

# **Modellierung, simulative Charakterisierung und Parameterstudie von Lithium-Ionen-Batterien mit einer Mischelektrode**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

DISSERTATION

von  
M. Sc. Michael Quarti  
aus Offenburg

Tag der mündlichen Prüfung: 13.06.2024

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang G. Bessler

Zweitgutachter: PD Dr.-Ing. André Weber



# Vorwort

Die nachfolgende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als akademischer Mitarbeiter der Hochschule Offenburg am Institut für nachhaltige Energiesystem (INES) in der Arbeitsgruppe Elektrische Energiespeicherung (EES).

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Wolfgang G. Bessler, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Arbeitsgruppe diese Arbeit zu erstellen. Ich fühlte mich während dieser ganzen Zeit sehr gut betreut. Die Zusammenarbeit ruhte hierbei auf gegenseitigem Vertrauen und Respekt. In der Arbeitsgruppe fand ich immer eine gute Arbeitsatmosphäre vor. Ebenso danken möchte ich meinem Tandembetreuer im Rahmen des SiMET Graduiertenkollegs, PD Dr.-Ing. André Weber, für die hilfreichen Hinweise im Rahmen der Treffen des Graduiertenkollegs und die Übernahme des Korreferats.

Bei allen Kolleginnen und Kollegen des Graduiertenkollegs SiMET möchte ich mich für fachlichen Diskussionen aber auch die gemeinsame Zeit, insbesondere während der Treffen des Graduiertenkollegs, danken. Insbesondere möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen in der Arbeitsgruppe EES für die gute Zusammenarbeit und die wertvollen Diskussionen danken. Hierbei möchte ich Dr. Serena Carelli, Mehmet Can Yagci und Dr. Manik Mayur, für die konstruktive Zusammenarbeit während Modellparametrierung und auch danach, hervorheben.

Für die finanzielle Unterstützung bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die durch die Finanzierung des GRK 2218 SiMET die Möglichkeit zur Promotion geschaffen hat.

Zuletzt gilt mein Dank meiner Familie, die mich während der ganzen Zeit unterstützt hat und mir immer zur Seite stand und mir damit zuletzt auch die Möglichkeit gab, diese Arbeit zu erstellen.

Offenburg, im Dezember 2023

Michael Quarti



# Kurzfassung

Seit ihrer Markteinführung Anfang der neunziger Jahre spielen Lithium-Ionen-Batterie (LIB) eine wichtige Rolle in der Gesellschaft und Entwicklung neuer Technologien. Mit zunehmendem Bewusstsein für den Klimawandel wurde auch die Notwendigkeit erkannt, fossile Energieträger durch Alternativen zu ersetzen. Hierbei spielen LIB in einer Vielzahl von Anwendungen eine entscheidende Rolle. Zu finden sind sie sowohl im stationären Bereich wie z. B. Heimspeicher, als auch mobilen Anwendungen von der Armbanduhr bis hin zu Fähren. Neue Einsatzgebiete bedeuten dabei immer größer werdende Herausforderungen, die LIBn auf die jeweiligen Anforderungen abzustimmen. Mathematische Modelle spielen in der Forschung und Entwicklung von LIB einen elementaren Bestandteil. Mithilfe von numerischer Simulation wird das Verhalten der LIB nachgebildet, um ein besseres Verständnis für deren Verhalten zu bekommen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung, Parametrierung und experimentellen Validierung eines pseudo-3D (P3D) multiphysikalischen Modells einer kommerziellen 350 mAh Hochleistungs- (HP) Lithium-Ionen-Pouchzelle. Die LIB hat eine Graphitanode und eine Lithium-Kobaltoxid (LCO)/Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid (NCA) Mischkathode. Das Modell beschreibt die Transportprozesse auf den drei folgenden Skalen: Wärmetransport auf der Zellebene (Makroskala) – Massen- und Ladungstransfer auf der Elektrodenpaarebene (Mesoskala) – Massentransport im Aktivmaterial (Mikroskala). Mithilfe der Open-Source-Software Cantera zur Berechnung der chemischen Kinetik wird eine verallgemeinerte Beschreibung der elektrochemischen Vorgänge in der Mischelektrode entwickelt. Zum Ende der Modellerstellung kann eine sehr gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit galvanostatischen Lade-/Entlademessungen, elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) und Oberflächentemperaturmessungen über einen weiten Bereich von Betriebsbedingungen (0,05 C bis 10 C Ladung und Entladung, 5 °C bis 35 °C) gezeigt werden. Anschließend werden Methoden entwickelt, die Verluste, die in einer LIB während dem Betrieb entstehen, auf deren Ursachen zurückführen zu können. Die Verluste äußern sich in Überspannungen während der Lade- und Entladevorgänge. Hierbei finden drei verschiedene Methoden ihre Anwendungen: (1) Aufteilung der Überspannungsbeiträge entsprechend ihrer Ursachen hinsichtlich der ohmschen Anteile sowie der Konzentrations- und Aktivierungsanteile der einzelnen Zellkomponenten. (2) Die partielle elektrochemische Impedanzspektroskopie zur Darstellung der verschiedenen Beiträge der EIS. (3) Sensitivitätsanalyse hinsichtlich globaler Kennwerte (Kapazität, Innenwiderstand und Impedanz) und der Überspannungen zur

---

Bewertung des Einflusses der verschiedenen Zellparameter hinsichtlich der Simulationsergebnisse. Zum Abschluss wird der Zielkonflikt zwischen Energie und Leistung betrachtet, der insbesondere auch bei Elektrofahrzeugen eine Rolle spielt, da große Reichweiten (viel Energie) und möglichst kurze Ladezeiten (hohe Leistung) gefordert werden. Es wird gezeigt, dass Lithiumplating durch hohe Temperaturen oder durch die Verwendung des CCCPCV-Ladeprotokolls, mit einer Phase mit konstantem Anodenpotential, vermieden werden kann. Es wird eine spezifische Ladeleistung eingeführt und diese als das Verhältnis zwischen der entladenen Energie (bei langsamer Entladung) und der erforderlichen Ladezeit (bei schneller Ladung) quantifiziert. Die Werte weisen ein deutliches Optimum in Bezug auf die Elektrodendicke auf. Bei 35 °C wurde das Optimum mit einem Hochenergie-Elektrodendesign erreicht, das 23,8 Wh/(min·l) spezifische Ladeleistung bei 15,2 min Ladezeit (10 % bis 80 % SOC) und 517 Wh/l Entladeenergiedichte ergab. Durch die Analyse der verschiedenen Überspannungsbeiträge konnten wir zeigen, dass Elektrolyt-Transportverluste für die unzureichende Lade- und Entladeleistung von Zellen mit sehr dicken Elektroden hauptverantwortlich sind.

# Abstract

Since their launch in the early 1990s, lithium-ion batteries (LIB) have played an important role in society and in the development of new technologies. With an increasing awareness of climate change, the need to replace fossil fuels with alternatives was also recognized. Here, LIBs play a crucial role in numerous applications. They are used in various application areas, both stationary, e.g. home storages and in mobile applications for smartwatches up to ferries. More applications mean more challenges to adapt the LIB to the respective application. Mathematical models play an elementary part in the research and development of LIB. With the help of numerical simulation, the behaviour of the LIB is reproduced to get a deeper understanding of its behaviour.

This thesis deals with the development, parameterization, and experimental validation of a pseudo-three-dimensional (P3D) multi-physics model of a commercial 350 mAh high-power (HP) lithium-ion pouch cell. The LIB has a graphite anode and a lithium cobalt oxide (LCO)/lithium nickel cobalt aluminum oxide (NCA) blend cathode. The model describes the transport processes on the following three scales: heat transport at the cell level (macroscale) – mass and charge transfer at the electrode pair level (mesoscale) – mass transport in the active material (microscale). A generalized description of the electrochemical processes in the blend electrode is developed with the help of the open-source software Cantera for calculating the chemical kinetics. At the end of the modelling, a very good agreement of the simulation results with galvanostatic charge/discharge measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and surface temperature measurements over a wide range of operating conditions (0.05 C to 10 C charge and discharge, 5 °C to 35 °C) can be shown. In the next step, the development and application of methodologies is shown. Three different methods are used here: (1) Breakdown of the overpotential contributions with regard to their causes into the ohmic, as well as the concentration and activation parts of the individual cell components. (2) the partial electrochemical impedance spectroscopy to show the different contributions of the EIS. (3) Sensitivity analysis with regard to global parameters (capacity, internal resistance and impedance) and overpotential contributions to evaluate the influence of the various cell parameters on the simulation results. Finally, the conflict of objectives between energy and performance is considered, which is particularly important for electric vehicles. Long ranges (a lot of energy) and the shortest possible charging times (high performance) are desired. It is shown that lithium plating can be avoided by high temperatures or by using the CCCPCV charging protocol with a constant anode potential phase. A

---

specific charge power is introduced, and this is quantified as the ratio between the energy discharged (in the case of slow discharge) and the required charge time (in the case of fast charge). It turns out that this value has a clear optimum in relation to the electrode thickness. At 35 °C, the optimum was achieved with a high-energy electrode design, which resulted in 23.8 Wh/(min·l) specific charging power with a charging time of 15.2 min (10 % to 80 % SOC) and 517 Wh/l discharge energy density. By analyzing the different overpotential contributions, we were able to show that electrolyte transport losses are the main reason for the insufficient charging and discharging performance of cells with very thick electrodes.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xiii</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Lithium-Ionen-Batterie . . . . .	3
2.1.1. Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie . . . . .	4
2.1.2. Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie . . . . .	5
2.1.3. Kenngrößen einer Lithium-Ionen-Batterie . . . . .	6
2.2. Mischelektroden . . . . .	9
2.2.1. Aktivmaterialien . . . . .	9
2.2.1.1. Anodenmaterialien . . . . .	10
2.2.1.2. Kathodenmaterialien . . . . .	11
2.2.2. Aufbau einer (Misch-)Elektrode . . . . .	12
2.2.3. Eigenschaften einer Mischelektrode . . . . .	12
2.3. Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	13
2.3.1. Verhaltensmodelle . . . . .	15
2.3.2. Physikalisch-chemische Modelle . . . . .	15
2.3.3. Modellierung von Mischelektroden . . . . .	16
<b>3. Modellierung und Parametrierung eines P3D-Modells mit Mischelektrode</b>	<b>17</b>
3.1. Experimentelle Methodik . . . . .	18
3.2. Modellierung einer Lithium-Ionen-Zelle – Ausgangsmodell . . . . .	18
3.2.1. Makroskala . . . . .	19
3.2.2. Mesoskala . . . . .	20
3.2.3. Mikroskala . . . . .	24
3.2.4. Hochskalierung . . . . .	25
3.2.5. Elektrochemie und Mehrphasenchemie . . . . .	26
3.3. Modellierung einer Lithium-Ionen-Zelle – Erweiterungen des Ausgangsmodells . . . . .	29
3.3.1. Erweiterung des Makromodells für die Simulation thermisch passiver Einbausituationen . . . . .	29

3.3.2.	Erweiterung des Mikromodells für mehrere Aktivmaterialien in einer Elektrode . . . . .	30
3.4.	Simulationstechnik . . . . .	33
3.4.1.	DENIS . . . . .	33
3.4.2.	Cantera . . . . .	33
3.4.3.	McDENIS . . . . .	34
3.4.4.	EIS-Simulation . . . . .	34
3.5.	Modellparametrierung . . . . .	36
3.5.1.	Modellierung des Gleichgewichtsverhaltens der Zelle . . . . .	36
3.5.2.	Makroskala: Thermische Parameter . . . . .	38
3.5.3.	Mesoskala: Parameter des Elektrolyt-Transportmodells . . . . .	40
3.5.4.	Mikroskala . . . . .	44
3.5.5.	Elektrochemische Parameter . . . . .	46
3.6.	Ergebnisse . . . . .	48
3.6.1.	Simulation im Zeitbereich . . . . .	48
3.6.2.	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) . . . . .	48
3.6.3.	Simulation der internen Zustände . . . . .	51
3.6.4.	Verhalten der Mischkathode . . . . .	56
3.7.	Zusammenfassung . . . . .	58
<b>4.</b>	<b>Modellbasierte Betrachtung der Überspannungen und Sensitivitätsanalyse</b>	<b>59</b>
4.1.	Ermittlung der Überspannungen . . . . .	60
4.1.1.	Überspannungen auf der Makroskala . . . . .	61
4.1.1.1.	Ohmsche Überspannung des Stromsammlersystems . . . . .	61
4.1.2.	Überspannungen auf der Mesoskala . . . . .	62
4.1.2.1.	Ohmsche Überspannung des Elektrolyten . . . . .	62
4.1.2.2.	Konzentrationsüberspannung aufgrund des Elektrolyt- transports . . . . .	63
4.1.3.	Überspannungen auf der Mikroskala . . . . .	65
4.1.3.1.	Aktivierungsüberspannung der Ladungstransferreaktionen	65
4.1.3.2.	Konzentrationsüberspannung der aktiven Materialien . . . . .	65
4.1.3.3.	Zusammenhang von Konzentrationsüberspannung und Aktivierungsüberspannung in der Mischelektrode . . . . .	67
4.1.4.	Zusammensetzung der Zellüberspannung . . . . .	68
4.2.	Charakterisierungsmethoden der Überspannungen und Sensitivitätsanalyse	69
4.2.1.	Überspannungen während des Lade- und Entladevorgangs . . . . .	69
4.2.2.	Partielle Elektrochemische Impedanzspektroskopie (pEIS) . . . . .	70
4.2.3.	Sensitivitätsanalyse hinsichtlich der Modellparameter . . . . .	71
4.3.	Ergebnisse . . . . .	72
4.3.1.	Überspannungen während des Lade- und Entladevorgangs . . . . .	72
4.3.2.	Partielle Elektrochemische Impedanzspektroskopie (pEIS) . . . . .	76

4.3.3. Sensitivitätsanalyse hinsichtlich der Modellparameter . . . . .	79
4.3.3.1. Betrachtete Zellgrößen . . . . .	79
4.3.3.2. Überspannungen . . . . .	81
4.4. Zusammenfassung . . . . .	83
<b>5. Verhalten der Mischkathode bei verschiedenen Schichtdicken</b>	<b>85</b>
5.1. Methode . . . . .	86
5.2. Parametrierungen der Modelle der Hochleistungs- und Hochenergie-Zelle	88
5.2.1. Thermodynamisches Gleichgewicht der Zellen . . . . .	88
5.2.2. Makroskala . . . . .	90
5.2.3. Mesoskala . . . . .	92
5.2.4. Mikroskala . . . . .	94
5.3. Validierung der Hochleistungs- und Hochenergiezelle . . . . .	94
5.4. Ergebnisse . . . . .	95
5.4.1. Durchgeführte Parametervariation und Auswertung . . . . .	95
5.4.2. Verhalten der internen Zustandsgrößen . . . . .	98
5.4.3. Energiedichte während der Entladung . . . . .	101
5.4.4. Ladezeiten und Ladeleistung . . . . .	104
5.4.5. Analyse der Überspannungen . . . . .	107
5.5. Zusammenfassung . . . . .	109
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>111</b>
<b>A. Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge</b>	<b>I</b>
<b>B. Literaturverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>C. Bildnachweise</b>	<b>XXI</b>



# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
AM	Aktivmaterial
BEV	batteriebetriebenes Elektroauto (battery electric vehicle)
C-Rate	normierte Entlade-/Ladestromstärke
CC	konstanter Strom ( <i>constant current</i> )
CP	konstantes Anodenpotential ( <i>constant (anode) potential</i> )
CST	Theorie der konzentrierten Lösung ( <i>Concentrated Solution Theory</i> )
CV	konstante Spannung ( <i>constant voltage</i> )
DENIS	<i>Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation</i>
DOD	<i>Depth of Discharge</i>
DST	Theorie der verdünnten Lösungen ( <i>Diluted Solution Theory</i> )
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
GITT	Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik
HE	Hochenergie ( <i>high energy</i> )
HP	Hochleistung ( <i>high power</i> )
LCO	Lithium-Kobaltoxid
LFP	Lithium-Eisenphosphat
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LNO	Lithium-Nickeloxid
McDENIS	<i>MATLAB<sup>®</sup> coupled Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation</i>

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>
MSMD	Multiskalenmodell – ( <i>Multi-Scale-Multi-Domain</i> – MSMD)
NCA	Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid
P2D	Pseudo-2D, mathematisch 2D, beschreibt 2 Größenskalen
P3D	Pseudo-3D, mathematisch 3D, beschreibt 3 Größenskalen
pEIS	partielle elektrochemische Impedanzspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskop ( <i>scanning electron microscope, SEM</i> )
SEI	Festkörper-Elektrolyt-Grenzfläche ( <i>Solid Electrolyte Interphase</i> )
SOC	<i>State of Charge</i>

# Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
$A_e$	$m^2$	Elektrochemisch aktive Fläche des AM der Zelle
$A^V$	$\frac{m^2}{m^3}$	Volumenspezifische Oberfläche
$A_{AM,i}^V$	$\frac{m^2}{m^3}$	Volumenspezifische Oberfläche des AM
$A_n^V$	$\frac{m^2}{m^3}$	Volumenspezifische Oberfläche der Reaktion n
$C$	Ah	Kapazität
$c$	$\frac{mol}{m^3}$	Ionen-Konzentration
$c_i$	$\frac{mol}{m^3}$	Konzentration der Spezies $i$
$C_{ist}$	Ah	aktuell verfügbare Kapazität
$c_{Li,AM}$	$\frac{mol}{m^3}$	Lithiumkonzentration im AM
$C_N$	Ah	Nominelle Kapazität
$c_p$	$\frac{J}{kg K}$	spezifische Wärmekapazität
$C_{AM,i}^V$	$\frac{Ah}{m^3}$	volumenspezifische Kapazität der Spezies $i$
$C_{DL}^V$	$\frac{F}{m^3}$	Volumenspezifische Doppelschichtkapazität
$d$	m	Dicke (Zelle, Anode, Kathode, Separator)
$D_i^{CST}$	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient der Spezies $i$ bei CST
$D_i^{eff}$	$\frac{m^2}{s}$	effektiver Diffusionskoeffizient der Spezies $i$
$D_i$	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient der Spezies $i$
$D_{Li^+}$	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient der Kationen im Elektrolyten
$D_{Li,AM}$	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient von Lithium im AM

Symbol	Einheit	Beschreibung
$D_{\text{Li,AM},i}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	Diffusionskoeffizient von Lithium im AM der Spezies $i$
$D_i^{\text{migr,CST}}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{V m s}}$	Migrationskoeffizient der Spezies $i$ bei CST
$D_i^{\text{migr,DST}}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{V m s}}$	Migrationskoeffizient der Spezies $i$ bei DST
$D_i^{\text{migr,eff}}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{V m s}}$	effektiver Migrationskoeffizient der Spezies $i$
$D_{\text{PF}_6^-}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	Diffusionskoeffizient der Anionen im Elektrolyten
$E_{\text{act,f}}$	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Aktivierungsenergie der Hinreaktion
$E_{\text{act}}$	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Aktivierungsenergie
$E_{\text{AM},i}^{\text{eq}}$	V	Halbzellpotential des $\text{AM}_i$ gegenüber metallischem Lithium
$F$	$\frac{\text{A s}}{\text{mol}}$	Faraday-Konstante
$f_\eta$	1	Korrekturfaktor der Überspannungsanteile
$f_{ji}$	1	relative Sensitivität
$h_i$	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Molare Enthalpie der Spezies $i$
$h_{\text{Li[AM]},i}^0$	$\text{k} \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Molare Enthalpie von interkaliertem Lithium im M $i$
$I$	A	Stromstärke
$i$	1	Index einer Spezies
$i^0$	$\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$	Flächenspezifische Austauschstromdichte
$i^{00}$	$\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$	Flächenspezifischer Austauschstromdichtenfaktor
$i$	$\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$	Flächenspezifische Stromdichte (bezogen auf $A_e$ )
$i_{\text{DL}}^{\text{V}}$	$\frac{\text{A}}{\text{m}^3}$	Volumenspezifische Stromdichte durch elektrische Doppelschicht
$i_{\text{F}}^{\text{V}}$	$\frac{\text{A}}{\text{m}^3}$	Volumenspezifische Faraday-Stromdichte
$i_m$	$\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$	Flächenspezifische Stromdichte eines repräsentativen Elektroden-Paars $m$
$J_i$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$	Molarer Fluss der Spezies $i$
$J_{\text{Li,AM}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$	Molarer Fluss von Lithium



Symbol	Einheit	Beschreibung
$J_q$	$\text{W m}^2$	Wärmefluss entlang der x-Koordinate
$k_f$	$\text{mol, m, s}^*$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hinreaktion
$k_r$	$\text{mol, m, s}^*$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion
$L$	m	Länge des simulierten Gesamtkörpers
$L_{\text{EP}}$	m	Länge des Elektrodenpaars
$m_{\text{cell}}$	kg	Masse
$M_i$	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	Molare Masse der Spezies $i$
$M_{\text{Li}[\text{AM}, i]}$	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	Molare Masse des lithiierten AM der Spezies $i$
$M_{\text{V}[\text{AM}, i]}$	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	Molare Masse des delithiierten AM der Spezies $i$
$m$	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2}$	flächenspezifische Masse
$N_{\text{AM}}$	1	Anzahl der AMien in einer Zelle
$N_{\text{EP}}$	1	Anzahl der Elektroden-Paare
$N_{\text{gas}}$	1	Anzahl der Gas-Spezies der Gas-Phase
$N_{\text{P}}$	1	Anzahl der an der Reaktion teilnehmenden Produkte
$N_{\text{E}}$	1	Anzahl der an der Reaktion teilnehmenden Edukte
$N_r$	1	Anzahl der Reaktionen
$O_j$	1	Observable bei der Sensitivitätsanalyse
$P_{\text{ch}}^m$	$\frac{\text{W}}{\text{kg}}$	gravimetrische Ladeleistungsdichte
$P_{\text{ch}}^V$	$\frac{\text{W}}{\text{m}^3}$	volumetrische Ladeleistungsdichte
$p_{\text{gas}}$	$\frac{\text{kg}}{\text{m s}^2}$	Gasdruck
$P_j$	1	Modellparameter
$P^m$	$\frac{\text{W}}{\text{kg}}$	gravimetrische Leistungsdichte
$P^V$	$\frac{\text{W}}{\text{m}^3}$	volumetrische Leistungsdichte
$Q$	m A	Ladungsdurchsatz
$\dot{q}^A$	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	Flächenspezifische Wärmequelle

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\dot{q}_{\text{chem}}$	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	Wärmequelle durch chemische Reaktionen
$\dot{Q}$	W	irreversible Wärmeverluste
$\dot{q}_{\text{ohm}}$	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	Wärmequelle durch ohmsche Verluste
$\dot{q}^{\text{V}}$	$\frac{\text{W}}{\text{m}^3}$	Volumenspezifische Wärmequelle
$R$	$\frac{\text{J}}{\text{K mol}}$	universelle Gaskonstante
$r$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}}$	Reaktionsrate
$r_{\text{AM},i}$	m	Radius des AM-Partikels der Spezies $i$
$R_{\text{cc}}$	$\Omega \text{ m}^2$	Flächenspezifischer ohmscher Widerstand des Stromableitersystems
$R_i$	$\Omega$	Innenwiderstand
$r_n$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}}$	Reaktionsrate der Reaktion $n$
$R_{\text{ohm}}$	$\Omega \text{ m}^2$	Flächenspezifischer Ohm'scher Anteil der Impedanz
$R_{\text{sep}}$	$\Omega \text{ m}^2$	Flächenspezifischer Widerstand des Elektrolyten im Separator
$r_{\text{AM}}$	m	Radius des AM-Partikels
$\dot{s}_{\text{gas}}^{\text{V}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$	molarer Quellterm der Gasphase
$s_i$	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	Molare Entropie der Species $i$
$s_{\text{Li}[\text{AM}],i}^0$	$\text{k} \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Molare Entropie von interkaliertem Lithium im M $i$
$\dot{s}_{i,\text{DL}}^{\text{V}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ s}}$	Volumenspezifischer molarer Quellterm der elektrischen Doppelschicht
$\dot{s}_{\text{e}}^{\text{V}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ s}}$	Volumenspezifischer Elektronen-Quellterm
$\dot{s}_{\text{gas}}^{\text{V}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ s}}$	Volumenspezifischer molarer Quellterm der Gasphase
$\dot{s}_i^{\text{V}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ s}}$	Volumenspezifischer molarer Quellterm
$\dot{s}_{\text{Li,AM}}^{\text{V}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ s}}$	Volumenspezifischer Quellterm des Lithiums aus dem AM
$\dot{s}_{\text{Li}[\text{AM}],i}^{\text{V}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ s}}$	Volumenspezifischer Quellterm des Lithiums aus dem AM der Spezies $i$

