEGLER, Jörg C., KRAUSS, Elke E., ZHANG, Mengjia, SCHMIDT, Jan P. und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn 2O4-NMC/graphite lithium ion batteries part II: Calendar aging“. *Journal of Power Sources*, Bd. 258, S. 61–75, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.019>
- [Str17] STROE, Ana-Irina, STROE, Daniel-Ioan, SWIERCZYNSKI, Maciej, TEODORESCU, Remus und KAER, Soren Knudsen, „Lithium-ion battery dynamic model for wide range of operating conditions“, in: *2017 International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM) & 2017 Intl Aegean Conference on Electrical Machines and Power Electronics (ACEMP)*, IEEE, S. 660–666, <https://doi.org/10.1109/OPTIM.2017.7975044>
- [Sur02] SURESH, P., SHUKLA, A. K. und MUNICHANDRAIAH, N., „Temperature dependence studies of a.c. impedance of lithium-ion cells“. *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 32, Nr. 3, S. 267–273, 2002, <https://doi.org/10.1023/A:1015565404343>

- [Tai16] TAIWO, Oluwadamilola O., FINEGAN, Donal P., EASTWOOD, David S., FIFE, Julie L., BROWN, Leon D., DARR, Jawwad A., LEE, Peter D., BRETT, Daniel J.L. und SHEARING, Paul R., „Comparison of three-dimensional analysis and stereological techniques for quantifying lithium-ion battery electrode microstructures“. *Journal of Microscopy*, Bd. 263, Nr. 3, S. 280–292, 2016, <https://doi.org/10.1111/jmi.12389>
- [Tak95] TAKAMI, Norio, SATOH, Asako, HARA, Michikazu und OHSAKI, Takahisa, „Structural and Kinetic Characterization of Lithium Intercalation into Carbon Anodes for Secondary Lithium Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 142, Nr. 2, S. 371–379, 1995, <https://doi.org/10.1149/1.2044017>
- [Tak18] TAKAMATSU, Daiko, YONEYAMA, Akio, ASARI, Yusuke und HIRANO, Tatsumi, „Quantitative Visualization of Salt Concentration Distributions in Lithium-Ion Battery Electrolytes during Battery Operation Using X-ray Phase Imaging“. *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 140, Nr. 5, S. 1608–1611, 2018, <https://doi.org/10.1021/jacs.7b13357>
- [Tan04] TANG, Xin-Cun, PAN, Chun-Yue, HE, Li-Ping, LI, Li-Qing und CHEN, Zong-Zhang, „A novel technique based on the ratio of potentiometric charge capacity to galvanostatic charge capacity (RPG) for determination of the diffusion coefficient of intercalary species within insertion-host materials: theories and experiments“. *Electrochimica Acta*, Bd. 49, Nr. 19, S. 3113–3119, 2004, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.025>
- [Tik95] TIKHONOV, A. N., GONCHARSKY, A. V., STEPANOV, V. V. und YAGOLA, A. G., *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1995, <https://doi.org/10.1007/978-94-015-8480-7>
- [Trö06] TRÖLTZSCH, Uwe, KANOUN, Olfa und TRÄNKLER, Hans-Rolf, „Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy“. *Electrochimica Acta*, Bd. 51, Nr. 8-9, S. 1664–1672, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.148>
- [Tun06] TUNCER, Enis und MACDONALD, J. Ross, „Comparison of methods for estimating continuous distributions of relaxation times“. *Journal of Applied Physics*, Bd. 99, Nr. 7, S. 074106, 2006, <https://doi.org/10.1063/1.2188053>
- [Uch96] UCHIDA, Takashi, MORIKAWA, Yasuyuki, IKUTA, Hiromasa, WAKIHARA, Masataka und SUZUKI, Kimihito, „Chemical Diffusion Coefficient of Lithium in Carbon Fiber“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 143, Nr. 8, S. 2606–2610, 1996, <https://doi.org/10.1149/1.1837055>