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\dot{s}_{V[AM,i]}^V$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}}$	Volumenspezifischer Quellterm der freien Stellen aus dem AM der Spezies $i$
SOC	1	SOC der Zelle
$\text{SOC}_{\text{elde}}$	1	SOC der Elektrode
$\text{SOC}_i$	1	SOC des AM $i$
$T$	K	Temperatur
$t$	s	Zeit
$t_+^0$	1	Überföhrungszahl (transference number) der Kationen
$T_0$	K	Temperatur des gegebenen Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Li},\text{AM},i}$
$T_{\text{Amb}}$	K	Umgebungstemperatur
$t_i$	1	Überföhrungszahl (transference number) von Spezies $i$
$U$	V	Zellspannung
$U_N$	V	Nennspannung einer Batterie
$U_{\text{eq}}$	V	Gleichgewichtsspannung
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$V_{\text{cell}}$	$\text{m}^3$	Gesamtvolumen innerhalb der Zelle
$V_m$	$\text{m}^3$	Volumen eines repräsentativen Elektroden-Paars
$V_{\text{void}}$	$\text{m}^3$	Leeres Volumen (Gasvolumen) der Zelle
$w^m$	$\frac{\text{Wh}}{\text{kg}}$	gravimetrische Energiedichte
$w^V$	$\frac{\text{Wh}}{\text{m}^3}$	volumetrische Energiedichte
$x$	m	Ortskoordinate entlang der Batteriedicke
$X_i$	1	Stoffmengenanteil der Spezies $i$
$X_{\text{Li}}$	1	Stöchiometrie von Lithium in einem AM
$X_{\text{Li}[AM,i]}$	1	Stöchiometrie von Lithium im AM der Species $i$
$y$	m	Ortskoordinate entlang des Elektrodenpaars
$Y_i$	1	Massenanteil der Spezies $i$

Symbol	Einheit	Beschreibung
$Z^*$	$\Omega$	Komplexe Impedanz im Frequenzbereich
$z$	m	Ortskoordinate entlang des Partikelradius
$z_i$	1	Ladungszahl, Anzahl involvierter Elektronen pro Reaktion
$\alpha$	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$	Wärmeübergangskoeffizient
$\alpha_f$	1	Symmetriefaktor der Vorwärtsreaktion
$\alpha_{R_{cc}}$	$\frac{\Omega \text{ m}^2}{\text{K}}$	Steigung des ohmschen Widerstands des Stromableitersystems
$\Delta G$	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Gibbs-Energie
$\Delta G^0$	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Standard Gibbs-Energie
$\Delta H$	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Reaktionsenthalpie
$\Delta \phi$	V	elektrische Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt
$\Delta \phi^{\text{eq}}$	V	elektrische Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt im Gleichgewicht
$\Delta \phi^{\text{eff}}$	V	effektive Potentialdifferenz
$\Delta \phi_n$	V	Potentialdifferenz der Reaktion $n$
$\epsilon$	1	Oberflächenemissivität
$\epsilon_{\text{AM}}$	1	Volumenbruch des AM
$\epsilon_{\text{AM},i}$	1	Volumenbruch des AM der Spezies $i$
$\epsilon_{\text{elyt}}$	1	Volumenbruch des Elektrolyten
$\eta$	V	Überspannung
$\eta_{\text{act}}$	V	Aktivierungsüberspannung des AM
$\eta_{\text{act,conc}}$	V	Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannung im AM (Mischelektrode)
$\eta_{cc}$	V	ohmsche Überspannung durch den Elektronentransport im Stromsammlersystem
$\eta_{\text{conc}}$	V	Konzentrationsüberspannung im AM

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\eta_{\text{conc,elyt}}$	V	Konzentrationsüberspannung im Elektrolyten
$\eta$	-	Energieeffizienz
$\eta_{\text{ohm,elyt}}$	V	ohmsche Überspannung durch den Ionentransport im Elektrolyten
$\lambda$	$\frac{\text{W}}{\text{mK}}$	Wärmeübertragungskoeffizient
$\nu$	1	Aktivitätsparameter bei CST
$\nu_{\text{e,n}}$	1	Stöchiometrischer Koeffizient der Reaktion $n$
$\nu_i$	1	Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies $i$
$\omega$	$\frac{1}{\text{s}}$	Kreisfrequenz
$\rho$	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte
$\rho_{\text{AM},i}$	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte des nicht interkalierten AM
$\rho_{\text{Li[AM},i]}$	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte des interkalierten AM
$\sigma$	$\text{S}\frac{1}{\text{m}}$	elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten
$\sigma_{\text{elde}}^{\text{eff}}$	$\text{S}\frac{1}{\text{m}}$	elektrische Leitfähigkeit der Elektroden
$\sigma_{\text{SEI}}$	$\text{S}\frac{1}{\text{m}}$	elektrische Leitfähigkeit der SEI
$\sigma$	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$	Stefan-Boltzmann Konstante
$\tau$	1	Geometrische Tortuosität
$\tau_{\text{elyt}}$	1	Geometrische Tortuosität
$\tau$	s	Zeitkonstante
$\phi_{\text{elde}}$	V	Elektrisches Potential der Elektrode
$\phi_{\text{elde,An}}$	V	Elektrisches Potential der Anoden-Elektrode
$\phi_{\text{elde,Ka}}$	V	Elektrisches Potential des Kathoden-Elektrode
$\phi_{\text{elyt}}$	V	Elektrisches Potential des Elektrolyten



# 1. Einleitung

Seit ihrer Markteinführung 1991 hat der Anteil an Lithium-Ionen-Batterien (LIBn) stetig zugenommen. Heute sind LIBn bei einer Vielzahl von Anwendungen nicht mehr wegzudenken. Im Bereich der mobilen Anwendungen z. B. Handy, Laptop, Digitalkameras oder der solarbetriebenen Gartenleuchte stellt die Technologie heute den Standard dar.<sup>1-3</sup> Aber auch in stationären Anwendungen, wie dem Heimspeicher, sind LIBn der Stand der Technik. Neben den technischen Weiterentwicklungen, die zu einer zunehmenden Verbreitung führen, sind auch gesellschaftliche und politische Gründe maßgeblich und fördern das Interesse an der Weiterentwicklung von elektrischen Speichern.<sup>4,5</sup> Im Rahmen der Energiewende und dem damit einhergehenden Ziel, fossile Energie zu ersetzen, stellen LIBn einen wichtigen Baustein als Energiespeicher dar. Das Ziel der Entwicklung ist es, die bisherigen Energieträger direkt ersetzen zu können. Trotz der enormen Steigerungsraten bei den Herstellungsmengen von LIBn, werden für die Zukunft weiter stark steigende Bedarfe erwartet. In Abbildung 1.1 werden die prognostizierten Bedarfe bis 2040 für ausgewählte Bereiche dargestellt und zeigen eine Steigerung um das über 15-fache vom Jahr 2020 bis 2040.

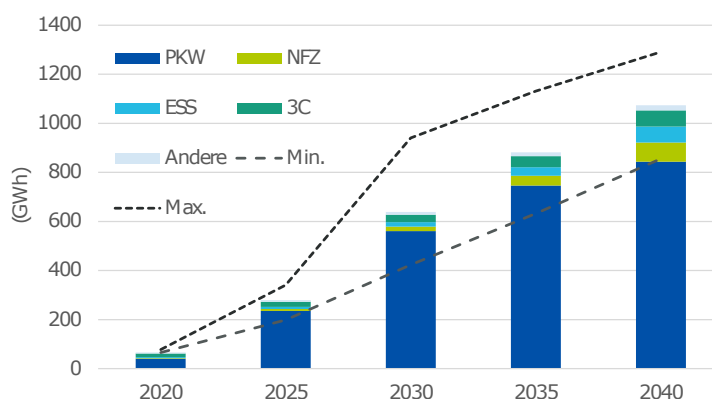


Abbildung 1.1.: Prognose zur Nachfrageentwicklung von LIB in Europa bis 2040 in den Segmenten PKW, Nutzfahrzeuge (NFZ), Stationäre Speicher (ESS), „Computing, consumer, communication“ (3C) und anderen im Min.-, Max.- und Basis-Szenario (die Balken stellen das Basis-Szenario dar).<sup>6</sup>

Mit zunehmender Anwendungsvielfalt steigt auch die Vielfalt der Anforderungsprofile an LIBn, um immer passgenauere LIBn für die vielfältigen Anwendungen zu haben.

Elementare Faktoren sind zum einen wirtschaftliche Aspekte, wie die Kosten einer LIB, aber auch technische Anforderungen, wie Energiedichte, Leistungsdichte sowie Alterungsverhalten oder Sicherheitsaspekte. Ein wichtiger Bestandteil zur Weiterentwicklung der vorhandenen LIBn ist, die Prozesse in einer LIB besser verstehen zu können. Sowohl im Bereich der Experimente als auch bei den Simulationen wird versucht, das Verhalten der LIB auf allen Ebenen (Systemebene, Zellebene, Elektrodenpaarebene, Partikelebene) zu verstehen. Hierbei wird ein besonderes Augenmerk auf die Eigenschaften (z. B. thermisches Verhalten, elektrisches Verhalten, Impedanzverhalten) der LIB gelegt. Die Ansätze sind sehr vielfältig. Zum einen werden Versuche und Simulationen durchgeführt, die einzelne Prozesse in einer LIB detailliert beschreiben, zum anderen werden eine oder mehrere Ebene betrachtet, um deren globales Verhalten zu beschreiben. Insbesondere die Simulation ermöglicht es, beides zu kombinieren und in einem Modell sowohl das globale als auch das „innere“ Verhalten zu beschreiben.<sup>7-9</sup>

Mit dieser Arbeit soll das Verständnis für das Verhalten einer LIB mit einer Mischkathode durch deren Charakterisierung gestärkt werden. Das Augenmerk liegt dabei nicht in den Inhomogenitäten im 3-dimensionalen Raum, vielmehr auf der Kopplung der einzelnen Skalen von der Partikelebene über die Elektrodenpaarebene zur Zellebene. Mit dem Modell soll zum einen das globale Verhalten der LIB simuliert werden und zum anderen sollen die Zellüberspannungen entsprechend ihrer Ursachen aufgeteilt werden. Das Besondere an der verwendeten Methode ist, dass das Simulationsmodell ein physikalisch-chemisches Modell ist, welches sowohl das Verhalten der einzelnen Ebenen als auch das globale Verhalten der LIB als Resultat der physikalisch-chemischen Prozesse in der LIB liefert. Die Benennung und Quantifizierung der Überspannungen ermöglicht es, die Schwachstellen der LIB zu erkennen und diese bei Weiterentwicklungen berücksichtigen zu können.



## 2. Grundlagen

Batterien sind elektrochemische Energiewandlersysteme, welche typischerweise in drei Gruppen eingeteilt werden:<sup>10</sup>

- In der **Primärzelle** wird chemische Energie irreversibel in elektrische Energie und Wärme umgewandelt. Primärzellen sind nicht wiederaufladbar und werden oft als Batterien bezeichnet.
- In einer **Sekundärzelle** wird chemische Energie in elektrische Energie und Wärme umgewandelt. Sie sind wiederaufladbar, hierbei wird elektrische Energie in Wärme und chemische Energie umgewandelt und der Ursprungszustand wiederhergestellt. Sekundärzellen werden oft auch Sekundärbatterien oder Akkumulatoren genannt.
- Bei **Tertiärzellen** wird kontinuierlich chemische in elektrische Energie umgewandelt, indem fortlaufend Brennstoff hinzugeführt wird. Ein typisches Beispiel sind Brennstoffzellen.

In der Literatur sind die Begriffe Zelle, Batterie und Akkumulator nicht eindeutig beschrieben. Als Zelle bezeichnete man ursprünglich die kleinste Einheit (heute meist auch Zellschicht genannt) aus fünf Komponenten: negativer Stromableiter, Anode, Separator, Kathode, positiver Stromableiter. Da in der Zelle und der Batterie die gleichen Prozesse ablaufen, werden diese Begriffe heute oft synonym verwendet.

In dieser Arbeit werden ausschließlich Lithium-Ionen-Zellen oder auch Lithium-Ionen-Batterien behandelt. Der Einfachheit halber wird im Folgenden immer der Begriff Lithium-Ionen-Batterie (LIB) verwendet.

### 2.1. Lithium-Ionen-Batterie

Lithium-Ionen-Batterien gehören zu der Gruppe der Sekundärzellen und sind wiederaufladbare elektrochemische Energiespeicher. Sie bestehen meist aus mehreren Zellschichten, die zu einer Batterie zusammengesetzt werden.

### 2.1.1. Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie

**Aufbau einer Zellschicht** In Abbildung 2.1 ist der schematische Aufbau einer Zellschicht dargestellt. Diese setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:<sup>11</sup>

- Der **negative Stromsammler** ist die Verbindung zwischen der negativen Elektrode und dem Verbraucher. In den meisten LIBn besteht der negative Stromsammler aus Kupfer.
- Die **negative Elektrode**, hier die Anode, besteht meist aus amorphen Kohlenstoffverbindungen oder Graphit. In ihr wird während der Ladung Lithium eingelagert und dadurch Elektronen gebunden.
- Der **Separator** ist eine poröse Membran und dient als isolierende Trennschicht zwischen den zwei Elektroden.
- Die **positive Elektrode**, hier die Kathode, besteht meist aus einem oder mehreren Mischoxiden wie z. B. Lithium-Kobaltoxid (LCO) oder Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid (NCA). Ein weiteres bekanntes Material ist Lithium-Eisenphosphat (LFP).
- Der **positive Stromsammler** verbindet die positive Elektrode mit dem Verbraucher. Der positive Spannungsableiter besteht in der Regel aus Aluminium.

Es ist zu beachten, dass bei Batterie die Bezeichnung der Elektroden nach deren Funktion beim Entladevorgang bezeichnet werden. D. h. die negative Elektrode wird als Anode bezeichnet, auch wenn diese während der Ladung als Kathode fungiert. Das Gleiche gilt für die positive Elektrode, welche daher als Kathode bezeichnet wird, egal ob entladen oder geladen wird.

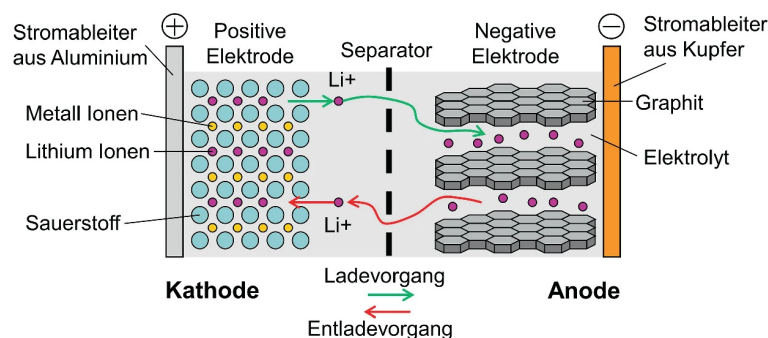


Abbildung 2.1.: Aufbau einer Zellschicht in einer Lithium-Ionen-Batterie und Weg der Lithium-Ionen während einer Entladung (rot) und einer Ladung (grün).<sup>12</sup>

Für den Ionentransport zwischen der positiven und der negativen Elektrode wird ein Flüssigelektrolyt mit einer möglichst hohen Ionenleitfähigkeit und einer möglichst niedrigen elektrischen Leitfähigkeit eingesetzt.

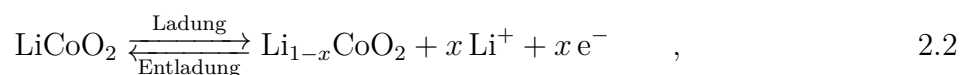
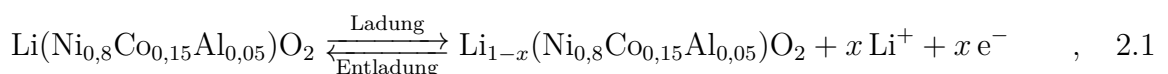
**Zellformate** LIBn gibt es, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, in verschiedenen Formaten. Typische Formate sind Pouchzellen, Rundzellen und prismatische Zellen. Rundzellen und prismatische Zellen verfügen, im Gegensatz zu den von einer Aluminiumverbundfolie umhüllten Pouchzellen, über ein festes Gehäuse aus z. B. Stahl oder Aluminium.<sup>13</sup> Neben standardisierten Formaten für Rundzellen (z. B. 18650 – 18 mm Durchmesser, 65,0 mm Länge) und prismatische Zellen in der Elektromobilität (DIN 91252:2016-11<sup>14</sup>) gibt es insbesondere bei den Pouchzellen sehr viele anwendungsbezogene Formate.



Abbildung 2.2.: Zellformate von LIBn von links nach rechts: Pouchzelle, Rundzelle und prismatische Zelle<sup>15</sup> (Lizenz CC BY 4.0)

### 2.1.2. Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie

Grundlegend basiert die Funktionsweise einer LIB auf der Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie (Entladung) und umgekehrt (Ladung). Der Aufbau und die Wege der Ionen und Elektronen sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Während der Entladung diffundieren im Aktivmaterial (AM) der negativen Elektrode Lithium-Atome an die Oberfläche und werden dort in ein positiv geladenes Lithium-Ion und ein negativ geladenes Elektron aufgeteilt. Das Elektron wandert anschließend über den Stromsammler zum Verbraucher und das Lithium-Ion durch den Separator zur positiven Elektrode. An der Oberfläche des AM der positiven Elektrode wird das Lithium-Ion mit einem Elektron, das vom Verbraucher über den Stromsammler in die Elektrode kommt, verbunden und diffundiert in das AM hinein. Während der Ladung wird der komplette Prozess umgekehrt. Die Lade- und Entladereaktion kann für die in der, in dieser Arbeit, verwendeten Zelle für LCO, NCA und Graphit chemisch wie folgt dargestellt werden



### 2.1.3. Kenngrößen einer Lithium-Ionen-Batterie

Zu den wichtigsten Kenngrößen einer LIB zählen die Beschreibungen des Ladezustands (*Depth of Discharge* (DOD), *State of Charge* (SOC)), die Spannungsgrenzen (Ladeschluss- und Entladeschlussspannung), die Betriebsspannung und die Überspannung, sowie die Energie- und Leistungsdichte einer LIB.

**Kapazität** Die Kapazität ist die elektrische Ladung, die einer LIB unter Berücksichtigung der Lade- und Entladeschlussspannungen entnommen werden kann. Die Kapazität<sup>16,17</sup>  $C$  kann als Integral des Entladestroms  $I$  über die Zeit dargestellt werden,

$$C = \int_0^t I(t) dt \quad . \quad 2.4$$

Bei dem Integral über eine vollständige Entladung spricht man von der Nennkapazität  $C_N$ .

**Ladezustand und Entladetiefe** Der Ladezustand einer Batterie wird meist mit englischen Begriffen beschrieben. SOC beschreibt hierbei das Verhältnis zwischen verfügbarer Kapazität  $C_{\text{ist}}$  und der Kapazität einer vollgeladenen LIB  $C$  und wird als Quotient dieser Werte mit

$$\text{SOC} = \frac{C_{\text{ist}}}{C_N} \quad 2.5$$

dargestellt. Der SOC ist eine normierte Darstellung des Ladezustandes einer LIB. Wenn eine Batterie geladen und anschließend wieder entladen wird, spricht man von einem Zyklus. Die Entladetiefe, *Depth of Discharge* (DOD), eines Zyklus wird als Quotient der Kapazitätsänderung  $\Delta C$  und der Kapazität einer vollgeladenen LIB  $C_N$  durch

$$\text{DOD} = \frac{\Delta C}{C_N} \quad 2.6$$

berechnet. Bei einem Zyklus, der mit einer Ladung bis zum  $\text{SOC} = 80 \%$  und einer Entladung bis  $\text{SOC} = 30 \%$  durchgeführt wird, spricht man von einem  $\text{DOD} = 50 \%$ . Wird die LIB von  $\text{SOC} = 100 \%$  bis  $\text{SOC} = 0 \%$  entladen, ist der  $\text{DOD} = 100 \%$  und man spricht von einem Vollzyklus.

**Normierte Entlade-/Ladestromstärke (C-Rate)** Um die Leistungsfähigkeit von LIBn besser vergleichen zu können, kann die Entlade- und Ladestromstärke normiert als C-Rate dargestellt werden. Hierbei wird die Stromstärke  $I$  im Verhältnis zur Nennkapazität

$C_N$  dargestellt. Dadurch ergibt sich

$$\text{C-Rate} = \frac{I \cdot 1 \text{ h}}{C_N}. \quad 2.7$$

Mit der C-Rate ergibt sich insbesondere die Möglichkeit LIBn verschiedener Kapazitäten miteinander zu vergleichen, um Rückschlüsse auf deren Leistungsfähigkeit ziehen zu können.

**Spannungen** Die Eigenschaften einer LIB werden durch verschiedene Spannungskennwerte beschrieben. Die Ladeschlussspannung beschreibt die Spannung bis zu der eine LIB geladen wird. Eine typische Ladeschlussspannung für eine LIB ist 4,2 V. Analog spricht man bei der Entladung von einer Entladeschlussspannung bis zu der entladen wird. Eine typische Entladeschlussspannung einer LIB ist 2,5 V. Neben der Entlade-/Ladeschlussspannung wird die typische Betriebsspannung einer LIB angegeben. Diese wird auch Nennspannung einer LIB bezeichnet und vom Hersteller einer LIB angegeben.<sup>18</sup>

**Leerlaufkennlinie** Die Leerlaufkennlinie ergibt sich direkt aus den Potentialen der beiden Elektroden einer LIB und ist abhängig von Ladezustand SOC. Sie wird im unbelasteten Zustand aufgenommen und kann durch

$$U_{\text{eq}}(\text{SOC}) = \phi_{\text{elde,An}}(\text{SOC}) - \phi_{\text{elde,Ka}}(\text{SOC}) \quad 2.8$$

beschrieben werden.

**Überspannung** Das Laden und Entladen einer LIB ist immer mit Verlusten verbunden. Die Verluste entstehen durch nichtideale Prozesse in der Batterie. Diese führen zu einer Überspannung  $\eta$ , die während des Ladens und Entladens entsteht. Die Überspannung beschreibt die Differenz aus der Betriebsspannung  $U$  und der Gleichgewichtsspannung  $U_{\text{eq}}$ <sup>19,20</sup>

$$\eta = U - U_{\text{eq}}. \quad 2.9$$

Während des Entladens ist die Überspannung negativ, während des Ladens ist sie positiv. Die Überspannung ist nichtlinear abhängig von SOC, Temperatur  $T$  und C-Rate. Die Verringerung der nutzbaren Kapazität, die durch die größer werdenden Überspannungen bei steigenden C-Rate entsteht, wurde schon 1897 von Wilhelm Peukert für Bleiakкумуляtoren beschrieben. Sie wird auch Peukert-Effekt genannt.<sup>21</sup> Der Peukert-Effekt führt dazu, dass mit steigender C-Rate die nutzbare Kapazität immer weiter sinkt. Da hohe Temperaturen und hohe (Lade-)Überspannungen unerwünschte Nebenreaktionen wie die

Bildung der Festkörper-Elektrolyt-Grenzfläche (*Solid Electrolyte Interphase*) (SEI)<sup>22,23</sup> beschleunigen, stehen Überspannungen auch in Zusammenhang mit der Lebensdauer von LIBn. Daher haben Überspannungen einen starken Einfluss auf viele wichtige makroskopische Zelleigenschaften (Energie, Leistung, Lebensdauer).<sup>24</sup> In Abschnitt 4 wird auf den Ursprung und die Eigenschaften der Überspannungen näher eingegangen.

**Energie-/Leistungsdichte** Eine Möglichkeit, LIBn einzuteilen, ist die Einordnung nach der Energie- und Leistungsdichte. Die Energiedichte beschreibt, wie hoch die spezifische Energie einer LIB ist. Sie wird als  $w^m$  in  $\frac{\text{Wh}}{\text{kg}}$  bzw. volumetrisch  $w^V$  in  $\frac{\text{Wh}}{\text{m}^3}$  angegeben. Berechnet wird die Energiedichte aus der Nennspannung  $U_N$ , der Kapazität  $C$  und der Masse  $m_{\text{cell}}$  oder dem Volumen  $V_{\text{cell}}$ .

$$w^m = \frac{U_N \cdot C_N}{m_{\text{cell}}} \quad 2.10$$

$$w^V = \frac{U_N \cdot C_N}{V_{\text{cell}}} \quad 2.11$$

Mit der Leistungsdichte wird angegeben, welche gravimetrische Leistung bzw. volumetrische Leistung eine LIB hat. Zur Ermittlung werden die Nennspannung  $U_N$  und der maximale Lade-/Entladestrom  $I_{\text{max}}$  ins Verhältnis zur Masse  $m_{\text{cell}}$  oder dem Volumen  $V$  gesetzt.

$$P^m = \frac{U_N \cdot I_{\text{max}}}{m_{\text{cell}}} \quad 2.12$$

$$P^V = \frac{U_N \cdot I_{\text{max}}}{V_{\text{cell}}} \quad 2.13$$

Die Energie- und Leistungsdichte wird oft zur Einteilung von LIBn genutzt. Hierbei unterscheidet man zwischen Hochleistungs- (HP) und Hochenergie-LIB (HE). Typischerweise werden die Leistungsdichte und die Energiedichte, wie in Abbildung 2.3 gezeigt, in einem sogenannten Ragone-Diagramm dargestellt.<sup>25,26</sup>

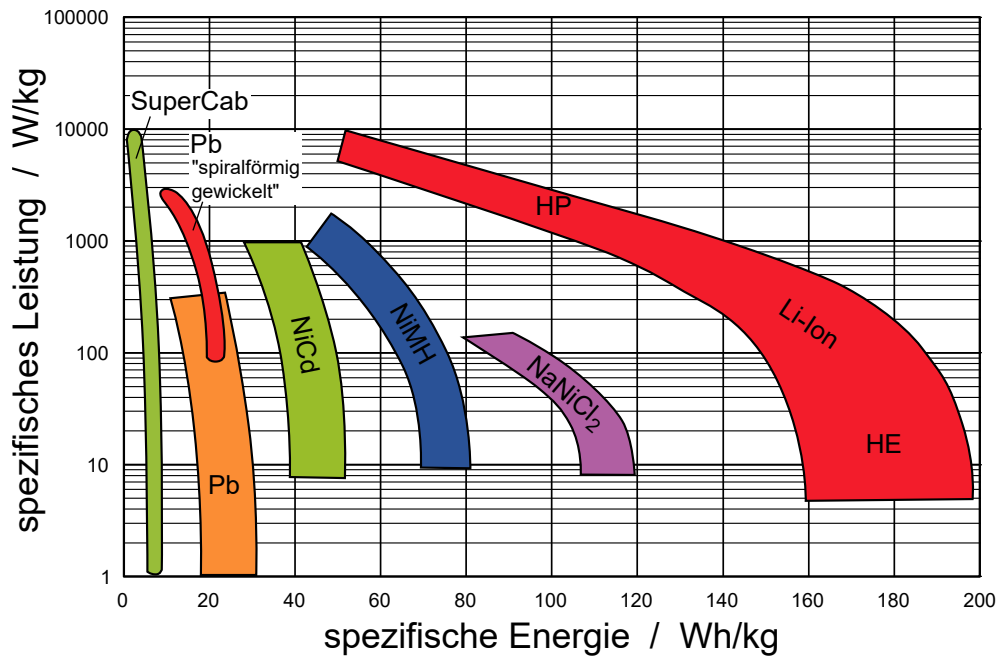


Abbildung 2.3.: Ragone-Diagramm verschiedener Batterietechnologien mit der gravimetrischen Leistung und der gravimetrischen Energie auf Zellebene. SuperCap: Superkondensator; Pb: Blei; Li-Ion: Lithium-Ionen; NiCd: Nickel-Cadmium; NiMH: Nickel-Metallhydrid; NaNiCl<sub>2</sub>: Natrium-Nickelchlorid. Zeichnung erstellt nach Budde-Meiwes<sup>27</sup>

## 2.2. Mischelektroden

Die Verwendung von Mischelektroden (*engl. "blend electrodes"*) ist in der Industrie ein bewährtes Mittel, um die immer steigenden Anforderungen an LIBn erfüllen zu können.<sup>28,29</sup> Die Kombinationen der AMs sind hier meist ein Resultat aus Versuch und Erfahrung und beruhen weniger auf wissenschaftlich erarbeiteten Grundlagen.<sup>30</sup> Die Verwendung von Mischelektroden zum Einsatz in sekundären LIBn wurde bereits 2001 von der NEC Cooperation vorgeschlagen.<sup>31</sup>

### 2.2.1. Aktivmaterialien

Die Auswahl der AMs für die Kathode und die Anode beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften einer LIB. In Abbildung 2.4 wird ein Überblick über verschiedene AM und deren Potential gegenüber Lithium über der spezifischen Kapazität gegeben. Bei der Wahl der AMs spielen auch Sicherheit, Kosten und Verfügbarkeit der Rohstoffe eine entscheidende Rolle.

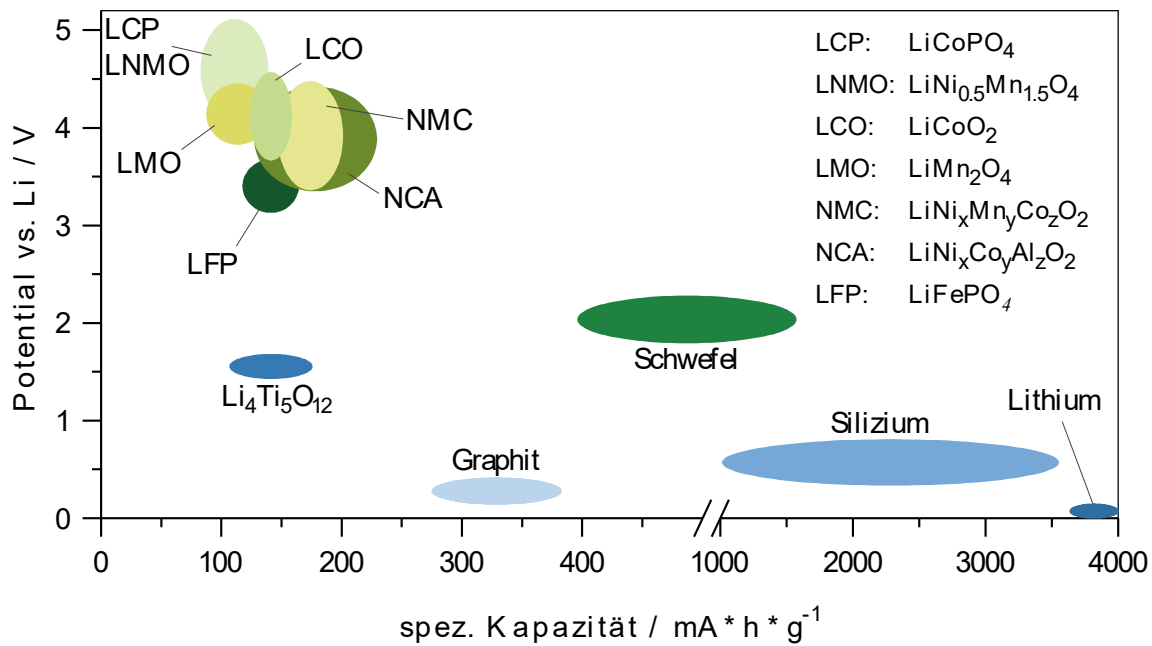


Abbildung 2.4.: Übersicht über die spezifischen Kapazitäten und Spannungslagen von Kathoden- (grün) und Anodenaktivmaterialien (blau).<sup>32</sup>

### 2.2.1.1. Anodenmaterialien

In primären LIB wird oft reines Lithium als Anodenmaterial eingesetzt. Trotz der optimalen Energiedichte von  $3860 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  wird reines Lithium in sekundären LIBn heute nicht mehr verwendet. Grund dafür ist die schlechte Zyklenstabilität, einhergehend mit Dendritenbildung während der Ladung. Die Dendriten können zu inneren Kurzschlüssen und dem damit verbundenen thermischen Durchgehen führen.<sup>33,34</sup> Weiter wird reines Lithium in Knopfzellen verwendet, bei denen Zyklierbarkeit und Schnellladevermögen keine Rolle spielen. In sekundären LIBn werden heutzutage Lithium-Interkalationsmaterialien eingesetzt. In kommerziellen Zellen ist dies sehr oft Graphit. Die Interkalation von nicht solvatisiertem Lithium in Graphit findet in einem Potentialbereich von 0 V bis 0,25 V gegenüber metallischem Lithium statt. Während der Interkalation folgt das Potential einem ausgeprägten Stufenverlauf. Zu Beginn und Ende der Plateaus ist die Kristallstruktur gut definiert. Auf einem Plateau existieren die zwei Kristallstrukturen jeweils gemeinsam. Im Verlauf der Interkalation ändert sich die hexagonale (ABABAB) Kristallstrukturen über eine rhomboedrische (ABCABC) Kristallstrukturen zu einer AAAAAA Kristallstrukturen. Dabei wird Lithium zwischen zwei Graphenschichten in der Mitte der  $\text{C}_6$ -Ringe platziert. Mit gut strukturiertem Naturgraphen lässt sich bei niedrigen Ladegeschwindigkeiten nahezu die theoretische Kapazität von  $372 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  erreichen.<sup>35,36</sup>



### 2.2.1.2. Kathodenmaterialien

In der positiven Elektrode, hier Kathode, werden Lithium-Übergangsmetalloxide oder -phosphate eingesetzt. Die am häufigsten eingesetzten Verbindungen sind Oxide mit Schichtstruktur mit der chemischen Formel  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}$  und/oder  $\text{Ni}$  und/oder  $\text{Mn}$ ). Während des Ladens der LIB werden die Lithium-Ionen aus der Struktur de-interkaliert. Hierbei verlassen Lithium-Ionen und Elektronen die Übergangsmetallverbindung. Beim Entladen werden beide wieder in die Struktur interkaliert.

**Lithium-Kobaltoxid (LCO)**<sup>37</sup> wurde bereits 1991 bei der Markteinführung der ersten wiederaufladbaren LIBn von Sony eingesetzt und ist seither das meistverwendete Kathodenmaterial. Theoretisch können fast alle Lithium-Atome elektrochemisch aus der Verbindung de-interkaliert werden. Aufgrund der Instabilität der lithiumarmen Phase ist man bei der Ladung auf ein Potential von  $\leq 4,2\text{ V}$  gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  limitiert. Damit sind noch  $140 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  der theoretischen Kapazität von  $274 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  nutzbar.<sup>38,39</sup> Im Vergleich zu anderen Aktivmaterialien weist LCO eine relativ hohe Dichte und Schüttdichte auf.<sup>40-42</sup> LCO hat jedoch auch bedeutende Nachteile.<sup>43-47</sup> Die mangelnde elektrochemische Stabilität bei Potentialen  $> 4,2\text{ V}$  kann zur Freisetzung von Sauerstoff führen und stellt ein Sicherheitsrisiko dar. Ein weiterer Nachteil sind die hohen Rohstoffkosten von Kobalt.<sup>46,47</sup> Dies führte in der Vergangenheit und auch noch heute zur Entwicklung neuer Materialien für die Kathode oder Modifikationen von LCO wie z. B. NCA.

**Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid (NCA)**<sup>37</sup> ist das Ergebnis der Optimierung von LCO. Im ersten Schritt wurde zur Kostenreduktion Kobalt durch Nickel ersetzt (Lithium-Nickeloxid (LNO)). Dies führte neben der Kostenreduktion auch zu einer leichten Erhöhung der nutzbaren Kapazität auf  $200 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ .<sup>48</sup> Bei der Verwendung von Nickel kommt es jedoch während der Herstellung und der Nutzung zu Mischbesetzungen im Kristall, die zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust führen.<sup>49-51</sup> Um die Nachteile der Nickelverbindung zu beseitigen, wurden bis zu 20 % des Nickels wieder durch Kobalt ersetzt. Durch die geringeren Nickel-Einlagerungen erhöht sich die reversible Kapazität<sup>52</sup>, die elektrische Leitfähigkeit und die Lithium-Ionen-Leitfähigkeit.<sup>40</sup> Weiterhin bestand jedoch das Problem der Sauerstofffreisetzung bei zu hohen Potentialen. Zur Erhöhung der Stabilität der Verbindung wurde in einem letzten Schritt Aluminium in die Struktur eingebaut und man erhält die endgültige Form von NCA mit der chemischen Formel  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ . Durch die Verwendung von NCA als Kathodenmaterial kann somit eine Verbesserung der Stabilität und Zyklierbarkeit gegenüber den Vorstufen erreicht werden.<sup>53,54</sup>

### 2.2.2. Aufbau einer (Misch-)Elektrode

Der Aufbau einer Mischelektrode ähnelt dem einer Elektrode mit einem einzelnen AM. Es werden jedoch anstelle von einem einzigen AM mehrere AMs verwendet. Der grundlegende Aufbau einer Elektrode ist jedoch unverändert. AMs können zwar Ionen und Elektronen binden und freigegeben, verfügen jedoch über keine gute ionische oder elektronische Leitfähigkeit.<sup>55</sup> Um die ionische und elektronische Leitfähigkeit in der Elektrode sicherzustellen, werden Leitadditive für die elektronische Leitfähigkeit eingesetzt. Außerdem sind die Elektroden und der Separator porös und mit einem ionisch leitfähigen Elektrolyt getränkt.<sup>56-58</sup> Der Aufbau der Mischelektrode unter einem Rasterelektronenmikroskop (REM) (*scanning electron microscope, SEM*) ist in Abbildung 2.5 am Beispiel der in dieser Arbeit untersuchten KOKAM SLPB 283452H Pouchzelle dargestellt.

In der oberen Aufnahme ist ein Ausschnitt der Mischkathode dargestellt und in der Abbildung sind die unterschiedlichen Partikelformen der zwei verschiedenen Aktivmaterialien gut zu erkennen. In der unteren Reihe ist jeweils ein Partikel der Aktivmaterialien exemplarisch vergrößert dargestellt. Bei LCO ist der schichtförmige Aufbau deutlich zu erkennen. NCA hingegen erscheint als Verbund vieler kleinerer Partikel, die sich zu einem größeren Partikel verbunden sind und weist augenscheinlich sichtbare Porosität auf.

### 2.2.3. Eigenschaften einer Mischelektrode

Der Einsatz von Mischelektroden ermöglicht es, die Eigenschaften verschiedener AMs zu kombinieren. Dabei macht man sich insbesondere unterschiedliche Eigenschaften der Materialien hinsichtlich der Gleichgewichtskurven, ihren chemischen Eigenschaften und ihrem thermischen Verhalten zunutze.

Die Kapazität  $C$  einer Mischelektrode ergibt sich durch

$$C = \sum_{i=1}^n C_i \quad . \quad 2.14$$

mit der Kapazität eines einzelnen AM  $C_i$  und der Anzahl der AMs  $n$ . Für kleine C-Raten kann das Lade-/Entladeverhalten von Mischelektroden anhand der Gleichgewichtskurven und der Anteile der AMs berechnet werden. Für zunehmende C-Rate wird das immer komplexer. In Abschnitt 4.1 wird nochmals auf das Zusammenspiel verschiedener AMs und deren Auswirkungen auf das Zellverhalten, insbesondere auf die daraus resultierenden Überspannungen, eingegangen.

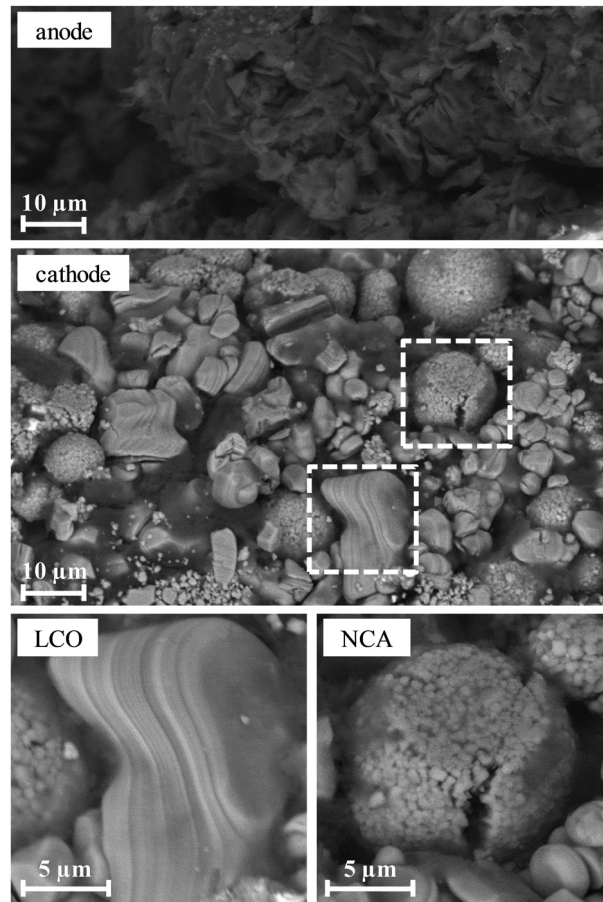


Abbildung 2.5.: REM Aufnahmen der Graphit-Anode und der LCO/NCA-Mischkathode der in dieser Arbeit untersuchten KOKAM SLPB 283452H Pouchzelle.<sup>59</sup>

## 2.3. Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien

Modellierung und Simulation von LIB nimmt in der Forschung und Entwicklung derer eine nicht mehr wegzudenkende Rolle ein. Aufbauend auf immer schnelleren und größeren Computern ist es möglich verschiedenste Größen und Eigenschaften einer LIB durch Simulation zu ermitteln.<sup>60</sup> Die Modellierung und Simulation ermöglicht, insbesondere im Bereich der Entwicklung und Auslegung neuer Systeme, Kosten einzusparen, da man auf Grund der kurzen Simulationszeiten die Möglichkeit hat eine Vielzahl virtueller Zelldesigns zu betrachten. So wurden Simulationen beispielsweise eingesetzt, um Lithium-Ionen-Zellen zu verbessern<sup>61,62</sup> oder zur Untersuchung des Designs von Lithium-Luft-Zellen<sup>63</sup>. Die vorherige Simulation ermöglicht die Anzahl der notwendigen Versuche, die deutlich kostspieliger sind, zu verringern.

Je nach Ziel der Modellierung wird das Verhalten einer LIB auf unterschiedlichsten Größen- und Zeitskalen abgebildet. Auf der einen Seite stehen die in Abbildung 2.6 dargestellten Größenskalen von der Atomebene mit der Betrachtung der Struktur und Reaktivität über die Partikelebene mit der Festkörperdiffusion, die Elektrodenebene mit

dem Porentransport und dem Elektrodenpaar mit Ladungs- und Massetransport bis hin zur kompletten Zelle oder gar das System in dem die LIB verwendet wird. Und auf der anderen Seite die Zeit- und Frequenzskala welche sich grundsätzlich in die zwei Bereiche der Impedanzmodelle und die Zeitmodelle unterteilen lässt.

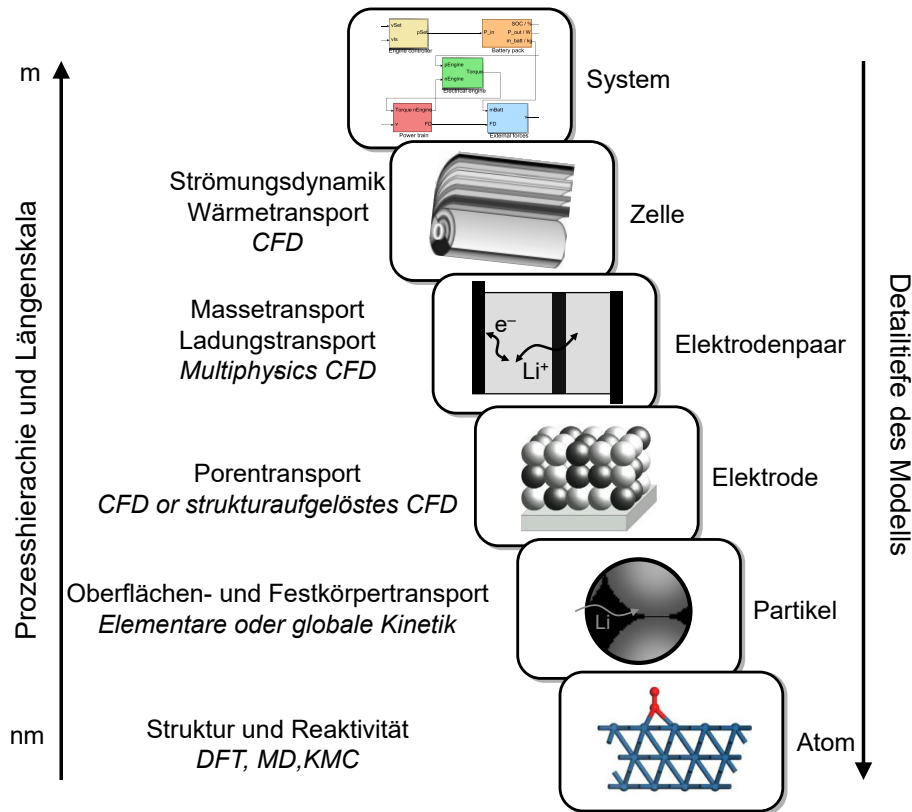


Abbildung 2.6.: Skalen einer LIB von der Atomebene bis zur Systemebene nach Grübl.<sup>64</sup>

Nicht immer ist es notwendig, ein vollständiges Modell einer LIB zu haben, welches alle Skalen abbildet. Detaillierte Modelle mit allen Skalen haben den Vorteil, dass sie sehr genau sind und die komplette LIB darstellen. Andererseits haben sie den Nachteil, dass sie sehr rechenintensiv sind und es sehr aufwendig ist, ein Modell auf allen Skalen zu parametrieren. Dementsprechend kommt eine Vielzahl verschiedener Modelle zum Einsatz. Es ist wichtig, die Zielsetzung, was man mit dem jeweiligen Modell erreichen will, bei der Auswahl eines Modells im Fokus zu haben. Jedes Modell für sich hat Grenzen, in denen es verwendet werden kann. Bei der Auswahl sollte man den Zusammenhang zwischen Komplexität und Rechenaufwand im Blick behalten und die Wahl der Randbedingungen und verwendeten Parameter darauf abstimmen. Nicht immer ist das umfangreichste und komplexeste Modell das beste Modell für einen Anwendungsfall, ggf. kann auch ein einfacheres und dadurch schnelleres Modell die richtige Wahl sein. Grundsätzlich sollte der Aufwand, der für die Parametrierung des Modells notwendig ist, bei der Modellauswahl berücksichtigt werden. Bei der Wahl der Modelle wird zwischen den sogenannten Verhaltensmodellen<sup>65</sup> und den physikalisch-

chemischen Modellen unterschieden. Im Folgenden wird näher auf die zwei Modellarten eingegangen.

### 2.3.1. Verhaltensmodelle

Ziel der Verhaltensmodelle ist es, ein spezifisches Verhalten der LIB abbilden zu können. Typische Größen, die mit diesen Modellen für verschiedene Anwendungen ermittelt werden, sind u. a. Zellspannung, Restkapazität, Lebensdauer oder auch Überspannungen. Im Gegensatz zu der Abbildung der physikalischen und chemischen Vorgänge in den physikalisch-chemischen Modellen, bilden Verhaltensmodelle einzelne Batteriegrößen bzw. Batterieeigenschaften in einem definierten Anwendungsbereich korrekt ab. Die notwendigen Parameter des Modells sind meist empirisch ermittelte Werte aus vorhergehenden Versuchen und der Beobachtung der Größen und Eigenschaften, die modelliert werden sollen. Der Vorteil dieser Modelle ist, dass für die Parametrierung keine Kenntnisse über die Vorgänge in der Batterie als auch über die zugrundeliegenden physikalischen und chemischen Vorgänge notwendig sind.

Äquivalenzschaltkreis-Modelle stellen hierbei einen Kompromiss aus den reinen Verhaltensmodellen und den physikalisch-chemischen Modellen dar, indem die jeweils für das Modell notwendigen physikalisch-chemischen Vorgänge in einer Batterie mittels Ersatzschaltbildern beschrieben werden und somit die physikalisch-chemischen Grundlagen erhalten bleiben. Der Vorteil des relativ geringen Rechenaufwands dieser Modelle gegenüber den physikalisch-chemischen Modellen bleibt jedoch erhalten.

### 2.3.2. Physikalisch-chemische Modelle

Die physikalisch-chemischen Modelle bilden die dem makroskopischen Verhalten, z. B. der Zellspannung oder der Überspannungen, zugrundeliegende physikalischen und chemischen Vorgänge in einer LIB ab. Diese Modelle benötigen deutlich mehr Rechenleistung und damit mehr Rechenzeit und zusätzlich steigt der Aufwand für die Parametrierung erheblich an. Andererseits sind diese vorhersagbaren und validierten Modelle auf der Basis von Erhaltungsgleichungen zur Durchführung von Designstudien unerlässlich. Die für diese Modelle benötigten Parameter können nicht durch die alleinige Messung des makroskopischen Verhaltens ermittelt werden. Zur vollständigen Parametrierung wird meist eine Kombination aus Anpassung an Messdaten, Berechnung aus Messdaten, Daten aus Zellöffnungen und Literaturwerte zurückgegriffen. Viele der physikalisch-chemischen Modelle basieren auf dem Modell von Newman.<sup>66-68</sup> Newman erstellte ein eindimensionales Modell zur Simulation des Massentransports und der elektrochemischen Vorgänge in einer porösen Elektrode. Ergänzt wurde dieses Modell durch ein eindimensionales Modell der Partikelebene und der damit verbundenen Festkörperdiffusion. Das

resultierende Modell ist der Ursprung der heute oft "Pseudo-2D" (P2D) genannten Modelle. Sie stellen die zwei Skalen entlang der Partikel- und Elektrodenpaarebene jeweils eindimensional dar.<sup>67,69,70</sup> Anschließend wurde dieses Modell um die thermische Skala auf Zellebene erweitert.<sup>71,72</sup> Die zunehmende Leistungsfähigkeit der Computer führte dazu, dass diese Modelle immer weiter verfeinert werden konnten. Hierbei wurden für verschiedene Fragestellungen Modelle vorgestellt, u. a. für die Elektrodenstruktur<sup>73</sup>, Partikelgrößenverteilung<sup>74</sup>, Partikelformen<sup>75</sup>, bis hin zu Multiskalenmodell – (Multi-Scale-Multi-Domain – MSMD)<sup>76,77</sup>. Ebenso wurde gezeigt, dass dieser Ansatz auch für Lithium-Luft-Batterien<sup>78,79</sup> und Brennstoffzellen<sup>80,81</sup> verwendet werden kann.