- [Ume01] UMEDA, M., DOKKO, K., FUJITA, Y., MOHAMEDI, M., UCHIDA, I. und SELMAN, J.R., „Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part I. Graphitized carbon“. *Electrochimica Acta*, Bd. 47, Nr. 6, S. 885–890, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00799-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00799-X)
- [Val05] VALO EN, Lars Ole und REIMERS, Jan N., „Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 152, Nr. 5, S. A882, 2005, <https://doi.org/10.1149/1.1872737>
- [Van01] VAN DER VEN, A. und CEDER, G., „Lithium diffusion mechanisms in layered intercalation compounds“. *Journal of Power Sources*, Bd. 97-98, Nr. 7, S. 529–531, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00638-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00638-3)
- [vS07] v. SCHWEIDLER, Egon Ritter, „Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika“. *Annalen der Physik*, Bd. 329, Nr. 14, S. 711–770, 1907, <https://doi.org/10.1002/andp.19073291407>
- [vS16] VON SRBIK, Marie-Therese, MARINESCU, Monica, MARTINEZ-BOTAS, Ricardo F. und OFFER, Gregory J., „A physically meaningful equivalent circuit network model of a lithium-ion battery accounting for local electrochemical and thermal behaviour, variable double layer capacitance and degradation“. *Journal of Power Sources*, Bd. 325, S. 171–184, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.051>
- [Waa13a] WAAG, Wladislaw, FLEISCHER, Christian und SAUER, Dirk Uwe, „Adaptive on-line prediction of the available power of lithium-ion batteries“. *Journal of Power Sources*, Bd. 242, S. 548–559, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.111>
- [Waa13b] WAAG, Wladislaw, FLEISCHER, Christian und SAUER, Dirk Uwe, „On-line estimation of lithium-ion battery impedance parameters using a novel varied-parameters approach“. *Journal of Power Sources*, Bd. 237, S. 260–269, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.034>
- [Wag13] WAGNER, Karl Willy, „Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika“. *Annalen der Physik*, Bd. 345, Nr. 5, S. 817–855, 1913, <https://doi.org/10.1002/andp.19133450502>
- [Wal14] WALDMANN, Thomas, WILKA, Marcel, KASPER, Michael, FLEISCHHAMMER, Meike und WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret, „Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study“. *Journal of Power Sources*,

- Bd. 262, S. 129–135, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.112>
- [Wal15] WALDMANN, Thomas, KASPER, Michael und WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret, „Optimization of Charging Strategy by Prevention of Lithium Deposition on Anodes in high-energy Lithium-ion Batteries – Electrochemical Experiments“. *Electrochimica Acta*, Bd. 178, S. 525–532, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.056>
- [Wal16] WALDMANN, Thomas, HOGG, Björn-Ingo, KASPER, Michael, GROLEAU, Sébastien, COUCEIRO, César Gutiérrez, TRAD, Khiem, MATADI, Bramey Pilipili und WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret, „Interplay of Operational Parameters on Lithium Deposition in Lithium-Ion Cells: Systematic Measurements with Reconstructed 3-Electrode Pouch Full Cells“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Nr. 7, S. A1232–A1238, 2016, <https://doi.org/10.1149/2.0591607jes>
- [Wan01] WANG, Qing, LI, Hong, HUANG, Xuejie und CHEN, Liquan, „Determination of Chemical Diffusion Coefficient of Lithium Ion in Graphitized Mesocarbon Microbeads with Potential Relaxation Technique“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 148, Nr. 7, S. A737, 2001, <https://doi.org/10.1149/1.1377897>
- [Weh15] WEHBE, Johnny und KARAMI, Nabil, „Battery equivalent circuits and brief summary of components value determination of lithium ion: A review“, in: *2015 Third International Conference on Technological Advances in Electrical, Electronics and Computer Engineering (TAECE)*, April 2015, IEEE, S. 45–49, <https://doi.org/10.1109/TAECE.2015.7113598>
- [Wei20] WEISS, Michael, *Impedanzgestützte Lebensdaueranalyse von Lithium-Ionen Batterien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2020, <https://doi.org/10.5445/KSP/1000099243>
- [Wen80] WEN, C. John und HUGGINS, Robert A., „Thermodynamic and mass transport properties of “LiIn”“. *Materials Research Bulletin*, Bd. 15, Nr. 9, S. 1225–1234, 1980, [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90024-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90024-0)
- [Wep77] WEPPNER, W. und HUGGINS, R. A., „Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li₃Sb“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 124, Nr. 10, S. 1569–1578, 1977, <https://doi.org/10.1149/1.2133112>