Der in dieser Arbeit verwendete Ansatz zielt darauf ab, möglichst wenig Rechenleistung zu benötigen und beruht auf einem "Pseudo-3D" (P3D)-Modell, dass von Bessler *et al.*<sup>80</sup> vorgestellt und anschließend von Neidhardt *et al.*<sup>78</sup> und Kupper *et al.*<sup>8</sup> weiterentwickelt wurde. Von dieser Basis beginnend wird ein Modell vorgestellt, dass es ermöglicht auch Elektroden mit mehreren verschiedenen AMs und thermisch relevante Einbausituationen zu simulieren.

### 2.3.3. Modellierung von Mischelektroden

In der Vergangenheit wurden schon einige Modelle, bei denen Mischelektroden eingesetzt werden, vorgestellt.<sup>82–85</sup> Für die Modellierung von Mischelektroden gibt es zwei grundsätzliche Herangehensweisen. Auf der einen Seite können diese als ein AM das die Eigenschaften der Mischelektrode auf der jeweiligen Ebene abbildet dargestellt werden.<sup>77</sup> Diese Herangehensweise ist insbesondere dann interessant, wenn das Verhalten der Micro- und Mesoskala weniger Relevanz haben. Die zweite Möglichkeit ist es, alle in einer Elektrode vorkommenden AMs getrennt und deren Interaktion untereinander zu modellieren. Hierbei muss jedes AM getrennt charakterisiert und parametrisiert werden.<sup>85,86</sup> Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, werden in der hier vorliegenden Arbeit mit getrennt modellierten und parametrisierten AMs gearbeitet.

### 3. Modellierung und Parametrierung eines P3D-Modells mit Mischelektrode

Die Grundlage und der Ausgangspunkt meiner Arbeit ist das bereits von C. Kupper *et al.* vorgestellte P3D-Modell:

C. Kupper und W. G. Bessler, „Multi-Scale Thermo-Electrochemical Modeling of Performance and Aging of a LiFePO<sub>4</sub>/Graphite Lithium-Ion Cell,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 164, Nr. 2, A304–A320, 2017, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.0761702jes<sup>8</sup> Das Modell wurde weiterentwickelt, um Mischelektroden simulieren zu können. Außerdem wurde die Möglichkeit zur Simulation von thermisch passiven Bauteilen implementiert, da die LIB im Versuch in einer Aluminium Halterung eingespannt war.

Das nachfolgend vorgestellte Modell mit den Erweiterungen, der Parametrierung und Validierung wurde in einer gemeinsamen Publikation veröffentlicht:

S. Carelli, M. Quarti, M. C. Yagci und W. G. Bessler, „Modeling and Experimental Validation of a High-Power Lithium-Ion Pouch Cell with LCO/NCA Blend Cathode,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 166, Nr. 13, A2990–A3003, 2019, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.0301913jes<sup>87</sup>

Die Arbeiten der Veröffentlichung waren wie folgt aufgeteilt: M. Yagci war verantwortlich für die experimentellen Versuche als Grundlage der Parametrierung und der anschließenden Validierung der Zelle. Die Parametrierung der Zelle wurde den Skalen nach aufgeteilt: Die Mikroskala, mit den Schwerpunkten der Modellierung und Parametrierung der einzelnen AMs, wurde von M. Mayur parametriert und führte zu einer weiteren Veröffentlichung von Mayur *et al.*<sup>59</sup>. Die Mesoskala, insbesondere das Verhalten des Elektrolyten, wurde von S. Carelli bearbeitet. Der Schwerpunkt meines Anteils lag auf der Makroskala mit den thermischen Eigenschaften der LIB, dem Impedanzverhalten und der Erstellung der Simulationsabläufe für die Entlade- und Ladezyklen sowie die elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS). Das Modell bildet die Basis für der weiteren Arbeiten in Abschnitt 4 und Abschnitt 5.

### 3.1. Experimentelle Methodik

Um Modellparameter und Validierungsdaten zu erhalten, wurden durch Yagci Experimente auf Zellebene durchgeführt. Hierbei wurde die SLPB 283452H Pouchzelle mit einer Nennkapazität von 350 mAh von KOKAM verwendet. Elektrische Zyklustests (BaSyTec GSM) wurden mit zwei Einzelzellen bei verschiedenen Umgebungstemperaturen (5 °C, 20 °C, 35 °C, CTS T-40/200 Li-Klimakammer) und bei verschiedenen C-Raten zwischen C/20 und 10 C mit dem CCCV-Protokoll (3,0 V und 4,2 V Abschaltspannung, C/20 konstante Spannung (*constant voltage* – CV)-Abschaltstrom, 30 min Pause) durchgeführt. Die elektrochemischen Impedanzspektren wurden bei verschiedenen SOC (20 %, 50 %, 80 % nur bei 20 °C) und denselben Umgebungstemperaturen aufgezeichnet (Gamry Reference 3000).

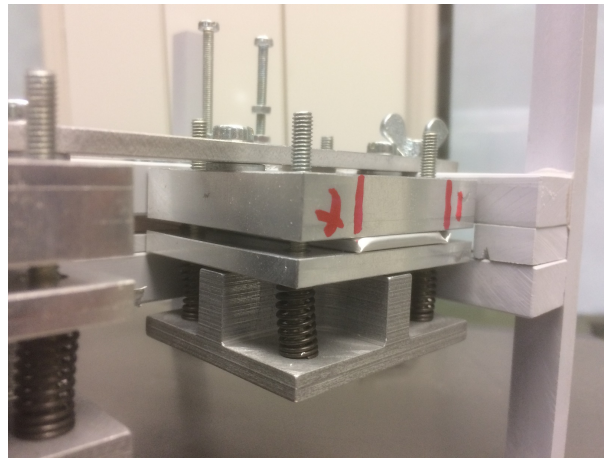


Abbildung 3.1.: Einbausituation der LIB im Experiment. (Photo: Mehmet Yagci)

Für genau definierte mechanische Randbedingungen wurde die untersuchte Zelle, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, zwischen zwei Aluminiumplatten unter mechanischer Belastung ( $50\,000 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ ) platziert. Die Temperatur wurde an der Oberfläche der Aluminiumplatte gemessen. Eine einzelne Zelle wurde geöffnet, um die innere Geometrie und Morphologie zu untersuchen. Die Methodik und die daraus resultierenden Daten sind ausführlich in der Veröffentlichung von Mayur *et al.*<sup>59</sup> beschrieben.<sup>87</sup>

### 3.2. Modellierung einer Lithium-Ionen-Zelle – Ausgangsmodell

Der in der Arbeit verwendete P3D-Modellierungsansatz verbindet drei unterschiedliche Größenskalen miteinander und bildet auf jeder Größenskala die entsprechenden



physikalisch-chemischen Vorgänge ab. In Abbildung 3.2 ist das Modell schematisch dargestellt. Mit den drei verschiedenen Skalen wird es ermöglicht, vom Zentimeterbereich, der die Zelle darstellt, bis hin zum Mikrometerbereich, der das Aktivmaterial abbildet, alle Bereiche zu simulieren. Die Skalen sind dabei der Größe nach eingeteilt:

- Auf der **Makroskala**, auch x-Skala genannt, wird der Wärmetransport durch die Zellebene modelliert.
- Auf der **Mesoskala**, auch y-Skala genannt, werden Massen- und Ladungstransfer im Elektrolyten modelliert.
- Auf der **Mikroskala**, auch z-Skala genannt, wird die Festkörperdiffusion im Aktivmaterial modelliert.

Im Folgenden wird das Ausgangsmodell<sup>8</sup> der Arbeit, das von Kupper und Bessler vorgestellt wurde, beschrieben. Verwendeten Formelzeichen werden im Formelverzeichnis beschrieben.

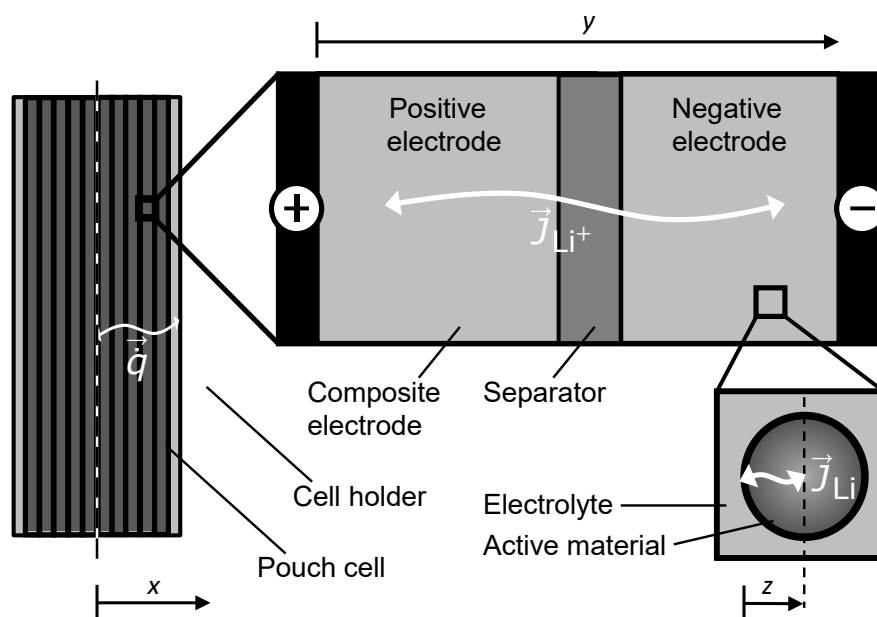


Abbildung 3.2.: Schema P3D-Modell<sup>8</sup> (Lizenz CC BY 4.0)

### 3.2.1. Makroskala

Entlang der Makroskala ( $x$ -Skala) wird der Wärmetransport, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, eindimensional (1D) senkrecht zu den Elektroden simuliert. Die zwei verbleibenden Achsen in den Elektrodenebenen sind deutlich größer als die verwendete Richtung und werden daher aus Gründen der Vereinfachung nicht berücksichtigt. Der

Wärmetransport aufgrund von Wärmeleitung durch die Zellschichten kann allgemein mit

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \text{grad } T) + \dot{q}^V \quad 3.1$$

mit  $\text{div}(\lambda \text{grad } T) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)$  beschrieben werden. Es wird von einem symmetrischen Aufbau und symmetrischem Verhalten der Zelle ausgegangen, sodass es ausreicht, eine Hälfte der Zelle zu simulieren. Als Randbedingungen für den Wärmefluss ergibt sich in der Mitte der Zelle ( $x = 0$ )

$$J_q(x = 0) = 0, \quad 3.2$$

da durch die Symmetrie hier kein Wärmefluss stattfinden kann. Am offenen Ende der Zelle gilt

$$J_q(x = d_{\text{Bat.}}/2) = \alpha (T - T_{\text{Amb}}) - \epsilon \sigma (T^4 - T_{\text{Amb}}^4) \quad 3.3$$

als Wärmeübergang zwischen der Zelle und der Umgebung in Form von Wärmeleitung und Wärmestrahlung. Als Anfangsbedingung wird die Temperatur der Zelle zu Beginn der Simulation gewählt. In Abschnitt 3.2.4 in Abbildung 3.3 ist ein typischer Temperaturverlauf für eine halbe Zelle mit den gegebenen Randbedingungen zu sehen.

### 3.2.2. Mesoskala

Entlang der Mesoskala ( $y$ -Skala) werden die Transportprozesse (Ladungs- und Massentransport) entlang eines Elektrodenpaares und die damit verbundenen chemischen Prozesse dargestellt. Weiterhin werden die zwei Richtungen in der Ebene vernachlässigt und nur die Richtung durch die betrachtete Ebene aus positiver Elektrode – Separator – negativer Elektrode in einem 1D-Modell dargestellt.

Beginnend mit dem Elektrolyten in der Batterie, welcher ein geschlossenes System darstellt, gilt für die Stoffmassenerhaltung

$$\frac{\partial (\epsilon_{\text{elyt}} c_i)}{\partial t} = - \frac{\partial J_i}{\partial y} + \dot{s}_i^V + \dot{s}_{i,\text{DL}}^V \quad . \quad 3.4$$

Zusätzlich zur Stoffmassenerhaltung gilt für die Ladungserhaltung im Elektrolyten

$$0 = - \sum_i z_i F \frac{\partial J_i}{\partial y} + \sum_i z_i F \dot{s}_i^V + \sum_i z_i F \dot{s}_{i,\text{DL}}^V \quad . \quad 3.5$$

In beiden Gleichungen 3.4 und 3.5 beinhaltet die rechte Seite, neben dem Transportfluss der Spezies  $i$ , die Quellterme für den Stoffaustausch zwischen dem Elektrolyten und

der Elektrode ( $\dot{s}_i^V$ ) und zwischen der Doppelschicht und dem Elektrolyten ( $\dot{s}_{i,\text{DL}}^V$ ). Der Quellterm  $\dot{s}_i^V$  wird später in Gleichung 3.36 bis Gleichung 3.45 beschrieben. Nun betrachten wir den Quellterm  $\dot{s}_{i,\text{DL}}^V$  genauer. Die Lade- und Entladeströme der Doppelschicht werden beschrieben durch

$$i_{\text{DL}}^V = \sum_i z_i F \dot{s}_{i,\text{DL}}^V = C_{\text{DL}}^V \frac{d(\Delta\phi)}{dt} \quad , \quad 3.6$$

mit

$$\Delta\phi = \phi_{\text{elde}} - \phi_{\text{elyt}} \quad 3.7$$

als elektrische Potentialdifferenz zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode. Den Faraday-Anteil der Stromdichte

$$i_F^V = \sum_i z_i F \dot{s}_i^V = F \dot{s}_e^V \quad 3.8$$

erhält man aus der Produktionsrate der Elektronen der Halbzellreaktionen. Durch Einsetzen von Gleichung 3.6 und Gleichung 3.8 in Gleichung 3.5 erhält man die im numerischen Löser verwendete Differentialgleichung

$$C_{\text{DL}}^V \frac{d(\Delta\phi)}{dt} = \sum_i z_i F \frac{\partial J_i}{\partial y} - i_F^V \quad . \quad 3.9$$

Im Folgenden werden die Stoffströme im Elektrolyten näher betrachtet. Sie können in drei Gruppen unterteilt werden: Konvektion, Diffusion und Migration. Die Konvektion beschreibt die Stoffströme aufgrund von Beschleunigungs- und Trägheitskräften. Sie wird im verwendeten Modell jedoch vernachlässigt. Die Diffusion wirkt immer in Richtung einer gleichmäßigen Verteilung eines Stoffes in einem Gemisch. Die Migration beschreibt den Stofftransport aufgrund des elektrischen Feldes. Durch die Vernachlässigung der Konvektion kann der Stofftransport im Elektrolyten mit

$$J_i = -D_i^{\text{eff}} \frac{\partial c_i}{\partial y} - D_i^{\text{migr,eff}} \frac{\partial \phi_{\text{elyt}}}{\partial y} \quad 3.10$$

beschrieben werden. Die zwei Anteile auf der rechten Seite der Gleichung beschreiben die Diffusion, getrieben durch den Konzentrationsgradienten  $\partial c_i$  sowie die Migration, getrieben durch den Potentialgradienten  $\partial \phi_{\text{elyt}}$ . Die komplexe poröse Struktur der Elektroden führt dazu, dass hier nicht die Diffusionskoeffizienten der Stoffe verwendet werden können, sondern dass diese den Gegebenheiten angepasst werden müssen. Die Diffusionskoeffizienten  $D_i^{\text{eff}}$  und der Migrationskoeffizient  $D_i^{\text{migr,eff}}$  müssen auf die komplexe poröse Struktur in den Elektroden angepasst werden. Generell wird im Bereich der Migration und Diffusion zwischen verdünnten Lösungen (Theorie der verdünnten Lösungen (*Diluted Solution Theory* – DST)) und der konzentrierten Lösungen (Theorie der konzentrierten

Lösung (*Concentrated Solution Theory* – CST)) unterschieden. Beginnend mit der DST wird für die Diffusion

$$D_i^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_{\text{elyt}}}{\tau_{\text{elyt}}^2} D_i \quad 3.11$$

verwendet, wobei  $\varepsilon_{\text{elyt}}$  der Volumenbruch des Elektrolyten ist und  $\tau_{\text{elyt}}$  die Tortuosität der Porenstruktur ist. Für die Tortuosität wird in unserem Modell die Annahme getroffen, dass  $\tau^2 = \varepsilon_{\text{elyt}}^{-0,5}$  ist und man erhält die häufig verwendete Bruggeman-Approximation

$$D_i^{\text{eff}} = \varepsilon_{\text{elyt}}^{1,5} D_i \quad . \quad 3.12$$

Der Migrationskoeffizient ermittelt sich durch

$$D_i^{\text{migr,DST}} = \frac{z_i F}{RT} c_i D_i \quad . \quad 3.13$$

Eingesetzt in Gleichung 3.10 ergibt sich

$$J_i = -\varepsilon_{\text{elyt}}^{1,5} D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} - \varepsilon_{\text{elyt}}^{1,5} \frac{z_i F}{RT} c_i D_i \frac{\partial \phi_{\text{elyt}}}{\partial y} \quad . \quad 3.14$$

Die Annahme, dass Ionen in der Flüssigkeit die Diffusion nicht beeinflussen, trifft für Elektrolyte in der Regel nicht zu. Daher muss hierfür die komplexere CST genutzt werden. Dadurch ergibt sich für den Diffusionskoeffizient

$$D_i^{\text{CST}} = D_i^0 - \frac{t_i^0}{z_i F c_i} \cdot \frac{2RT}{F} \cdot \sigma(c, T) \cdot \nu(c, T) \quad 3.15$$

und den Migrationskoeffizient

$$D_i^{\text{migr,CST}} = \frac{t_i^0}{z_i F} \cdot \sigma(c, T) \quad , \quad 3.16$$

welche deutlich komplexer sind als in der DST, bei der man mit zwei Parametern pro Spezies auskommt. Bei der CST werden alle Ionen einzeln behandelt, hier mit dem Index  $i$  dargestellt. Für die zwei vorkommenden Ionensorten lässt sich die Ionen-Konzentration mit

$$c = c_+ = c_- \quad , \quad 3.17$$

die Ladung der Ionen mit

$$z_+ = -z_- \quad 3.18$$

und die Überföhrungszahl mit

$$t_+^0 = 1 - t_-^0 \quad 3.19$$

beschreiben. Zur Parametrierung des Modells werden bei der CST somit auch noch die Leitfähigkeit des Elektrolyten  $\sigma$  und der Aktivitätsparameter

$$\nu = (1 - t_i) \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\mp}}{\partial \ln c} \right) \quad 3.20$$

benötigt.<sup>88</sup> Als Randbedingung ergibt sich

$$J_i(y = 0) = J_i(y = d_{EP}) = 0 \quad 3.21$$

aufgrund des nicht vorhandenen Ionenflusses an den Übergängen zwischen Elektroden (Anode und Kathode) und den Stromsammlern, woraus direkt

$$\frac{d\phi}{dy}(y = 0) = \frac{d\phi}{dy}(y = d_{EP}) = 0 \quad 3.22$$

folgt. Da der ionische Widerstand um mehrere Größenordnungen größer ist als der elektrische Widerstand, wird für die Elektroden die Annahme getroffen, dass die elektro-nischen Transportprozesse in den Elektroden vernachlässigbar sind. Damit ergibt sich für die Zellspannung

$$U = \phi_{elde,Ka} - \phi_{elde,An} - i \cdot R_{cc} \quad . \quad 3.23$$

Die Stromdichte lässt sich schließlich mit dem Integral über den Faraday-Anteil und den Doppelschicht-Anteil der Stromdichte mit

$$i = \int_{y=0}^{L_{electrode}} (i_F^V + i_{DL}^V) dy \quad 3.24$$

beschreiben.

Auf der Mesoskala werden neben der Zellspannung und der Stromdichte die Wärmequellen für den Temperaturverlauf auf der Makroskala berechnet. Unter der Annahme, dass der Temperaturgradient entlang eines einzelnen Elektrodenpaares vernachlässigbar ist, ergibt sich für die Wärmequelle eines Elektrodenpaares das Integral über die chemischen und ohmschen Wärmequellen entlang eines Elektrodenpaares und die ohmsche Wärmequelle der Stromsammler  $R_{cc}i^2$ . Die Wärmequelle entlang eines Elektrodenpaares entspricht somit

$$\dot{q}^A = \int_{y=0}^{L_{EP}} (\dot{q}_{chem}(y) + \dot{q}_{ohm}(y)) dy + R_{cc}i^2 \quad 3.25$$

mit

$$\dot{q}_{\text{chem}} = \sum_{n=1}^{N_r} \left( r_n A_n^V (-\Delta H_n + F \nu_{e,n} \Delta \phi_n) \right) \quad 3.26$$

$$\dot{q}_{\text{ohm}} = \sigma \cdot \left( \frac{\partial \phi_{\text{elyt}}}{\partial y} \right) \quad . \quad 3.27$$

Zwischen der Meso- und der Mikroskala kommt es zu einer direkten Kopplung. Dabei wird der „Standard“ P2D-Ansatz verfolgt.<sup>69,89</sup> Das Meso-Modell besteht aus drei Teilen: Anode, Separator und Kathode. Diese werden hierbei wiederum diskretisiert und für jedes Element der Anode und Kathode wird ein Einpartikel-Modell gelöst.

### 3.2.3. Mikroskala

Entlang der Mikroskala ( $z$ ) wird die Festkörperdiffusion der Lithiumatome im AM simuliert. Unter der Annahme, dass die AM-Partikel ideal kugelförmig sind und die Diffusion dem Fick'schen Gesetz folgt, wird der Massentransport in Kugelkoordinaten mit

$$\frac{\partial c_{\text{Li,AM}}}{\partial t} = \frac{1}{z^2} \frac{\partial}{\partial z} \left( z^2 D_{\text{Li,AM}}(c_{\text{Li,AM}}) \frac{\partial c_{\text{Li,AM}}}{\partial z} \right) \quad 3.28$$

beschrieben. Für den Diffusionskoeffizienten kann eine Konstante  $D_{\text{Li,AM},i}$  gewählt werden oder ein Datensatz mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{Li,AM},i}(X_{\text{Li}})$  in Abhängigkeit von der Stöchiometrie. Die Temperaturabhängigkeit wird durch einen Arrhenius Zusatz durch

$$D_{\text{Li,AM},i}(X_{\text{Li}}, T) = D_{\text{Li,AM},i}(X_{\text{Li}}) \cdot \exp \left( -\frac{E_{\text{act}}}{R \cdot (T - T_0)} \right) \quad 3.29$$

abgebildet, wobei  $T_0$  der Referenztemperatur des Diffusionskoeffizienten entspricht. Die Randbedingung in der Mitte entspricht aus Symmetriegründen

$$J_{\text{Li,AM}}(z = r_{\text{AM}}) = 0 \quad . \quad 3.30$$

An der Oberfläche ist der molare Fluss gegeben durch

$$J_{\text{Li,AM}}(z = 0) = \frac{r_{\text{AM}}}{3\varepsilon_{\text{AM}}} \cdot \dot{s}_{\text{Li,AM}}^V \quad , \quad 3.31$$

wobei  $\frac{r_{\text{AM}}}{3\varepsilon_{\text{AM}}}$  der Kehrwert der spezifischen Oberfläche ist. Die spezifische Oberfläche

$$A^V = \frac{3\varepsilon_{\text{AM}}}{r_{\text{AM}}} \quad 3.32$$

entspricht dem Verhältnis der Oberfläche des AM zum betrachteten Gesamtvolumen. Die zweite Randbedingung stellt auch zugleich die Kopplung zwischen Mikro- und Mesoskala dar.