- [Wey18] WEYDANZ, W J, REISENWEBER, H, GOTTSCHALK, A, SCHULZ, M, KNOCH, T, REINHART, G, MASUCH, M, FRANKE, J und GILLES, R, „Visualization of electrolyte filling process and influence of vacuum during filling for hard case prismatic lithium ion cells by neutron imaging to optimize the production process“. *Journal of Power Sources*, Bd. 380, S. 126–134, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.01.081>
- [Whi12] WHITTINGHAM, M. Stanley, „History, Evolution, and Future Status of Energy Storage“. *Proceedings of the IEEE*, Bd. 100, Nr. Special Centennial Issue, S. 1518–1534, 2012, <https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190170>
- [Woo15] WOOD, David L., LI, Jianlin und DANIEL, Claus, „Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries“. *Journal of Power Sources*, Bd. 275, S. 234–242, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.019>
- [Wu00] WU, Qunwei, LU, Wenquan und PRAKASH, Jai, „Characterization of a commercial size cylindrical Li-ion cell with a reference electrode“. *Journal of Power Sources*, Bd. 88, Nr. 2, S. 237–242, 2000, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00372-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00372-4)
- [Wu05] WU, Mao-Sung, CHIANG, Pin-Chi Julia und LIN, Jung-Cheng, „Electrochemical Investigations on Advanced Lithium-Ion Batteries by Three-Electrode Measurements“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 152, Nr. 1, S. A47, 2005, <https://doi.org/10.1149/1.1825385>
- [Wu12] WU, Shao-Ling, ZHANG, Wei, SONG, Xiangyun, SHUKLA, Alpesh K., LIU, Gao, BATTAGLIA, Vincent und SRINIVASAN, Venkat, „High Rate Capability of Li(Ni 1/3 Mn 1/3 Co 1/3)O 2 Electrode for Li-Ion Batteries“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 4, S. A438–A444, 2012, <https://doi.org/10.1149/2.062204jes>
- [Wu20] WU, Feixiang, MAIER, Joachim und YU, Yan, „Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries“. *Chemical Society Reviews*, Bd. 49, Nr. 5, S. 1569–1614, 2020, <https://doi.org/10.1039/C7CS00863E>
- [Wu22] WU, Minfeng und CHEN, Wen, „Forecast of Electric Vehicle Sales in the World and China Based on PCA-GRNN“. *Sustainability*, Bd. 14, Nr. 4, S. 2206, 2022, <https://doi.org/10.3390/su14042206>

- [Xia22] XIANG, Jingwei, WEI, Ying, ZHONG, Yun, YANG, Yan, CHENG, Hang, YUAN, Lixia, XU, Henghui und HUANG, Yunhui, „Building Practical High-Voltage Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries“. *Advanced Materials*, Bd. 34, Nr. 52, S. 2200912, 2022, <https://doi.org/10.1002/adma.202200912>
- [XIE08] XIE, J, IMANISHI, N, MATSUMURA, T, HIRANO, A, TAKEDA, Y und YAMAMOTO, O, „Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering“. *Solid State Ionics*, Bd. 179, Nr. 9-10, S. 362–370, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.051>
- [Yan04] YANG, Hui, BANG, Hyun Joo und PRAKASH, Jai, „Evaluation of Electrochemical Interface Area and Lithium Diffusion Coefficient for a Composite Graphite Anode“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 151, Nr. 8, S. A1247, 2004, <https://doi.org/10.1149/1.1763139>
- [Yos12] YOSHINO, Akira, „The Birth of the Lithium-Ion Battery“. *Angewandte Chemie International Edition*, Bd. 51, Nr. 24, S. 5798–5800, 2012, <https://doi.org/10.1002/anie.201105006>
- [You16] YOUNG, Kwo-Hsiung, „Research in Nickel/Metal Hydride Batteries 2016“. *Batteries*, Bd. 2, Nr. 4, S. 31, 2016, <https://doi.org/10.3390/batteries2040031>
- [Yu01] YU, Ping, POPOV, B.N., RITTER, J.A. und WHITE, R.E., „Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite Anode Material“. *Acta Physico-Chimica Sinica*, Bd. 17, Nr. 05, S. 385–388, 2001, <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20010501>
- [Zha02] ZHANG, S.S, XU, K. und JOW, T.R, „Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells“. *Electrochimica Acta*, Bd. 48, Nr. 3, S. 241–246, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00620-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00620-5)
- [Zha11] ZHANG, Jingliang und LEE, Jay, „A review on prognostics and health monitoring of Li-ion battery“. *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 15, S. 6007–6014, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.101>
- [Zha15] ZHAO, Rui, LIU, Jie und GU, Junjie, „The effects of electrode thickness on the electrochemical and thermal characteristics of lithium ion battery“. *Applied Energy*, Bd. 139, S. 220–229, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.11.051>
- [Zho06] ZHOU, Jiang, DANILOV, Dmitry und NOTTEN, Peter H. L., „A Novel Method for the In Situ Determination of Concentration Gradients in the Electrolyte of Li-Ion

Batteries“. *Chemistry - A European Journal*, Bd. 12, Nr. 27, S. 7125–7132, 2006,
<https://doi.org/10.1002/chem.200600193>