### 3.2.4. Hochskalierung

In den drei vorangegangenen Abschnitten wurden die Modellgleichungen der drei verschiedenen Größenskalen vorgestellt. Ziel des P3D-Modells ist, nicht nur die einzelnen Skalen unabhängig voneinander simulieren zu können, sondern diese auch miteinander zu koppeln. In diesem Abschnitt wird nun die Kopplungen zwischen der Makro- und Mesoskala dargelegt.

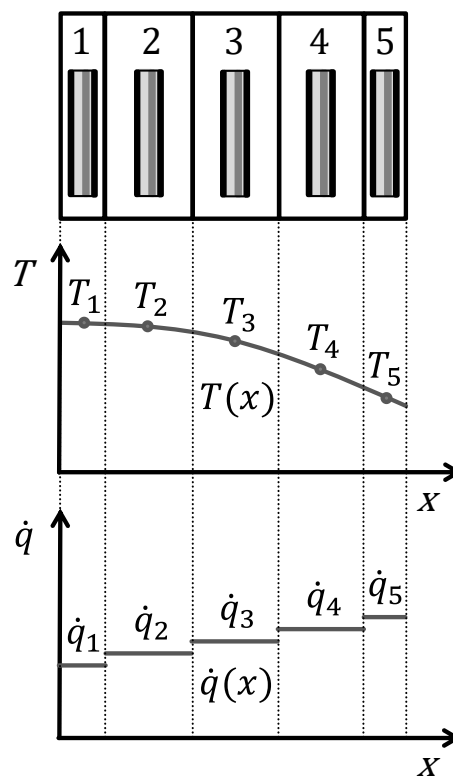


Abbildung 3.3.: Schematische Aufteilung der numerischen Abschnitte sowie Temperatur- und Wärmequellen bei  $N_{EP} = 5$ .<sup>8</sup> Aufgrund der verwendeten Symmetriebedingung muss nur eine Hälfte simuliert werden. (Lizenz CC BY 4.0)

Das P3D-Modell bietet die Möglichkeit auf der Mesoskala mehrere Elektrodenpaare zu simulieren. Bei der Koppelung der Makro- und Mesoskala spielen nur zwei Größen eine Rolle, die Temperaturverteilung  $T(x)$  über die Makroskala und die Wärmequelle  $\dot{q}^V$  der einzelnen Elektrodenpaare. In der Simulation wird jedes Elektrodenpaar als isotherm mit der Temperatur  $T_i$  angenommen. Hierfür wird jeweils, wie in Abbildung 3.3 dargestellt,

der Wert in der Mitte des Elektrodenpaares gewählt. Durch

$$\dot{q}^V = \frac{A_e}{V_{\text{cell}}} \dot{q}^A \quad 3.33$$

erhält man aus der in Gleichung 3.25 ermittelten flächenspezifischen Wärmequelle  $\dot{q}^A$  die in Gleichung 3.1 benötigte volumenspezifische Wärmequelle  $\dot{q}^V$  zur Berechnung des Temperaturverlaufs.  $A_e$  entspricht hierbei der aktiven Elektrodenfläche und  $V_{\text{cell}}$  dem Gesamtvolumen der Zelle. Da der Rechenaufwand für Elektrodenpaare sehr hoch ist und die Unterschiede in den volumenspezifischen Wärmequellen meist sehr gering sind, simuliert man möglichst wenige Elektrodenpaare. In dem später vorgestellten Modell wird beispielsweise mit lediglich einem Elektrodenpaar gearbeitet.

Zur Ermittlung des Gesamtstromes der Zelle werden die Ströme der Elektrodenpaare gewichtet nach ihrer Größe addiert. Man erhält

$$I_{\text{cell}} = \frac{A_e}{V_{\text{cell}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{EP}}} V_m \cdot i_m \quad . \quad 3.34$$

Die Zellspannung entspricht direkt der Zellspannung eines Elektrodenpaares. Da die Elektrodenpaare elektrisch parallel verbunden sind, ergibt sich unter Vernachlässigung des Widerstands der Stromsammler

$$U_{\text{cell}} = U_1 = U_2 = \dots = U_{N_{\text{EP}}} \quad .^{90} \quad 3.35$$

### 3.2.5. Elektrochemie und Mehrphasenchemie

Zur Vervollständigung des Modells werden nach den Transportprozessen auf den drei Skalen und deren Koppelung zwischen den Skalen die chemischen Reaktionen beschrieben, die dabei ablaufen. Dieser Teil wird auf der Mesoskala und der Kopplung zur Mikroskala dargestellt. Die Mesoskala besteht, wie bereits in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, aus den drei Teilen: positive Elektrode, Separator und negative Elektrode. Die drei Schichten bestehen jeweils aus einer beliebigen Anzahl an Phasen (fest, flüssig oder gasförmig). Der Anteil der Phasen wird jeweils durch den Volumenbruch  $\epsilon$  beschrieben. Die jeweiligen Bestandteile bestehen aus einer beliebigen Anzahl von chemischen Stoffen. Beispielsweise beinhaltet die negative Elektrode bei der in dieser Arbeit untersuchten Zelle die Phase „C6“, welche aus den Elementen Lithium Li und Kohlenstoff C besteht. Zu den Phasen hat jede Schicht auch noch eine beliebige Anzahl an Grenzflächen, an denen eine beliebige Anzahl an Reaktionen stattfinden kann. Die Grenzflächen beschreiben die Interaktionen zwischen den verschiedenen Phasen und sind charakterisiert durch die jeweilige Fläche  $A_n^V$ , an der die Reaktionen stattfindet. Diese chemischen Zusammenhänge auf der Mesoskala werden mithilfe der *open-source* Software Cantera<sup>91</sup>, welche speziell zur Berechnung von chemischen Vorgängen entwickelt wurde, simuliert. Im Folgenden wird auf die für



die Simulation relevanten Gleichungen, die Cantera zu Grunde liegen, eingegangen. Die Reaktionsrate an einer Grenzflächenreaktion ergibt sich als Summe von Hin- und Rückreaktion mit<sup>20,92</sup>

$$r = k_f \prod_{i=1}^{N_R} c_i^{\nu_i} - k_r \prod_{i=1}^{N_P} c_i^{\nu_i} \quad . \quad 3.36$$

Zur Berechnung der Reaktionen werden die Reaktionskonstanten  $k_f$  (Hinreaktion) und  $k_r$  (Rückreaktion), die stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$ , die Konzentrationen  $c_i$  der beteiligten Reaktanten verwendet. Die Konzentrationen  $c_i$  resultieren aus dem Transportmodell. Zur Ermittlung der Reaktionskonstanten wird der Arrhenius-Ansatz verwendet.<sup>92,93</sup> Man erhält für die Hinreaktion

$$k_f = k_f^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{act},f}}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_f z F}{RT} \Delta\phi^{\text{eff}}\right) \quad 3.37$$

und für die Rückreaktion

$$k_r = k_f^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{act},f}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_f) z F}{RT} \Delta\phi^{\text{eff}}\right) \cdot \prod_{i=1}^{N_E, N_P} c_i^{0-\nu_i} \quad 3.38$$

mit der Standardkonzentration  $c_i^0$  der Spezies  $i$ . Um die Butler-Volmer-Gleichungs-Form zu erreichen, wird die Reaktionsrate mit

$$i = z F r \quad 3.39$$

in einen Strom gewandelt und die absolute Potentialdifferenz durch die Aktivierungsüberspannung

$$\eta_{\text{act}} = \Delta\phi^{\text{eff}} - \Delta\phi^{\text{eq}} \quad 3.40$$

ersetzt. Man erhält somit

$$i = i^0 \left[ \exp\left(-\frac{\alpha_f z F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_f) z F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) \right] \quad , \quad 3.41$$

mit der Austauschstromdichte

$$i^0 = i^{00} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{act},f}}{RT}\right) \cdot \prod_{i=0}^{N_R} \left(\frac{c_i}{c_i^0}\right)^{(1-\alpha_f)} \cdot \prod_{i=0}^{N_P} \left(\frac{c_i}{c_i^0}\right)^{\alpha_f} \quad 3.42$$

und dem Austauschstromdichtenfaktor

$$i^{00} = z F \exp\left(\alpha_f \frac{\Delta G}{RT}\right) \prod_{i=0}^{N_R} c_i^0 \quad . \quad 3.43$$

Die Gibbs-Energie  $\Delta G$  der Aktivmaterialien der LIB ist abhängig vom Ladezustand. In Abhängigkeit der Konzentration ergibt sich

$$\Delta G(c_i) = \sum_{i=1}^{N_E, N_P} \nu_i (h_i(c_i) - T s_i(c_i)) \quad 3.44$$

mit der Enthalpie  $h_i$  und der Entropie  $s_i$  als Eingabeparameter des Modells. Ermittelt werden diese aus den Halbzellpotentialen der Aktivmaterialien. Den Quellterm  $\dot{s}_i^V$ , die Faradaystromstärke  $i_F^V$  für die Masseerhaltung aus Gleichung 3.5 und die Ladungsneutralität aus Gleichung 3.9 erhält man mit

$$\dot{s}_i^V = \sum_{n=1}^{N_r} (\nu_{i,n} r_n A_n^V) \quad 3.45$$

und

$$i_F^V = F \dot{s}_e^V = \sum_{n=1}^{N_r} F (\nu_{e,n} r_n A_n^V) \quad . \quad 3.46$$

Alle Reaktionen führen zu Massentransfers zwischen den einzelnen Phasen und resultieren in sich verändernden Volumenanteile. Daher sind weitere Erhaltungsgleichungen notwendig. Für alle Fest- und Flüssigphasen gilt<sup>78</sup>

$$\frac{\partial (\rho_j \epsilon_j)}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N_E, j, N_P, j} \dot{s}_i^V M_i \quad , \quad 3.47$$

während für Gasphasen Druck

$$\frac{\partial \rho_{\text{gas}}}{\partial t} = \frac{1}{V_{\text{void}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{gas}}} \dot{s}_{\text{gas}}^V M_i \quad 3.48$$

und Konzentration

$$\frac{\partial (\rho_{\text{gas}} Y_i)}{\partial t} = \frac{1}{V_{\text{void}}} \dot{s}_{\text{gas}}^V M_i \quad , \quad 3.49$$

unter Annahme des idealen Gasgesetzes

$$p_{\text{gas}} = \rho_{\text{gas}} R T \sum_{i=1}^{N_{\text{gas}}} \frac{Y_i}{M_i} \quad , \quad 3.50$$

berücksichtigt werden.  $Y_i$  steht hierbei für den Massenanteil der Spezies  $i$ .  $V_{\text{void}}$  entspricht dem Gasvolumen in der Zelle, welches als 0D-Gasvolumen modelliert wird.<sup>94</sup> Der molare Quellterm des Gases  $\dot{s}_{\text{gas}}^V$  ergibt sich durch die Integration über die komplette Elektrode

mit

$$\dot{s}_{\text{gas}}^{\text{V}} = \frac{A_{\text{e}}}{V_{\text{cell}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{EP}}} \left( V_m \cdot \int_0^{L_{\text{EP}}} \dot{s}_{\text{gas},i}^{\text{V}} dy \right) \quad . \quad 3.51$$

Im Sinne der Vereinfachung wird die Annahme getroffen, dass der Gasdruck und die Gaszusammensetzung in der Zelle räumlich konstant sind.

### 3.3. Modellierung einer Lithium-Ionen-Zelle – Erweiterungen des Ausgangsmodells

Für die Simulation der kommerziellen LIB und der damit durchgeführten Experimente wurde das Modell um zwei Möglichkeiten erweitert. Es wurde die Möglichkeit geschaffen, verwendete Einbausituationen im thermischen Modell auf der Makroskala zu berücksichtigen. Zudem wurde das Modell erweitert damit auch Elektroden mit einer beliebigen Anzahl von AMs simuliert werden können. Die verwendeten Formelzeichen sind im Formelverzeichnis erklärt.

#### 3.3.1. Erweiterung des Makromodells für die Simulation thermisch passiver Einbausituationen

Im in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Modell wird bei der thermischen Betrachtung ausschließlich die Zelle berücksichtigt. Mögliche Einbausituationen oder auch Anbauten werden nicht simuliert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es jedoch erforderlich, die Einbausituation der LIB zu berücksichtigen. Da die LIB im Experiment, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, zwischen zwei Aluminiumplatten eingespannt war, konnten nur so die im Experiment gewonnenen Ergebnisse abgebildet werden. Daher wurde die Möglichkeit geschaffen, dass neben einem aktiven Bauteil (der LIB) auch eine beliebige Anzahl an passiven Bauteilen berücksichtigt werden können. Die daraus resultierende Interpolation der Temperatur und Kopplung der Mesoskala und Makroskala sind am Beispiel der in der Arbeit simulierten LIB in Abbildung 3.4 dargestellt.

Zur Vereinfachung wird die Annahme getroffen, dass der thermische Kontaktwiderstand zwischen den simulierten Bauteilen vernachlässigt werden kann und somit die Temperatur  $T$  beider jeweils angrenzender Bauteile an einer Grenzfläche gleich ist. Für die passiven Bauteile sind keine Wärmequellen vorgesehen, wodurch an den äußeren Grenzen des simulierten Bereiches

$$J_q(x=0, x=L) = \alpha (T - T_{\text{Amb}}) - \epsilon \sigma (T^4 - T_{\text{Amb}}^4) \quad 3.52$$

als Randbedingung gilt.

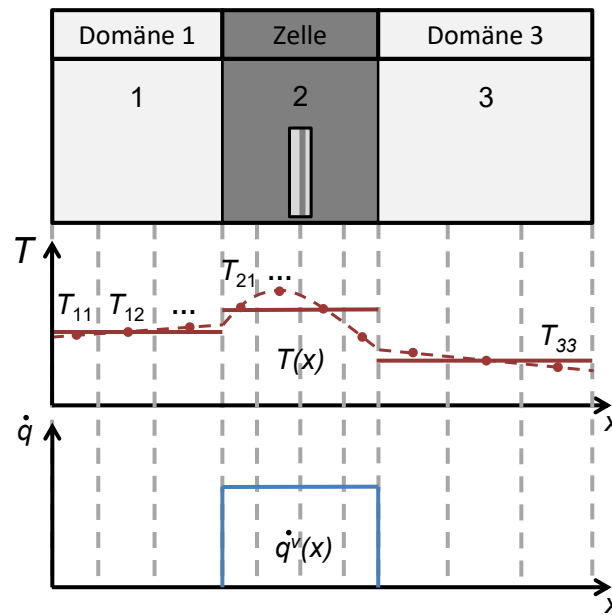


Abbildung 3.4.: Schematische Aufteilung der numerischen Abschnitte sowie Temperatur- und Wärmequellen bei  $N_{EP} = 1$  mit jeweils einer Aluminiumplatte vor und hinter der Zelle.

Dadurch kann nun eine beliebige Anzahl an thermisch relevanten Bauteilen/Domänen entlang der Makroskala simuliert werden.

### 3.3.2. Erweiterung des Mikromodells für mehrere Aktivmaterialien in einer Elektrode

Die Kathode der kommerziellen LIB besteht aus zwei unterschiedlichen AMs. Bisher war jedoch nur die Verwendung von einem AM in einer Elektrode vorgesehen. Um eine beliebige Anzahl an AMs verwenden zu können, wurde das Basismodell<sup>8,23</sup> verallgemeinert<sup>87</sup> und die Möglichkeit geschaffen, eine Zelle mit Mischelektroden zu simulieren, bei der die Mischelektrode als ein Verbund mehrerer einzeln parametrisierter AMs dargestellt wird. Hierfür wurden folgende Annahmen getroffen:

- Jede Elektrode (Anode, Kathode) besteht aus einer beliebigen Anzahl an AMs  $N_{AM}$ , die mit dem Index  $i$  durchnummeriert werden.
- Jedes AMs besteht aus zwei Spezies, Lithium  $Li [AM,i]$  und freie Stellen  $V [AM,i]$ .
- Alle AMs bestehen aus sphärischen Partikeln.

Im einfachsten Fall ist die Anzahl der AM  $N_{AM} = 2$ , nämlich je einem AM in der Anode und in der Kathode. In der hier verwendeten Zelle ist die Anzahl  $N_{AM} = 3$

mit  $i = \{\text{NCA, LCO, Graphit}\}$ . Die AMs zeichnen sich aus durch ihre Dichte  $\rho_{\text{AM},i}$ , den Radius  $r_{\text{AM},i}$ , dem initialen Volumenanteil  $\varepsilon_{\text{AM},i}$ , dem vom Molenanteil  $X_{\text{Li}[\text{AM},i]}$  abhängigen Festkörperdiffusionskoeffizienten  $D_{\text{Li},\text{AM},i}(X_{\text{Li}[\text{AM},i]})$  und den Grenzen des Stöchiometriebereichs, in dem die Zelle *gebalanced* wurde,  $X_{\text{Li}[\text{AM},i]}^{\text{SOC}=0}$  und  $X_{\text{Li}[\text{AM},i]}^{\text{SOC}=1}$ . Die Diskretisierung der einzelnen AMs kann für jedes AMs individuell angepasst werden.

Für die Masseerhaltung aus Gleichung 3.28 ergibt sich für die AMs nun

$$\frac{\partial \rho_{\text{AM},i}}{\partial t} = \frac{1}{z^2} \frac{\partial}{\partial z} \left( z^2 D_{\text{Li},\text{AM},i}(X_{\text{Li}[\text{AM},i]}) \frac{\partial \rho_{\text{Li}[\text{AM},i]}}{\partial z} \right) \quad 3.53$$

mit den Randbedingungen, in der Mitte des Partikels

$$J_{\text{Li},\text{AM},i}(z = r_{\text{AM},i}) = 0 \quad 3.54$$

und an der Oberfläche des Partikels

$$J_{\text{Li},\text{AM},i}(z = 0) = \frac{1}{A_{\text{AM},i}^{\text{V}}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\text{AM},i}} \left( \left( 1 - \frac{\rho_{\text{Li}[\text{AM},i]}}{\rho_{\text{AM},i}} \right) \cdot \dot{s}_{\text{Li}[\text{AM},i]}^{\text{V}} \cdot M_{\text{Li}[\text{AM},i]} - \frac{\rho_{\text{Li}[\text{AM},i]}}{\rho_{\text{AM},i}} \cdot \dot{s}_{\text{V}[\text{AM},i]}^{\text{V}} \cdot M_{\text{V}[\text{AM},i]} \right) \quad 3.55$$

mit

$$A_{\text{AM},i}^{\text{V}} = \frac{3}{r_{\text{AM},i}} \quad 3.56$$

Dabei sind  $\dot{s}_{\text{Li}[\text{AM},i]}^{\text{V}}$  und  $\dot{s}_{\text{V}[\text{AM},i]}^{\text{V}}$  die volumenspezifischen Quellterme für Lithium und die freien Stellen. Durch die verallgemeinerte Randbedingung an der Partikeloberfläche kann bei komplexeren Kinetik-Modellen zwischen Interkalations- und AM-Verlustreaktionen unterschieden werden.<sup>23</sup>

Sowohl der in Gleichung 3.53 vorkommende Lithiumstoffmengenanteil  $X_{\text{Li}[\text{AM},i]}$  als auch die Dichte von Lithium  $\rho_{\text{AM},i}$  sind eine Beschreibung des Grades der Lithiierung und sind über

$$X_{\text{Li}[\text{AM},i]} = \frac{\rho_{\text{Li}[\text{AM},i]}}{\rho_{\text{Li}[\text{AM},i]} + \frac{M_{\text{Li}[\text{AM},i]}}{M_{\text{V}[\text{AM},i]}} (\rho_{\text{AM},i} - \rho_{\text{Li}[\text{AM},i]})} \quad , \quad 3.57$$

miteinander verknüpft.  $\dot{s}_{\text{Li}[\text{AM},i]}^{\text{V}}$  und  $\dot{s}_{\text{V}[\text{AM},i]}^{\text{V}}$  werden mit Cantera<sup>91</sup>, einem Werkzeug für die elektrochemische Thermodynamik und Kinetik, welches in Abschnitt 3.4.2 beschrieben ist, berechnet. In der Mischelektrode wird davon ausgegangen, dass Druck, Temperatur, Elektrodenpotential, Elektrolytpotential und die Elektrolytzusammensetzung für alle AMs einer Mischelektrode lokal gleich sind. Somit besteht eine thermodynamische und kinetische Kopplung der einzelnen Komponenten der Mischelektrode.

Für die Betrachtung des Verhaltens einer Mischelektrode spielen die individuellen Ladezustände eine wichtige Rolle. Der Ladezustand wird beschrieben durch

$$\text{SOC}_i = \frac{\overline{X_{\text{Li}[AM,i]}} - X_{\text{Li}[AM,i]}^{\text{SOC}=0}}{X_{\text{Li}[AM,i]}^{\text{SOC}=1} - X_{\text{Li}[AM,i]}^{\text{SOC}=0}} \quad . \quad 3.58$$

Der durchschnittliche Lithium-Stoffmengenanteil ergibt sich aus der Integration der Dichte über das Partikelvolumen

$$\overline{\rho_{\text{Li}[AM,i]}} = \frac{3}{r_{AM,i}^3} \int_{r_{AM,i}}^0 \rho_{\text{Li}[AM,i]}(z) z^2 dz \quad 3.59$$

und Gleichung 3.57. Der SOC der Zelle ergibt sich als gewichteter Mittelwert der individuellen SOC der AMs

$$\text{SOC}_{\text{elde}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{AM,elde}} (\text{SOC}_i \cdot C_{AM,i}^V)}{\sum_{i=1}^{N_{AM,elde}} (C_{AM,i}^V)} \quad . \quad 3.60$$

Die individuelle Kapazität  $C_{AM,i}^V$  des AM  $i$  in der Elektrode ist gegeben durch

$$C_{AM,i}^V = z_i F \varepsilon_{AM,i} \frac{\rho_{AM,i}}{M_{\text{Li}[AM,i]}} \left| X_{\text{Li}[AM,i]}^{\text{SOC}=1} - X_{\text{Li}[AM,i]}^{\text{SOC}=0} \right| \quad . \quad 3.61$$

Durch die hier in Kapitel 3.3.1 vorgestellten Erweiterungen ergibt sich für das verwendete Gesamtmodell das in Abbildung 3.5 dargestellte Schema.

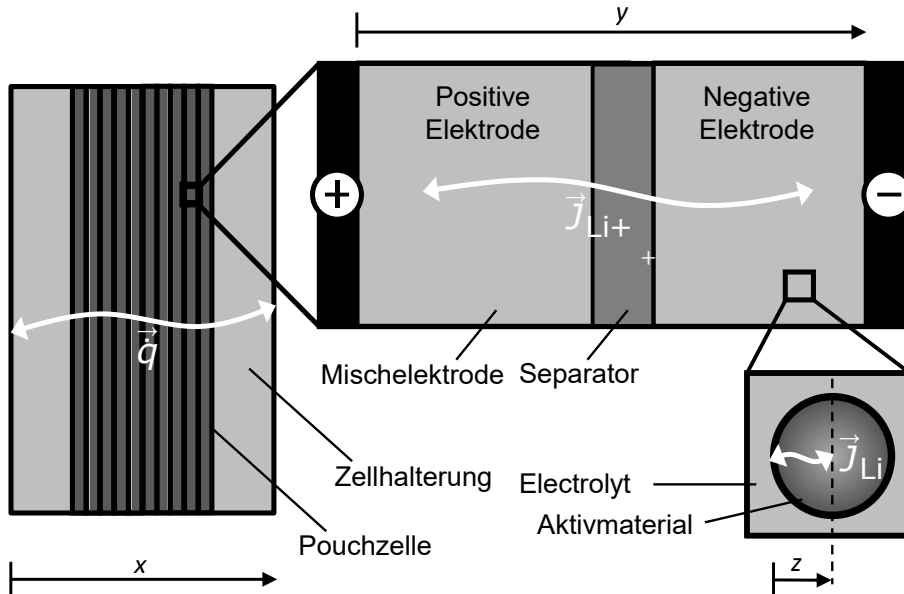


Abbildung 3.5.: Schema P3D-Modell mit den Modellerweiterungen.<sup>87</sup>

## 3.4. Simulationstechnik

Bei der Simulation der Modellgleichungen spielen die vier Softwarebausteine DENIS, LIMEX, Cantera und MATLAB® eine elementare Rolle.

### 3.4.1. DENIS

Der Softwarebaustein *Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation* (DENIS) bildet das Rückgrat der gesamten Simulation. In DENIS sind die in den Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.4 vorgestellten Modellgleichungen implementiert. Die Gleichungen werden hier in der Form eines differential-algebraischen Gleichungssystems mit

$$\frac{dy}{dt} = f(y, t) \quad 3.62$$

$$0 = g(y, t) \quad 3.63$$

aufgestellt.<sup>8,80,95</sup>

Das Programm ist in C++ geschrieben und modular aufgebaut. Zur Parametrierung wird eine textbasierte Datei verwendet, in der die Modell- und Simulationsparameter für DENIS hinterlegt sind. Die Anzahl der zu lösenden Variablen variiert, je nachdem, welche Modelle verwendet werden und je nach verwendeter Diskretisierung. Zum einen können Teile wie z. B. das Makromodell für den Temperaturverlauf oder das Mikromodell AM-spezifisch ausgeschaltet werden und zum anderen kann die Diskretisierung auf den drei Skalen jeweils angepasst werden. Für die verwendeten Differentialgleichungen für die Temperatur  $T$  im Makromodell (Gleichung 3.1), die Konzentration der Lithiumionen  $c_i$  im Elektrolyten (Gleichung 3.4),  $\Delta\phi$  im Mesomodell (Gleichung 3.9) und die Konzentration des Lithiums im AM  $c_{Li,AM}$  im Mikromodell (Gleichung 3.28) wird der implizite zeit-adaptive Löser LIMEX<sup>96,97</sup> verwendet. Das Gleichungssystem kann für potentiostatische Simulationen unter Vorgabe der Zellspannung  $U$  oder für galvanostatische Simulationen unter Vorgabe der Stromstärke  $I$  verwendet werden. Durch den zeit-adaptiven Löser ist es möglich, die Simulationsschritte zur Laufzeit zu variieren und somit ggf. die Simulationszeit deutlich zu verringern.

### 3.4.2. Cantera

Unter Verwendung der *open-source* Software Cantera<sup>91</sup> werden die Hauptreaktionen (Halbzellreaktionen) der Zelle, wie in Abschnitt 3.2.5 beschrieben, und die verwendeten Nebenreaktionen gelöst. Es werden der lokale thermodynamische Zustand, beschrieben durch Temperatur, Druck, Elektrodenpotential und Lithium-Stoffmengenanteil, von

DENIS an Cantera übergeben. Cantera ermittelt daraus die Nettoproduktionsrate der Spezies und übergibt diese wiederum an DENIS.

Einen genaueren Einblick in die in Cantera hinterlegten Modelle gibt die Veröffentlichung von Mayur *et al.*<sup>98</sup>. In dieser werden die in Abschnitt 3.2.5 gezeigten Modellgleichungen detaillierter erklärt.

#### 3.4.3. McDENIS

Die kommerzielle Software MATLAB<sup>®</sup> wurde zur einfacheren Verwendung des beschriebenen Softwarepakets (DENIS, LIMEX, Cantera) eingesetzt. So ergibt sich der Modellname *MATLAB<sup>®</sup> coupled Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation* (McDENIS). Dadurch kann eine höhere Programmiersprache für die Steuerung und Auswertung der Simulation verwendet werden.

#### 3.4.4. EIS-Simulation

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine weit verbreitete Analysemethode für LIBn. Hierbei wird das frequenzabhängige Verhalten des komplexen Wechselstrom-Widerstands (Impedanz) der Zelle ermittelt.<sup>99</sup> Da eine LIB kein reiner ohmscher Widerstand ist, ist die komplexe Betrachtung der Spannungsantwort auf eine Stromanregung erforderlich. Die Impedanz wird durch Division der Fouriertransformierten von Spannung  $U(t)$  und Strom  $I(t)$  mit

$$Z^*(\omega) = \frac{\mathcal{F}\{U(t)\}}{\mathcal{F}\{I(t)\}} \quad 3.64$$

berechnet.

Zur Ermittlung der Impedanz können verschiedene Verfahren zur Anregung der Zelle verwendet werden. In Abbildung 3.6 sind zwei Methoden und die Ergebnisdarstellung der EIS schematisch dargestellt. In der weit verbreiteten Variante wird die LIB mit einem kleinen sinusförmigen Strom angeregt und die Spannungsantwort simuliert oder gemessen. Dieser Prozess muss für alle gewünschten Frequenzen wiederholt werden, damit man den komplexen Widerstand in Abhängigkeit der Frequenz (Abbildung 3.6 a) erhält. Strom und Spannung können auch getauscht werden. Beginnend mit dem Eingangssignal

$$I(t) = \hat{I} \cdot \sin(\omega t) \quad 3.65$$



mit der Stromamplitude  $\hat{I}$  erhält man nun im eingeschwungenen Zustand die Spannungsantwort

$$U^*(t) = \hat{U} \cdot \sin(\omega t + \phi) \quad . \quad 3.66$$

mit der Spannungsamplitude  $\hat{U}$ .

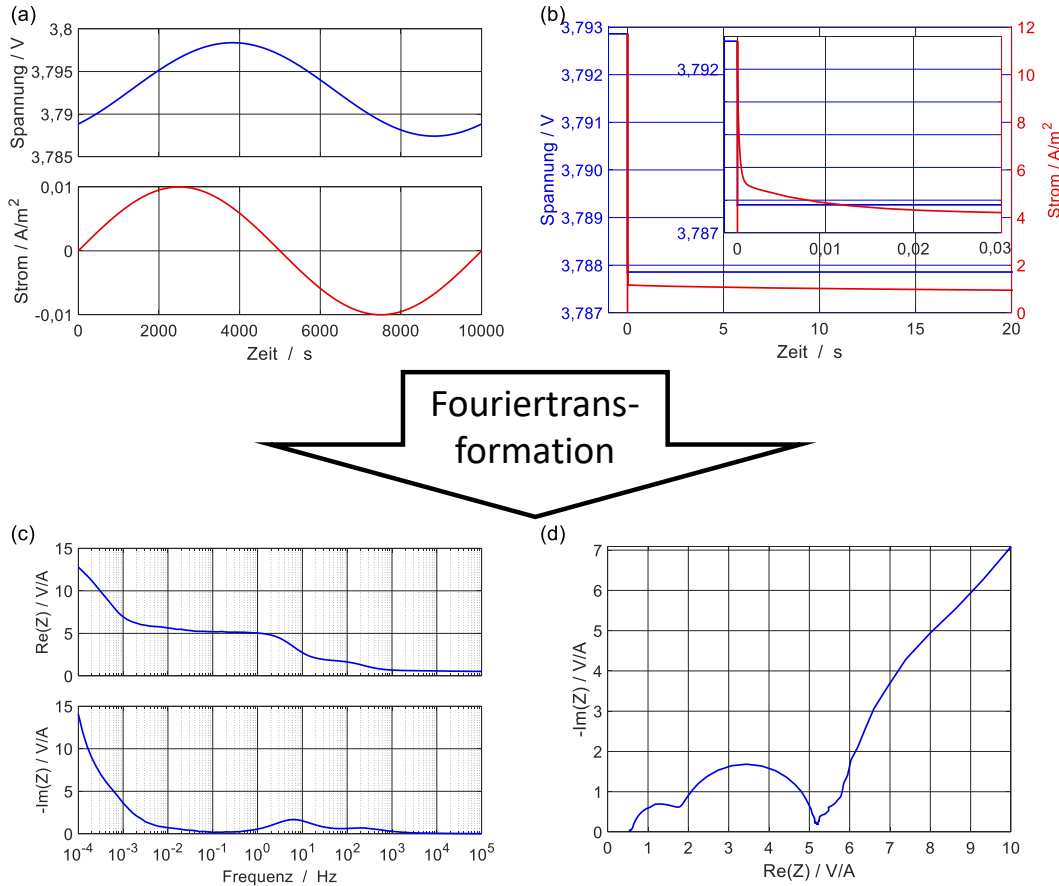


Abbildung 3.6.: Schematischer Vergleich der zwei Möglichkeiten der Impedanzermittlung: Sinus (a) und Spannungsstufe (b), sowie Darstellung der Impedanz nach Bode (c) und Nyquist (d)

Die zweite, insbesondere in der Simulation gut anwendbare Variante, ist die Anregung mit einem kleinen Strom- oder Spannungssprung.<sup>100</sup> Diese Methode ermöglicht es, den Rechenaufwand für die EIS stark zu reduzieren, da nur ein Strom- oder Spannungssprung simuliert werden muss und nicht für jede Frequenz so lange simuliert wird, bis ein eingeschwungenes System vorhanden ist. Als Beispiel für den Spannungssprung mit der Zeitkonstanten  $\tau$  und der Höhe  $\Delta U$  kann die Spannung mit

$$U(t) = U_0 + \frac{t}{\tau} \Delta U \quad \text{für } t < \tau \quad 3.67$$

$$U(t) = U_0 + \Delta U \quad \text{für } t > \tau \quad 3.68$$

vorgegeben werden. Aus der zeitabhängigen Stromantwort  $I(t)$  kann die komplexe Antwort  $Z^*$  mittels Fourier-Transformation berechnet werden. Zu beachten ist bei beiden Methoden, dass die Amplitude der Anregung klein genug gewählt wird, damit von einem quasi linearen System ausgegangen werden kann<sup>101</sup>.

Üblicherweise werden die Ergebnisse der EIS, wie in Abbildung 3.6 c und d, als Diagramme in der Nyquist- und/oder Bode-Darstellung dargestellt. Durch Messungen von einzelnen Elektroden oder die Variation von Parametern in der Simulation können die einzelnen Abschnitte des Frequenzganges den einzelnen Ursachen in der Zelle zugeordnet werden:

- **1. Halbkreis bei höheren Frequenzen** – Antwort der Ladungstransferreaktion und der Doppelschicht der ersten Elektrode
- **2. Halbkreis bei mittleren Frequenzen** – Antwort der Ladungstransferreaktion und der Doppelschicht der zweiten Elektrode
- **Verhalten bei niedrigen Frequenzen** – Festkörperdiffusion von Lithium in den AMs. Dieser Teil wird in der Literatur auch oft als Warburganteil beschrieben.

Die Halbkreise der Elektroden können je nach Kombination auch mehr oder weniger ineinander übergehen. Ob der erste oder der zweite Halbkreis die Anode oder Kathode ist, hängt von der verwendeten Zelle ab.

## 3.5. Modellparametrierung

In dieser Arbeit wird erstmalig die Kombination aus LCO und NCA simuliert. Eine weitere Neuerung ist, dass die Mischelektrode mit zwei eigenständigen AMs modelliert wird. Bisher wurden die verschiedenen AMs einer Mischelektroden als ein AM parametrisiert, welches die Eigenschaften des AM-Gemisches widerspiegelt.

### 3.5.1. Modellierung des Gleichgewichtsverhaltens der Zelle

Die Basisparameter des LIB-Modells sind die, die das thermodynamische Gleichgewicht der Zelle mit der Gleichgewichtsspannung  $U_{\text{eq}}$  als Funktion des Ladungsdurchsatzes  $Q$  beschreiben. Alle anderen geometrischen Parameter und Transportparameter können nur ermittelt werden, wenn das Gleichgewichtsverhalten der Zelle richtig modelliert wurde.

Zur Ermittlung des thermodynamischen Gleichgewichts der LIB werden die thermodynamischen Eigenschaften (molare Enthalpie  $h_{\text{Li}[\text{AM}],i}^0$  und molare Entropie  $s_{\text{Li}[\text{AM}],i}^0$ )

der AMs benötigt. Hierfür wurde mittels Literaturrecherche das Halbzellpotential gegen metallisches Lithium  $E_{AM,i}^{eq}$  und deren Temperaturabhängigkeit  $E_{AM,i}^{eq}/dT$  für die drei in der untersuchten LIB verwendeten AMs (LCO<sup>102,103</sup>, NCA<sup>104,105</sup>, Graphit<sup>106,107</sup>) ermittelt.

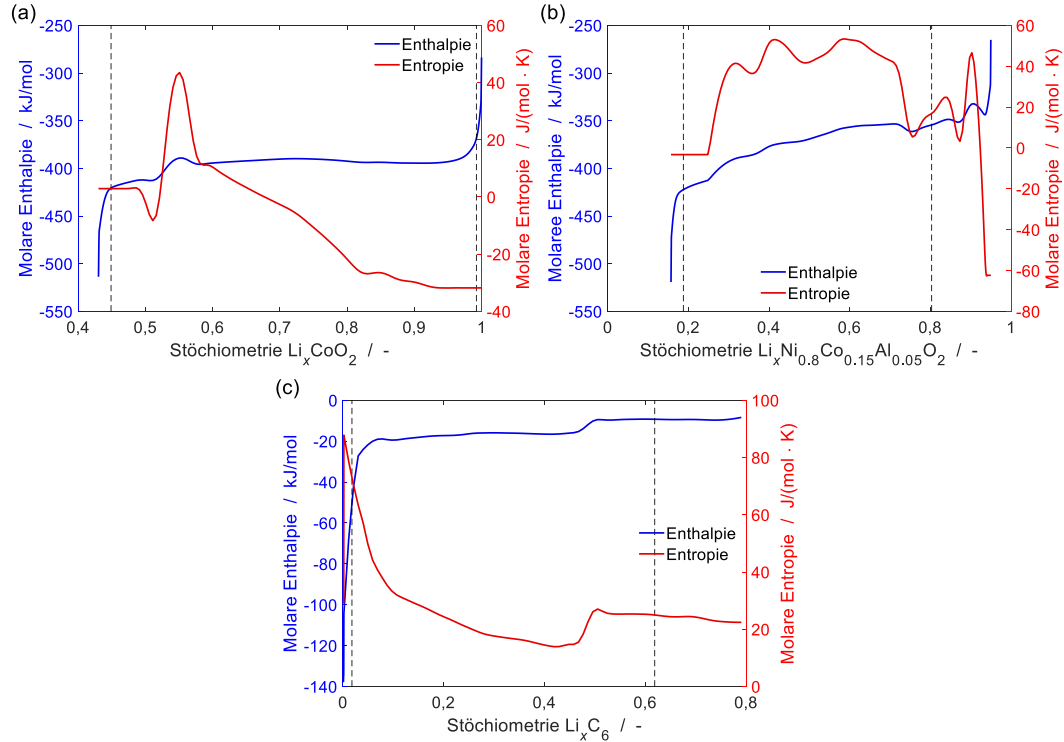


Abbildung 3.7.: Molare Enthalpie und Entropie von interkaliertem Lithium in den drei AMs (a) LCO, (b) NCA, (c) Graphit. Die vertikal gestrichelten Linien zeigen den Stöchiometriebereich für die AMs. (Lizenz CC BY 4.0)

Die für das Modell gesammelten thermodynamischen Daten für alle im Modell vorkommenden Spezies sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Entropie und Enthalpie der drei vorhandenen AMs in Abhängigkeit der Stöchiometrie sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Neben der Thermodynamik spielen beim Gleichgewichtsverhalten  $U_{eq}(Q)$  die verfügbare Elektrodenkapazität und das Elektrodengleichgewicht eine wichtige Rolle. Die Werte wurden für diese Parameter durch das Elektrodenvolumen, den Volumenanteil der AMs, die Dichte der AMs und die Stöchiometriebereiche, in denen die AMs zyklisiert werden, bestimmt. Zur Ermittlung dieser in sich konsistenten Parameter wurde die Methode von Mayur *et al.*<sup>59</sup> wie folgt angewendet: Die Zelle wurde geöffnet und die Elektrodendicken und die gesamte Elektrodenfläche wurde gemessen. Die Quasi-Gleichgewichtskennlinie wurde im Experiment mit einer sehr niedrigen C-Rate (hier 1/20 C) aufgenommen. Die modellierten  $U_{eq}(Q)$ -Kurven wurden mit experimentellen Zyklusdaten verglichen und die initialen Volumenbrüche und die Stöchiometriebereiche aller AMs wurden durch mathematische Optimierung ermittelt. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 3.2 und in den folgenden Tabellen zu finden. Ebenso werden in Tabelle 3.2 alle in den

Tabelle 3.1.: Thermodynamische Eigenschaften der im Modell verwendeten Spezies

Spezies	Molare Enthalpie $h_i / \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Molare Entropie $s_i / \frac{\text{J}}{\text{molK}}$	Referenz
Li[LCO]	Vgl. Abbildung 3.7 a	Vgl. Abbildung 3.7a	59,98,102,103
V[LCO]	0	0	Referenzwert
Li[NCA]	Vgl. Abbildung 3.7 b	Vgl. Abbildung 3.7b	59,98,104,105
V[NCA]	0	0	Referenzwert
Li[C <sub>6</sub> ]	Vgl. Abbildung 3.7 c	Vgl. Abbildung 3.7c	59,98,106,107
V[C <sub>6</sub> ]	0	0	Referenzwert
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> [elyt]	-578 *	175 *	108
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> [elyt]	0	0	Platzhalter (chemisch inaktiv)
Li <sup>+</sup> [elyt]	0	0	angenommen
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> [elyt]	0	0	Platzhalter (chemisch inaktiv)

\* Die Werte werden als temperaturabhängig angenommen, Angaben hier gelten für 298 °K.

Elektroden und dem Separator verwendeten Phasen und Spezies zusammengefasst.

### 3.5.2. Makroskala: Thermische Parameter

Alle geometrischen und thermischen Transportparameter der Makroskala (Zellskala) sind in der Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die geometrischen Parameter (Bauteildicken und -flächen) wurden nach dem Öffnen der Zelle durch direkte Messung ermittelt<sup>59</sup>. Die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität der verwendeten Materialien sind die wichtigsten Parameter für den Wärmetransport. Für die Wärmekapazität wurden die Werte von Loges *et al.*<sup>112</sup> verwendet. Im untersuchten Temperaturbereich von 0 °C bis 50 °C wurden linear ansteigende Werte von  $0,9 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$  bis  $1,05 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$  gemessen. Zur Vereinfachung wurde  $0,95 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$  als temperaturunabhängiger Wert verwendet. Für die Wärmeleitfähigkeit liegen keine veröffentlichten Werte für Zellen mit der vorliegenden Mischkathode (LCO/NCA) und Graphit-Anode vor. Als typischer Wert für eine LIB wurde  $0,9 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$  angenommen<sup>113</sup>. Um später die Ergebnisse der Simulation mit Daten aus vorhandenen Experimenten vergleichen zu können, muss die dort verwendete Einspannsituation simuliert werden. Die Wärmeleitfähigkeit, die Wärmekapazität, sowie die Emissivität für die in den Experimenten zur Einspannung verwendeten Aluminiumplatten wurden der Literatur entnommen<sup>114,115</sup>. Der Emissivität kommt in den vorhandenen Experimenten und in den durchgeführten Simulationen nur eine untergeordnete Rolle zu. Da die Temperaturdifferenz zwischen den Oberflächen und der Umgebung relativ gering ist, dominiert der Wärmeübertrag. Die Aluminiumplatten haben eine gute thermische Leitfähigkeit

Tabelle 3.2.: Eigenschaften aller Phasen im Modell

Schicht	Phase	Initialer Volumenanteil $\epsilon$	Dichte $\rho / \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	enthaltene Spezies (initialer Stoffmengenanteil $X_i$ )	Referenz
Kathode	LCO	0,2856	4790	Li[LCO], V[LCO] (abhängig vom SOC)	<sup>59</sup>
	NCA	0,2368	3900	Li[NCA], V[NCA] (abhängig vom SOC)	<sup>59</sup>
	Elektrolyt	0,2976	1270	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> [elyt] (0.52), C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> [elyt] (0.34), Li <sup>+</sup> [elyt] (0.07), PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> [elyt] (0.07)	* 1,0 M LiPF <sub>6</sub> in EC/EMC =50/50 v/v
	Gasphase	0,030	***	N <sub>2</sub> (1)	*
	Elektronenleiter	0,150	2000	Kohlenstoff, Elektronen	* Graphit
Separator	Separator	0,5 <sup>109</sup>	777		*
	Elektrolyt	0,470		analog Kathode	
	Gasphase	0,030	***	N <sub>2</sub> (1)	*
Anode	C <sub>6</sub>	0,5073	2270	Li[C <sub>6</sub> ], V[C <sub>6</sub> ] (abhängig vom SOC)	<sup>59</sup>
	Elektrolyt	0,470		analog Kathode	
	SEI	0,0008	1300 <sup>110</sup>	(CH <sub>2</sub> OCOeLi) <sub>2</sub>	*/**
		0,0092	2100	(Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	*/**
	Gasphase	0,030	1,14 <sup>111</sup>	N <sub>2</sub> (1)	*

\* - Angenommen

\*\* - SEI Spezies sind Platzhalter für weitere Untersuchungen

\*\*\* - nach dem Gesetz für ideal Gase

und zeigen daher fast isothermes Verhalten. Die Annahme, dass der Wärmefluss nur in der Achse senkrecht zu den Elektrodenpaaren stattfindet und die anderen Richtungen vernachlässigt werden können, gilt daher nicht. Um weiterhin bei der 1D-Skala bleiben zu können, wird die Länge der Aluminiumplatten zur Korrektur der Wärmekapazität um das Verhältnis der Querschnittsflächen der Zelle (17,42 cm<sup>2</sup>) und des Aluminiums (29,00 cm<sup>2</sup>) korrigiert und man erhält für die Länge im Modell

$$l_{\text{modell}} = l_{\text{real}} \cdot \frac{A_{\text{quer,Aluminium}}}{A_{\text{quer,Zelle}}} \quad , \quad 3.69$$

mit der Länge im Versuch entlang der Modellachse  $l_{\text{real}}$  und den senkrecht zur Modellachse liegenden Querschnitte  $A_{\text{quer,Zelle}}$  und  $A_{\text{quer,Aluminium}}$ . Der Wärmeübertragungskoeffizient ist ein an die Versuche angepasster Parameter und beinhaltet direkt die Korrektur von 3D nach 1D. Hierfür wurde das Abkühlverhalten der Zelle in der Simulation an

Tabelle 3.3.: Makroskala: Geometrische und thermische Parameter

Parameter	Domain	Wert	Referenz
Dicke	linke Al-Platte	8,3 mm	Gemessen*
Dicke	Zelle	3 mm	Gemessen
Dicke	rechte Al-Platte	19 mm	Gemessen*
Aktive Elektrodenfläche	Zelle	0,028 83 m <sup>2</sup>	Gemessen <sup>59</sup>
thermische Leitfähigkeit $\lambda$	linke/rechte Al-Platte	237 $\frac{\text{W}}{\text{mK}}$	<sup>114</sup>
thermische Leitfähigkeit $\lambda$	Zelle	0,9 $\frac{\text{W}}{\text{mK}}$	<sup>113</sup>
Wärmekapazität $\rho c_p$	linke/rechte Al-Platte	2,42 · 10 <sup>6</sup> $\frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}}$	<sup>114</sup>
Wärmekapazität $\rho c_p$	Zelle	1,82 · 10 <sup>6</sup> $\frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}}$	<sup>112</sup>
Wärmeübertragungs- koeffizient $\alpha$	Oberfläche Al-Platte	157 $\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$	Angepasst*
Emissivität $\epsilon$	Oberfläche Al-Platte	0,15	<sup>115</sup>

\* Die Werte beinhalten eine Korrektur für die 1D-Berechnung im Modell (siehe Text).

den Versuch angepasst. Somit liegen alle zur Simulation benötigten Parameter auf der Makroskala vor.

### 3.5.3. Mesoskala: Parameter des Elektrolyt-Transportmodells

Die geometrischen Parameter und Transportparameter der Mesoskala (Elektrodenpaarskala) sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Der Elektrolyt der Zelle besteht laut Datenblatt des Herstellers Kokam aus EC, EMC und LiPF<sub>6</sub>, wobei die genaue Zusammensetzung unbekannt ist. Die Tabelle 3.5 gibt eine Übersicht über verschiedene Literaturwerte der Leitfähigkeit des Elektrolyten in Abhängigkeit von der Lithiumionenkonzentration und/oder der Temperatur derartiger Elektrolytsysteme. Als Elektrolyttransportmodell wurde der Ansatz der verdünnten Lösung gewählt, jedoch mit konzentrationsabhängiger Diffusivität, welche die Wechselwirkungen zwischen den Ionen in der konzentrierten Lösung berücksichtigt. Da die genaue Beschaffenheit des Elektrolyten nicht bekannt ist, ist es nicht möglich, den Elektrolyten auf Basis der konzentrierten Lösungstheorie<sup>67,89</sup> zu parametrisieren. Grund dafür ist die höhere Komplexität der Lösungstheorie. Als Eingangsparameter werden die temperatur- und konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten von Li<sup>+</sup> und PF<sub>6</sub><sup>-</sup> verwendet. Sie werden aus Literaturmessungen der Ionenleitfähigkeit  $\sigma$  als Funktion der Konzentration und der Temperatur sowie der Übertragungszahl  $t^+$  bestimmt. Die Definition der Überführungszahl<sup>120,121</sup>

$$t_+^0 = \frac{D_{\text{Li}^+}}{(D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-})} \quad 3.70$$

Tabelle 3.4.: Mesoskala: Geometrie- und Transportparameter

Parameter	Wert	Referenz
Dicke der Kathode	32,9 $\mu\text{m}$	Gemessen <sup>59</sup>
Dicke des Separators	15,7 $\mu\text{m}$	Gemessen <sup>59</sup>
Dicke der Anode	49,1 $\mu\text{m}$	Gemessen <sup>59</sup>
Tortuosität der Kathode $\tau$	1,35	Berechnet aus der Bruggeman-Beziehung
Tortuosität des Separators $\tau$	1,21	Berechnet aus der Bruggeman-Beziehung
Tortuosität der Anode $\tau$	1,22	Berechnet aus der Bruggeman-Beziehung
Diffusionskoeffizient $D_{\text{Li}^+}$	Vgl. Glg. 3.74	Vgl. Abschnitt 3.5.3
Diffusionskoeffizient $D_{\text{PF}_6^-}$	Vgl. Glg. 3.75	Vgl. Abschnitt 3.5.3
spez. Oberfläche LCO/Elektrolyt $A^V$	$1,90 \cdot 10^5 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$	
spez. Oberfläche NCA/Elektrolyt $A^V$	$1,02 \cdot 10^6 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$	$\frac{3\varepsilon_{\text{AM},i}}{r_{\text{AM},i}}$
spez. Oberfläche Graphit/Elektrolyt $A^V$	$1,42 \cdot 10^5 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$	$r_{\text{AM},i}$ aus Tab. 3.6
Doppelschichtkapazität der Anode $C_{\text{DL}}^V$	$1,5 \cdot 10^4 \frac{\text{F}}{\text{m}^3} \frac{\text{F}}{\text{m}^3}$	An EIS-Daten angepasst
Doppelschichtkapazität der Kathode $C_{\text{DL}}^V$	$2,8 \cdot 10^4 \frac{\text{F}}{\text{m}^3}$	An EIS-Daten angepasst
ohmscher Widerstand des Stromsammlersystems $R_{\text{cc}}^0$	$3,648 \cdot 10^{-4} \Omega \text{m}^2$	An EIS-Daten angepasst bei 293 K
Steigung von $R_{\text{cc}} - \alpha_{R_{\text{cc}}}$	$-0,009 \frac{\Omega \text{m}^2}{\text{K}}$	An EIS-Daten angepasst
elektr. Leitfähigkeit der SEI-Schicht $\sigma_{\text{SEI}}$	$1,0 \cdot 10^{-5} \text{S} \frac{1}{\text{m}}$	Angenommen <sup>116</sup>
Stöchiometriebereich LCO $X_{\text{Li}[\text{LCO}]}(0 \dots 100 \text{ \%SOC})$	0,9922 ... 0,4487	Optimierung <sup>59</sup>
Stöchiometriebereich NCA $X_{\text{Li}[\text{NCA}]}(0 \dots 100 \text{ \%SOC})$	0,8033 ... 0,1876	Optimierung <sup>59</sup>
Stöchiometriebereich Graphit $X_{\text{Li}[\text{C}_6]}(0 \dots 100 \text{ \%SOC})$	0,0180 ... 0,6186	Optimierung <sup>59</sup>

Tabelle 3.5.: Literaturwerte für die Leitfähigkeit von EC/EMC/LiPF<sub>6</sub>-Elektrolyten bei  $c = 1 \text{ mol/l}$ .

Referenz	Elektrolyt	Leitfähigkeit $\sigma$	Aktivierungsenergie $E_{\text{act,f}}$
Nyman et al. (2008) <sup>117</sup>	EC:EMC 3:7 wt	$0,95 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ (25 °C)	
Zhang et al. (2002) <sup>118</sup>	EC:EMC 3:7 wt	$0,80 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ (21 °C) $0,95 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ (30 °C)	$17,20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (-20/62 °C) $15,30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (0/62 °C) $26,70 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (-50/-10 °C)
Ecker et al. (2015) <sup>119</sup>	EC:EMC 1:1 wt	$0,96 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ (25 °C)	$17,12 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

und die Nernst-Einstein-Gleichung<sup>122</sup> im Grenzfall der unendlichen Verdünnung mit nicht wechselwirkenden Ionen ergeben die Beziehung

$$\sigma = \frac{z^2 F^2}{RT} \cdot c_{\text{LiPF}_6} \cdot (D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-}) \quad , \quad 3.71$$

unter der Annahme einer einfachen exponentiellen Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Ionenkonzentration mit

$$D_{\text{Li}^+} = a_1 \cdot \exp(-a_2 c_{\text{Li}^+}) \quad 3.72$$

und

$$D_{\text{PF}_6^-} = a_3 \cdot \exp(-a_2 c_{\text{PF}_6^-}) \quad . \quad 3.73$$

Weiter wird von einer Arrhenius-Abhängigkeit von der Temperatur und einer Aktivierungsenergie  $E_{\text{act,f}} = 17,20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  nach Zhang *et al.*<sup>118</sup> im Bereich von -20/62 °C (vgl. Tabelle 3.5) ausgegangen. Auch Ecker *et al.*<sup>119</sup> veröffentlicht eine ähnliche Aktivierungsenergie von  $17,12 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Für die Überführungszahl wird ein konzentrationsunabhängiger Wert mit  $t_+^0 = 0,3$  angenommen<sup>117</sup>. Durch Anpassung der Parameter  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  in den Gleichungen 3.72 und 3.73 an die von Nyman *et al.*<sup>117</sup> gemessene Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit bei 298 K erhält man die Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{Li}^+} = 2,06 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{c_{\text{Li}^+}}{1000 \text{mol m}^{-3}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{17,20 \text{kJ mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298 \text{K}}\right)\right) \quad , \quad 3.74$$

$$D_{\text{PF}_6^-} = 4,81 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{c_{\text{PF}_6^-}}{1000 \text{mol m}^{-3}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{17,20 \text{kJ mol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298 \text{K}}\right)\right) \quad . \quad 3.75$$

Die Ergebnisse des Elektrolytmodells sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Abbildung 3.8 a



zeigt den Vergleich der Leitfähigkeit des Elektrolyten als Funktion der Konzentration bei 298 K von Modell und Experiment. Für Konzentrationen  $c < 1,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  weist das Modell eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten auf. Für höhere Konzentrationen weichen die Ergebnisse der Simulation zunehmend von den experimentellen Ergebnissen ab. Dies ist auf die Verwendung des Modells für verdünnte Lösungen zurückzuführen. Abbildung 3.8 b zeigt die Leitfähigkeit bei  $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Über einen weiten Bereich zwischen 253 K und 335 K ist das Modell in der Lage, die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Elektrolyten zu beschreiben. Die so abgeleiteten Diffusionskoeffizienten stellen die Eigenschaften der Elektrolytphase dar. In porösen Elektroden und dem Separator werden die Diffusionskoeffizienten hinsichtlich der Porosität  $\varepsilon_{\text{elyt}}$  und der geometrischen Tortuosität  $\tau_{\text{elyt}}$  korrigiert zu

$$D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_{\text{elyt}}}{\tau_{\text{elyt}}^2} D \quad . \quad 3.76$$

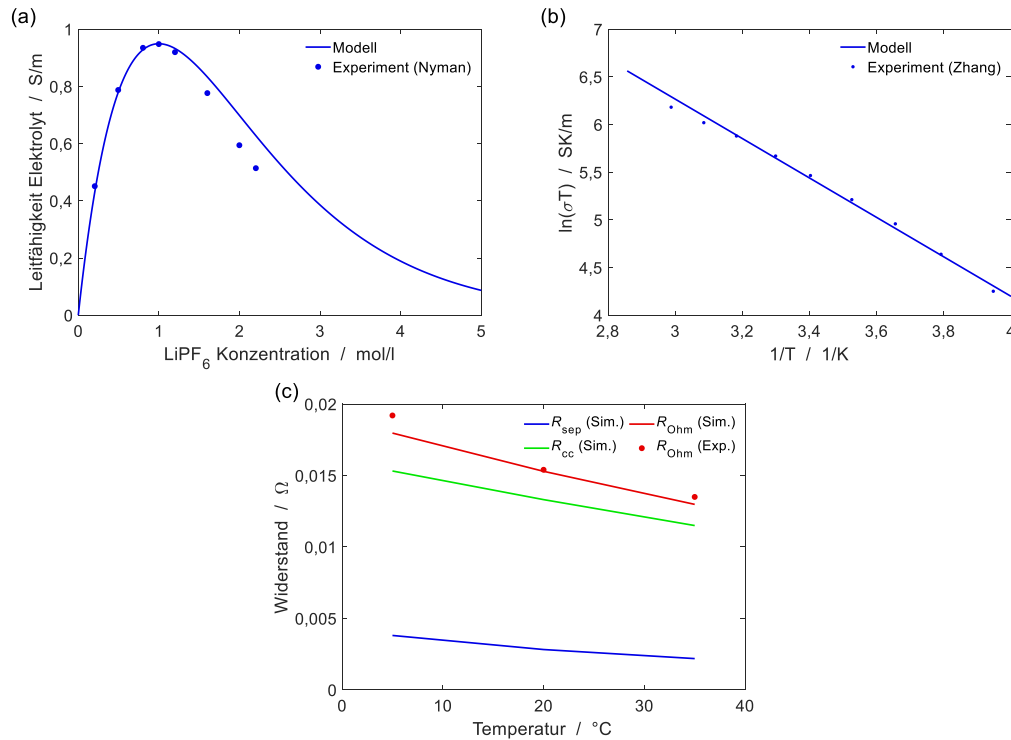


Abbildung 3.8.: Leitfähigkeit des Elektrolyten (a) als Funktion der Konzentration für  $T = 298 \text{ K}$  (Experimente von Nyman *et al.*<sup>117</sup>) und (b) als Funktion der Temperatur bei  $c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  (Experimente von Zhang *et al.*<sup>118</sup>). Die Linien zeigen die Modellvorhersage gemäß Gleichungen 3.74,3.75,3.71. (c) Ohmscher Widerstand  $R_{\text{ohm}}$  als Summe aus  $R_{\text{sep}}$  und  $R_{\text{cc}}$  bei verschiedenen Temperaturen und 50 % SOC. (Lizenz CC BY 4.0)

Eine gute Parametrierung des Elektrolyten ist verbunden mit einer korrekten Parametrierung des ohmschen Widerstands des Stromsamplersystems. Dieser Widerstand wird als globaler Widerstand  $R_{\text{cc}}$  dargestellt. Für den Widerstand wird eine empirische

Temperaturabhängigkeit mit

$$R_{cc}(T) = R_{cc}^0 \cdot [1,0 + \alpha_{R_{cc}} \cdot (T - 293\text{K})] \quad 3.77$$

angenommen. Die Temperaturabhängigkeit wird durch die Steigung  $\alpha_{R_{cc}}$  mit der Referenztemperatur 293 K beschrieben. Die Parameter wurden als Anpassung an den ohmschen Anteil der Impedanz  $R_{ohm}$  ( $x$ -Achsenabschnitt der Impedanz) bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Das Ergebnis ist die Summe aus dem Widerstand des Stromsammlersystems  $R_{cc}$  und dem Widerstand des Elektrolyten im Separator  $R_{sep}$ , wodurch gilt:

$$R_{ohm} = R_{cc} + R_{sep} \quad 3.78$$

Abbildung 3.8 c zeigt den Vergleich von Simulation und Experiment für  $R_{ohm}$ , sowie die aus der Simulation errechneten Anteile für  $R_{cc}$  und  $R_{sep}$ . Der Anteil des Separators ist im Vergleich zum Anteil des Stromsammlersystems relativ gering. Dies kann auf den sehr dünnen Separator zurückgeführt werden. Die angepasste Steigung der Temperaturabhängigkeit beträgt  $\alpha_{R_{cc}} = -0,009 \frac{\Omega \text{m}^2}{\text{K}}$ .

### 3.5.4. Mikroskala

Die geometrischen Parameter und die Transportparameter der Mikroskala (AM-Partikelskala) sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Das Zellverhalten ist abhängig von der Lithiumdiffusion im AM. Die Partikelgrößen der AMs wurden mittels REM gemessen. Die Diffusionskoeffizienten für Lithium in den drei AMs in Abhängigkeit der Stöchiometrie sind in Abbildung 3.9 dargestellt.

Tabelle 3.6.: Mikroskala: Transportparameter von Lithium in den AMs

Parameter	Wert	Referenz
Partikelradius LCO $r_{\text{LCO}}$	$4,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$	Gemessen <sup>59</sup>
Diffusionskoeffizient von Li in LCO $D_{\text{Li}[\text{LCO}]}$	Vgl. Abbildung 3.9a	Berechnet <sup>123</sup> + $E_{\text{act,LCO}} = 28,95 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ <sup>124</sup>
Partikelradius NCA $r_{\text{NCA}}$	$0,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}$	Gemessen <sup>59</sup>
Diffusionskoeffizient von Li in NCA $D_{\text{Li}[\text{NCA}]}$	Vgl. Abbildung 3.9b	Berechnet <sup>125</sup> + $E_{\text{act,NCA}} = 115,78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ <sup>126</sup>
Partikelradius Graphit $r_{\text{C}_6}$	$10,75 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	Gemessen <sup>59</sup>
Diffusionskoeffizient von Li in LCO $D_{\text{Li}[\text{NCA}]}$	Vgl. Abbildung 3.9c	Berechnet <sup>127</sup> + $E_{\text{act,Graphit}} = 44,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ <sup>128</sup>

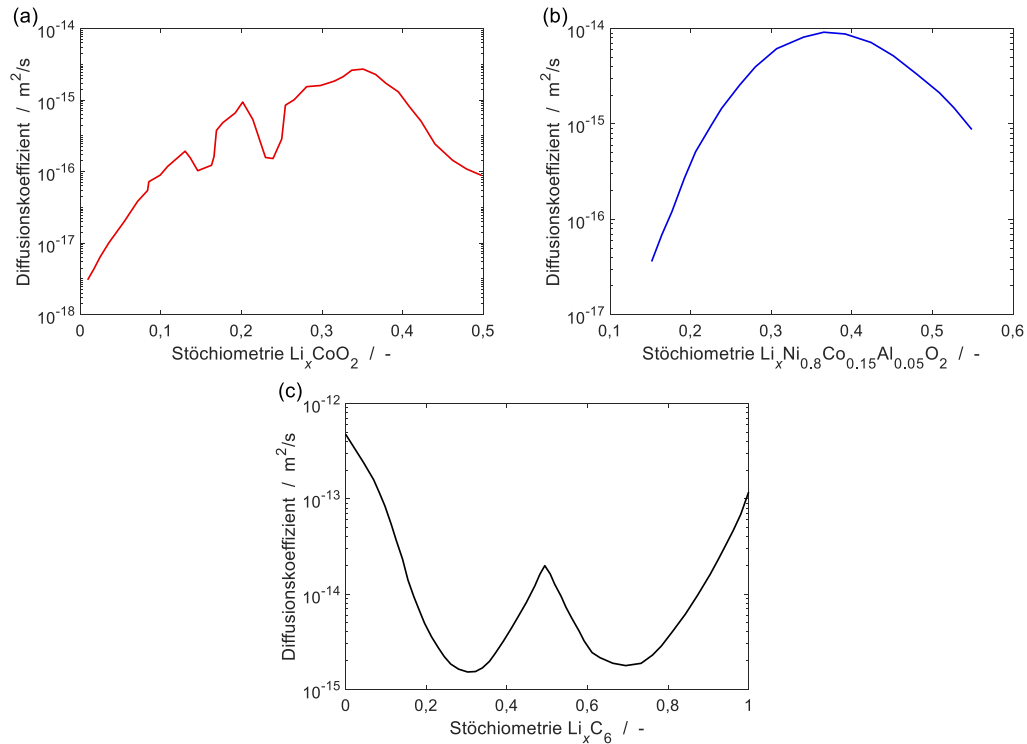


Abbildung 3.9.: Festkörper Diffusion von Lithium für die drei AMs (a) LCO, (b) NCA, (c) Graphit bei  $20^\circ\text{C}$  (Lizenz CC BY 4.0)

Die Werte für die Lithiumdiffusion in der Literatur weichen teils deutlich voneinander ab. Die verwendeten Parameter sind das Ergebnis einer Literaturrecherche bei der die Daten, nach Durchsicht mehrerer Quellen und unter Berücksichtigung der Vollständigkeit der Daten, sorgfältig ausgewählt wurden: Für LCO variieren die gefundenen Diffusionskoeffizienten von experimentell gemessenen  $1 \cdot 10^{-16} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  in Xia *et al.*<sup>128</sup> bis  $1 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  in Doyle und Fuentes<sup>129</sup>. In Sato *et al.*<sup>130</sup> werden Werte zwischen  $1 \cdot 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  und  $1 \cdot 10^{-16} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  angegeben, wobei die transiente Messmethode geändert wurde. Verwendet werden die Diffusionskoeffizienten im Bereich von  $1 \cdot 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  und  $1 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  aus der Arbeit von Van der Ven<sup>123</sup>, da dort Diffusionskoeffizienten über den kompletten Bereich der Stöchiometrie ermittelt wurden. Die Daten wurden mittels erster Prinzipien elektronischer Strukturmethoden durch Monte-Carlo-Simulationen ermittelt. Da die Diffusionskoeffizienten bei  $300\text{K}$  ermittelt wurden, wurden diese mit Arrhenius-Temperaturabhängigkeit extrapoliert. In Abbildung 3.9 a sind die Diffusionskoeffizienten bei  $20^\circ\text{C}$  dargestellt. Für die Aktivierungsenergie wurde, als Mittelwert der von Okubo *et al.*<sup>131</sup> ermittelten Werte,  $28,95 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  gewählt.

Für NCA sind die Werte in der Literatur der Diffusionskoeffizienten konsistenter<sup>116,126,132</sup>, hier bewegen sich die experimentell gemessenen Werte im Bereich von  $1 \cdot 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  bis  $1 \cdot 10^{-15} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ . Für das Modell wurden die Werte aus der Arbeit von Dees *et al.*<sup>125</sup> verwendet. Diese Werte wurden, wie in Abbildung 3.9 b dargestellt, mit galvanosta-

tisch intermittierender Titrationstechnik (GITT)- und EIS-Experimenten über nahezu den kompletten Bereich der Stöchiometrie ermittelt. Auch hier wurde eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit mit einer Aktivierungsenergie hinzugefügt und der von Amin<sup>126</sup> ermittelte Wert für die Aktivierungsenergie  $115,78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  verwendet.

Für das AM Graphit ergibt die Literaturrecherche deutlich unterschiedliche Werte. Die unterschiedlichen Werte in der Literatur können auf die Eigenschaften des Materials zurückgeführt werden. Verschiedene Autoren ermitteln mit unterschiedlichen Techniken Werte um  $1 \cdot 10^{-15} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ <sup>133–136</sup>. Andere Autoren<sup>137,138</sup> erhielten niedrigere Werte für „natürliches“ Graphit. Im Modell wurden schließlich, analog dem Modell von Kupper<sup>8</sup>, die Werte von Levi<sup>127</sup> verwendet. Levi ermittelte die Diffusionskoeffizienten, welche in Abbildung 3.9 c dargestellt sind, mit der GITT- und der EIS-Technik. Für die Aktivierungsenergie wurde der Mittelwert  $44,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  der Ergebnisse aus der GITT –  $48,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  – und der EIS –  $40,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  – Methode von Ecker *et al.*<sup>119</sup> verwendet.

### 3.5.5. Elektrochemische Parameter

Die elektrochemischen Parameter der Geschwindigkeitskoeffizienten der drei Ladungstransferreaktionen (LCO, NCA, und Graphit), deren Aktivierungsenergie und die Doppelschichtkapazität der beiden Elektroden wurden durch Anpassung an die EIS-Experimente ermittelt. Als Referenz wurden die Ergebnisse der EIS-Experimente bei den SOC 20 % und 50 % bei den drei Temperaturen 5 °C, 20 °C und 35 °C verwendet. Mit den zwei SOC-Werten soll die Empfindlichkeit gegenüber der Mischelektrode (LCO/NCA) maximiert werden. Anschließend werden die Aktivierungsenergien aus den Arrhenius-Diagrammen ermittelt. In Tabelle 3.4 sind die sich ergebenden Werte für die Doppelschichtkapazität zu finden. Die Werte für die elektrochemischen Reaktionsratenkoeffizienten aller AMs sind in Tabelle 3.7 aufgeführt.

Tabelle 3.7.: Chemische Reaktionen an den Schnittstellen und Ratenkoeffizienten als Ergebnis der Anpassung an die EIS-Experimente. Die Symmetriefaktoren sind angenommen.  $i^{00}$  – Austauschstromdichtenfaktor,  $E_{\text{act},f}$  – Aktivierungsenergie,  $\alpha_f$  – Symmetriefaktor.

Schnittstelle	Reaktion	$i^{00} / \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$	$E_{\text{act},f} / \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$\alpha_f$
LCO/Elektrolyt	$\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{V}[\text{LCO}] \rightleftharpoons \text{Li}[\text{LCO}]$	$2,87 \cdot 10^{13}$	72,32	0,5
NCA/Elektrolyt	$\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{V}[\text{NCA}] \rightleftharpoons \text{Li}[\text{NCA}]$	$1,11 \cdot 10^{11}$	61,01	0,5
Graphit/Elektrolyt	$\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{V}[\text{C}_6] \rightleftharpoons \text{Li}[\text{C}_6]$	$1,74 \cdot 10^{15}$	77,05	0,5

Es wird angenommen, dass die elektrochemischen Reaktionen der zwei AMs (LCO und NCA) in der Mischelektrode parallel ablaufen. Dabei ist die Interkalation/De-

Interkalation der einzelnen AMs unabhängig voneinander, wobei die relativen Raten durch die Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten der AMs bestimmt sind. Dies kann dazu führen, dass ein AM interkaliert, während ein anderes AM in der Mischelektrode de-interkaliert. Ein Anzeichen hierfür ist der Zustand direkt nach der Belastung der LIB, in dem die durch die Belastung entstandenen Potentialdifferenzen, bei einem resultierenden Gesamtstrom von Null, ausgeglichen werden. Diese Ausgleichsprozesse können einerseits innerhalb eines AMs in der Elektrode zwischen verschiedenen Positionen auf der  $y$ -Skala stattfinden und andererseits zwischen den zwei verschiedenen AMs in der Kathode. Im Abschnitt 4.1 „Ermittlung der Überspannungen“ wird nochmals auf diesen Effekt und das daraus resultierende Verhalten der Mischelektrode eingegangen.

## 3.6. Ergebnisse

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten das Modell beschrieben wurden, werden nun die Ergebnisse der Simulation im Zeit- und Frequenzbereich gezeigt. Auf Zellebene werden die Ergebnisse mit denen der Experimente verglichen.

### 3.6.1. Simulation im Zeitbereich

Die Simulationen auf Zellebene wurden analog den Experimenten durchgeführt. Es wurden CCCV-Zyklen (3,0 V und 4,2 V Abschaltspannung, C/20 CV-Abschaltstrom, 30 min Pause) mit verschiedenen C-Raten zwischen C/20 und 10 C bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen von 5 °C bis 35 °C simuliert. Der Vergleich mit den experimentellen Daten ergibt eine sehr gute Übereinstimmung über einen weiten Bereich von C-Raten und Temperaturkombinationen. Das entwickelte Modell bietet also die Möglichkeit über alle untersuchten C-Raten und den gesamten untersuchten Temperaturbereich das Zellverhalten adäquat darzustellen. In Abbildung 3.10 werden die simulierten Daten mit den experimentellen Daten der Zellspannung über dem Ladungsdurchsatz bei verschiedenen Temperaturen und C-Raten verglichen.

In Abbildung 3.11 ist die Temperatur an der rechten Aluminiumoberfläche während der untersuchten CCCV-Zyklen dargestellt. Auch hier zeigen die Simulationsergebnisse über den kompletten untersuchten Bereich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Experimente. Es wird das Erwärmungsverhalten inklusive der maximalen Erwärmung während Ladung und Entladung, sowie die Abklingkurve während der CV-Phasen und der Ruhephase quantitativ simuliert. Der sehr niedrige maximale Temperaturanstieg ( $< 1,5$  °C selbst bei 5 °C Umgebungstemperatur), ist plausibel und lässt sich durch die sehr große thermische Kapazität, die die zwei Aluminiumplatten im Vergleich zur Batterie aufweisen, erklären. Die Unterschiede zwischen Ladevorgang und Entladevorgang lassen sich durch die reversible Wärmeproduktion, welche zu einem Wärmeverbrauch während des Ladevorgangs führt, und die verlängerte CC-Phase während der Entladung, erklären. Die verlängerte CC-Phase lässt sich sehr gut in Abbildung 3.10 erkennen.

### 3.6.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Abbildung 3.12 zeigt den Vergleich von Simulation und Experiment der EIS. Die Simulationen wurden mittels *step excitation* mit den SOC-Werten 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 % und 90 % bei den Temperaturen 5 °C, 20 °C und 35 °C durchgeführt und für Frequenzen von  $10^{-3}$  Hz bis  $10^5$  Hz ausgewertet. Die Experimente beschränkten sich auf die SOC-Werte 20 % und 50 % bei den Temperaturen 5 °C, 20 °C

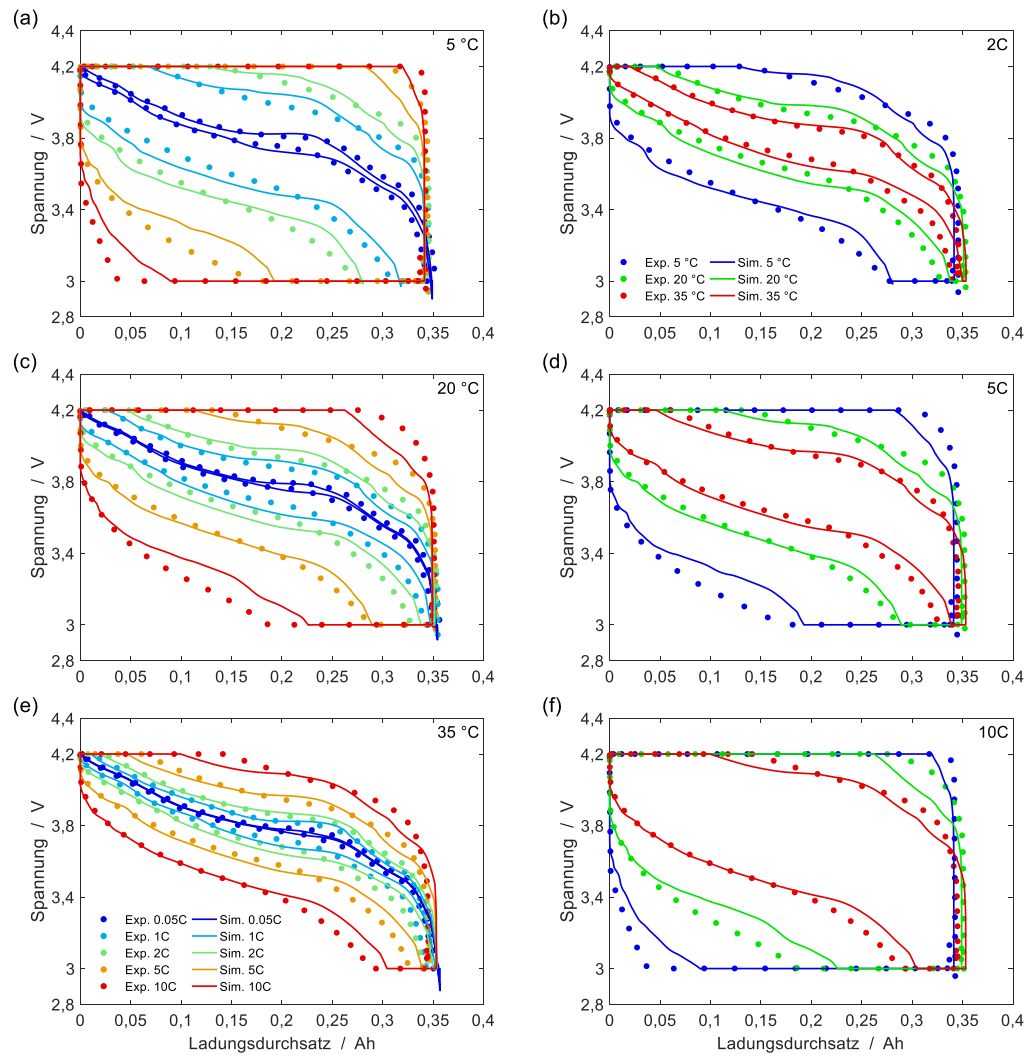


Abbildung 3.10.: Experimentelle und simulierte CCCV-Zyklen bei (a) 5 °C, (c) 20 °C, (e) 35 °C und mit (b) 2 C, (d) 5 C, (f) 10 C (Lizenz CC BY 4.0)

und 35 °C und zusätzlich 80 % SOC bei 20 °C. Ziel war es, ein konsistentes Modell für alle Simulationen zu haben. Entsprechend wurden folgende Parameter angepasst:

- Austauschstromdichtenfaktor  $i^{00}$  der Ladungstransferreaktionen
- Aktivierungsenergien  $E_{act,f}$  der Ladungstransferreaktionen
- Doppelschichtkapazität  $C_{DL}^V$  der Kathode und der Anode
- ohmscher Widerstand des Stromsammlersystems  $R_{cc}$

Alle weiteren Parameter des Modells, insbesondere die Diffusionskoeffizienten, wurden unverändert beibehalten. Das nahezu-ideal anmutende Verhalten des Modells, wie die nahezu perfekten Halbkreise, ist typisch für physikalisch-chemische Modelle. Ursache dafür ist, dass die Modelle zwar komplex sind und eine Vielzahl von Parametern haben,

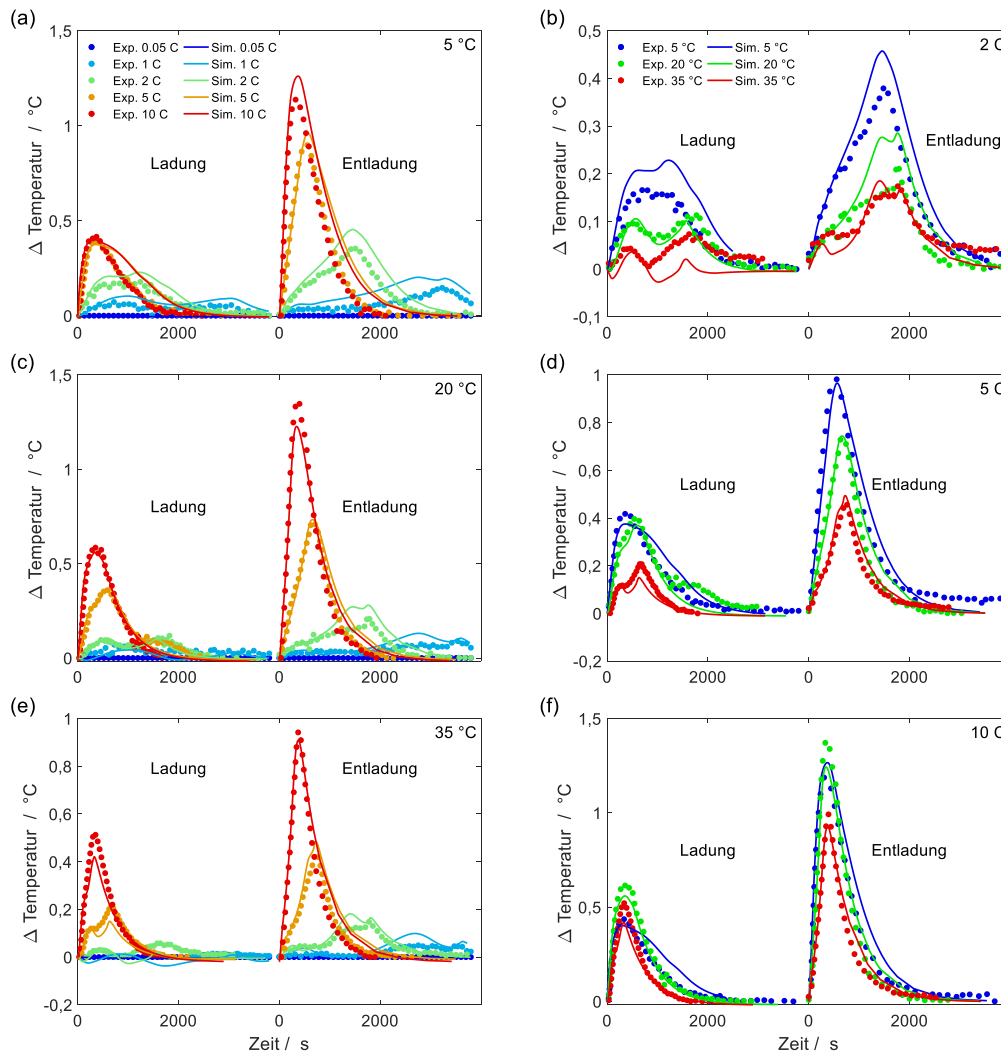


Abbildung 3.11.: Experimentelle und simulierte Zellspannung während CCCV-Zyklen mit verschiedenen C-Raten bei (a) 5 °C, (c) 20 °C, (e) 35 °C Umgebungstemperatur und bei verschiedenen Temperaturen mit C-Rate (b) 1 C, (d) 5 C, (f) 10 C (Lizenz CC BY 4.0)

aber sehr nahe an der Theorie modelliert sind. Im Gegensatz zu diesem Verhalten stehen Modelle mit Ersatzschaltbildern. Diese Modelle werden oft empirisch entwickelt. Sie kommen mit wenigen Parametern aus, weisen jedoch eine bessere Übereinstimmung zu Experimenten auf. In Abbildung 3.12 sind die in Abschnitt 3.4.4 beschriebenen Abschnitte der EIS deutlich zu erkennen. Der kleine Halbkreis bei einer hohen Frequenz von ca. 100 Hz (bei 20 °C) steht für die Ladungstransferreaktion und Doppelschichtkapazität der Anode, während der etwas überlappende, größere Halbkreis im Bereich von ca. 50 Hz (bei 20 °C) für die Ladungstransferreaktion und Doppelschichtkapazität der Kathode steht. Das Warburg-artige Verhalten bei sehr niedrigen Frequenzen unter 0,1 Hz (bei 20 °C) steht für die Lithiumdiffusion im Aktivmaterial. Qualitativ zeigen die Ergebnisse bei den dargestellten Werten von Größe, Frequenz, Temperatur- und SOC-Abhängigkeit



eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Während die Abweichungen im Bereich der Frequenzantwort durch die Ladungstransferreaktionen und die Doppelschichtkapazitäten noch eher gering sind, ist im Warburgzweig eine deutliche Abweichung festzustellen. Die Simulationen zeigen einen deutlichen Anstieg im Bereich des negativen Imaginärteils bei sehr niedrigen Frequenzen ( $< 1$  mHz), der im Experiment nicht vorhanden ist. Die Ursache hierfür wird auf die zu hohen Festkörperdiffusionskoeffizienten des Modells und deren Temperatur- und Stöchiometrieabhängigkeit, welche im Vergleich zum Experiment falsch ist, zurückgeführt. Trotz der Abweichungen werden die Diffusionskoeffizienten, die nach einer sorgfältigen Literaturrecherche in Abschnitt 3.5.4 ausgewählt wurden, beibehalten. Die Ergebnisse zeigen, wie komplex sich die Parameterwahl bei einem derartigen Modell gestaltet, und lassen vermuten, dass der Produktionsprozess der AMs erheblichen Einfluss auf deren Verhalten hat. Dies zeigte sich auch bei der Literaturrecherche, bei der die Werte für die Diffusionskoeffizienten teils um mehrere Potenzen variierten. Zur Wahl der Parameter kommt, dass auch die Morphologie der Partikel einen Einfluss auf das Diffusionsverhalten hat. Auch hier weist das Modell eine deutliche Abweichung auf. Im Modell wird die Annahme getroffen, dass die AM-Partikel eine ideale Kugel sind. In den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Morphologie der AM-Partikel jedoch teils deutlich davon abweicht.

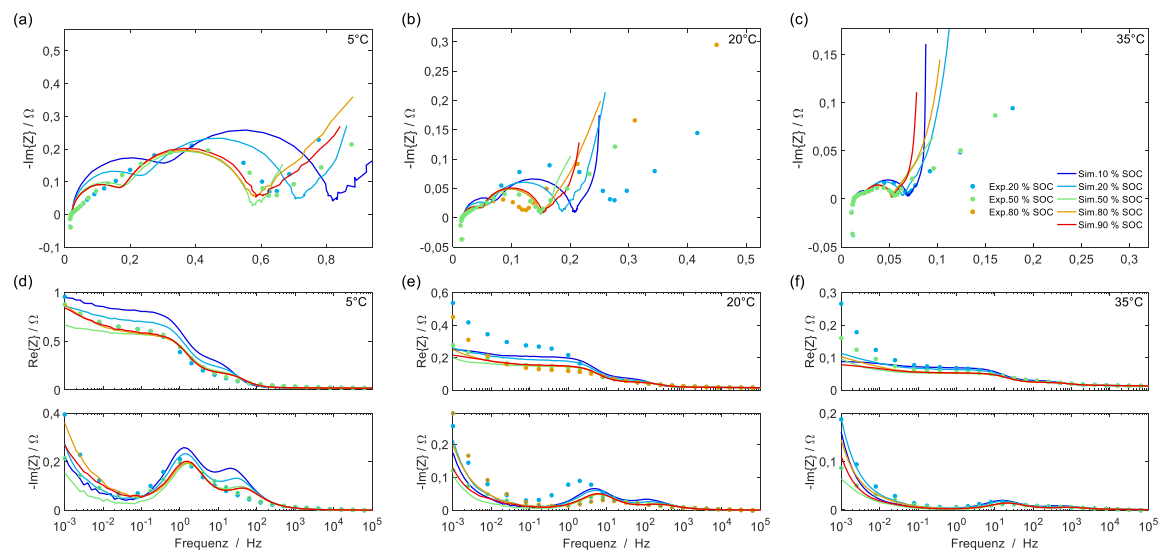


Abbildung 3.12.: Simulierte und experimentelle elektrochemische Impedanzspektren für verschiedenen SOC bei (a,d) 5 °C, (b,e) 20 °C, (c,f) 35 °C in (a,b,c) Nyquist- und in (d,e,f) Bode-Darstellung. (Lizenz CC BY 4.0)

### 3.6.3. Simulation der internen Zustände

Neben den globalen Größen können im verwendeten P3D-Modell auch interne Zustände betrachtet werden. Im Folgenden werden diese exemplarisch nach den Skalen sortiert

während einem Zyklus dargestellt. Hierfür wurden, ausgehend von einer vollständig geladenen Zelle, ein 5 C konstanter Strom (*constant current* – CC)-Entladevorgang, gefolgt von 1 h Ruhe und einem 5 C CCCV-Ladevorgang (C/20 CV-Cutoff) bei 20 °C Umgebungstemperatur simuliert.

Die Temperaturprofile der Makroskala mit Zelle und Aluminiumplatte sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Der Temperaturanstieg zum Ende des Ladevorgang liegt bei 1 K. Aufgrund der unterschiedlichen Dicken der Aluminiumplatten entsteht auch ein Temperaturunterschied von 0,26 K zwischen der linken (5 mm) und der rechten (8 mm) Grenzfläche zwischen Zelle und Aluminiumplatte. Der Temperaturunterschied in den einzelnen Aluminiumplatten liegt bei 0,01 K. Dieses quasi-isotherme Verhalten kann auf die relativ hohe thermische Leitfähigkeit von Aluminium zurückgeführt werden. Es wird also die Annahme aus Abschnitt 3.5.2 bestätigt, in der die Dicken der Aluminiumplatten unter der Annahme des quasi-isothermen Verhaltens korrigiert wurden. Über die gesamte Zelle betrachtet beträgt der Temperaturunterschied am Ende des Ladevorgangs 0,27 K. Im Vergleich zu anderen Messungen und Simulationen mit ähnlichen Laderaten ist dieser Unterschied gering. Erhard *et al.*<sup>139</sup> messen beispielsweise 5 K zwischen der Mitte und der Oberfläche einer zylindrischen LFP/Graphit-Zelle. Der Hauptgrund für die hier geringen Temperaturunterschiede ist in den Aluminiumplatten zu finden. Diese weisen im Vergleich zur Zelle, welche sonst meist betrachtet wird, eine sehr hohe Wärmekapazität auf. Dadurch wird im Vergleich zur Zellgröße verhältnismäßig viel Energie zur Erwärmung benötigt. Während der Ruhephase gleicht sich die Temperatur an die Umgebungstemperatur an. Beim Ladevorgang fällt der Temperaturanstieg mit 0,41 K aus den zuvor (Abschnitt 3.6.1 und Abbildung 3.11) beschriebenen Gründen niedriger aus.

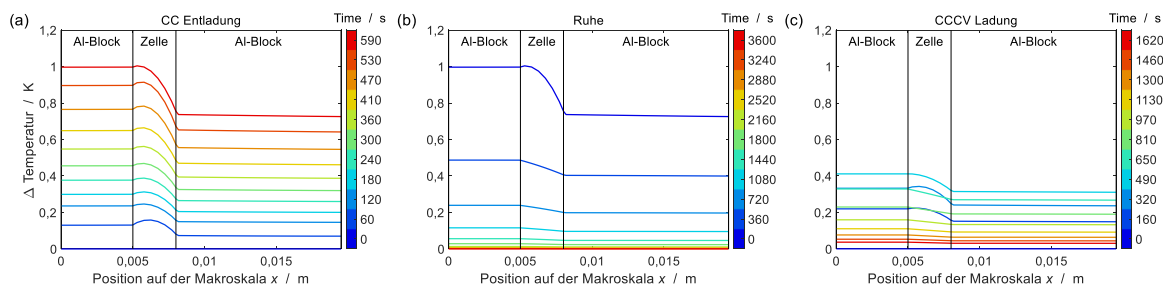


Abbildung 3.13.: Makroskala: Simulierte Temperaturverteilung während einer 5 C CC Entladung (a), 1 h Ruhe (b), CCCV Ladung (c) bei 20 °C Umgebungstemperatur. Die Positionen auf der x-Skala sind auf die realen Dicken der Aluminiumplatten korrigiert. (Lizenz CC BY 4.0)

Das Verhalten der internen Zustände auf der Mesoskala, dem Elektrodenpaar, ist in Abbildung 3.14 dargestellt.

Abbildung 3.14 a-c zeigt die  $\text{Li}^+$ -Konzentration im Elektrolyten. Aus Gründen der Ladungsneutralität entspricht dies auch der  $\text{PF}_6^-$ -Konzentration im Elektrolyten. Während

der CC-Entladung stellt sich schnell ein über die Entladung konstantes Konzentrationsprofil auf. Dieses Profil weist einen Gradienten von der Anode (hohe Konzentration) zur Kathode (niedrige Konzentration) auf. Der Gradient wird durch die Bereitstellung von  $\text{Li}^+$ -Ionen in der Anode und der Interkalation von  $\text{Li}^+$ -Ionen in der Kathode gebildet. In Abbildung 3.14 d-f wird das Potential des Elektrolyten dargestellt. Zur Veranschaulichung des Gradienten (ca. 30 mV) wurde das Potential auf die Mitte des Separators normiert. Das Potential steigt erwartungsgemäß von der positiven zur negativen Elektrode an. Räumlich ist innerhalb beider Elektroden ein kleiner Gradient sichtbar. In den äußeren Schichten der Kathode ist ebenfalls ein Gradient mit Tendenz zu negativeren Werten sichtbar. Für  $\text{Li}^+$ -Ionen verstärkt sich der aus dem Konzentrationsgradienten stammende Diffusionsfluss (Abbildung 3.14) durch den Migrationsfluss von der negativen zur positiven Elektrode. Für  $\text{PF}_6^-$ -Ionen verläuft der Migrationsfluss aufgrund des Potentialgradienten entgegen dem Diffusionsfluss. Diffusionsfluss und Migrationsfluss heben sich hier auf und führen zu einem Netto-Nullfluss für  $\text{PF}_6^-$ -Ionen. Somit ist die Bedingung für die Ladungsneutralität und den Netto- $\text{Li}^+$ -Ionen-Transport erfüllt.

In Abbildung 3.14 g-i ist die Lithiumstöchiometrie in den AMs (LCO und NCA in der Kathode und Graphit in der Anode) dargestellt. An der Kathode nimmt die Lithiumstöchiometrie und somit die Lithium-Interkalation zu. Gleichzeitig nimmt die Lithiumstöchiometrie an der Anode während des Entladevorgangs ab und Lithium deinterkaliert. In der Anode ist mit zunehmender Ladedauer ein immer stärker fallender Gradient hin zum Separator festzustellen, während bei LCO und NCA in der Kathode ein entgegengesetzter Effekt festzustellen ist. Am Ende des CC-Entladevorgangs sind die Stöchiometriegrenzen aus Tabelle 3.4 noch nicht erreicht. Dies deutet darauf hin, dass an dieser Stelle noch weitere Effekte in der Zelle zu Überspannungen führen. Auf die Überspannungen wird in Abschnitt 4.2.1 noch näher eingegangen.

In der auf den CC-Entladevorgang folgenden Ruhephase in Abbildung 3.14 b, e, h ist bei allen drei dargestellten Variablen das gleiche Verhalten festzustellen. Sowohl die Ionenkonzentration als auch das Potential des Elektrolyten gleichen sich während der Ruhephase aus. Die Stöchiometrie in der Anode gleicht sich auf den volumetrischen Mittelwert aus. In der Kathode ist während der Ruhephase eine Verschiebung des Lithiums von NCA hin zum LCO zu erkennen, was mit den unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten während des Entladevorgangs und den Gleichgewichtskurven zusammenhängt. Hierauf wird im Folgenden und in Abschnitt 4.2.1 näher eingegangen.

Als letzter Zeitabschnitt ist in den Abbildungen 3.14 c, f, i der Verlauf während der CCCV-Ladung zu sehen. Es zeigt sich zuerst ein ähnliches Bild wie in den Abbildungen 3.14 a, d, g, allerdings mit umgekehrten Gradienten. In Abbildung 3.14 c zeigen sich die hohen Werte für  $\text{Li}^+$ -Ionen Konzentration in der positiven Elektrode und die niedrigen Werte in der negativen Elektrode. In der CV-Phase bewegen sich die  $\text{Li}^+$ -Ionen-Konzentrationen in beiden Elektroden und dem Separator immer weiter Richtung Gleichgewicht. In Abbildung 3.14 f ist ein analoges Verhalten zu erkennen. In Abbildung 3.14 i ist zu

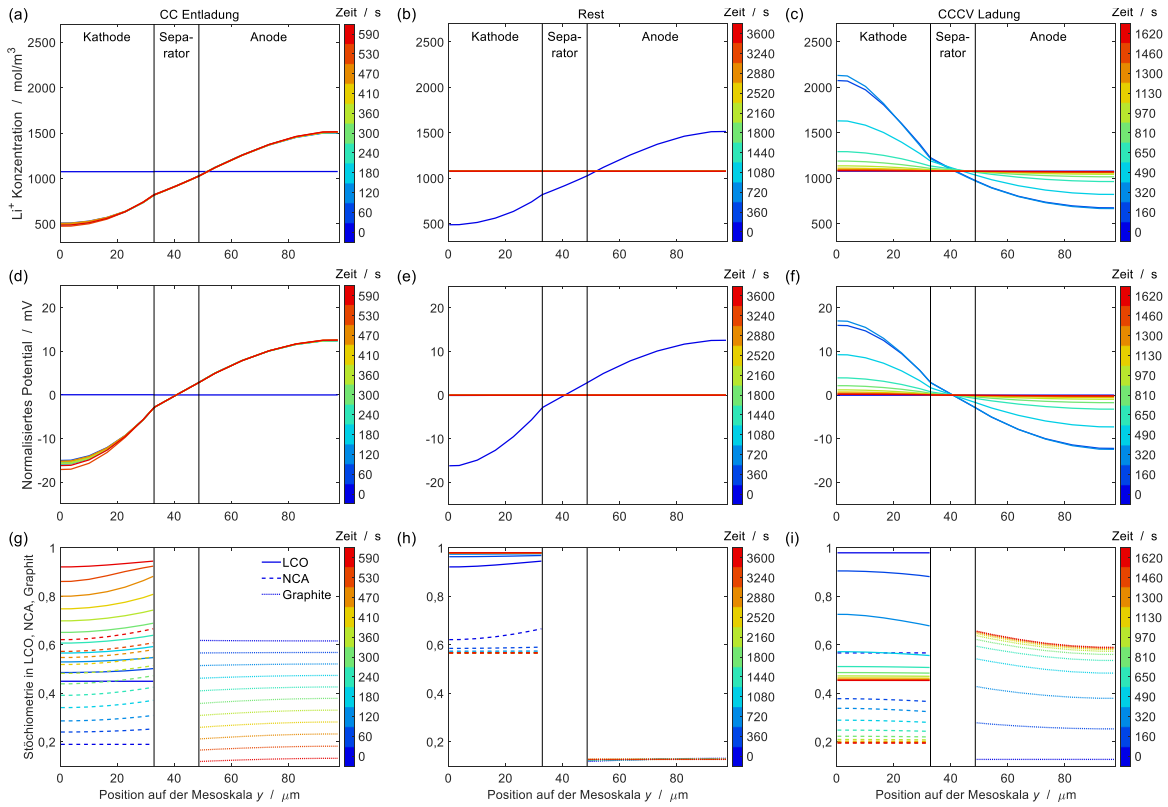


Abbildung 3.14.: Mesoskala: Simulierte Verteilungen (a,b,c) der Lithiumionenkonzentration im Elektrolyt, (d,e,f) des ionisches Potentials des Elektrolyts (normalisiert auf die Mitte des Separators) und (g,h,i) Stöchiometrie im AM während einer 5 C CC Entladung, 1 h Ruhe, CCCV Ladung bei 20 °C Umgebungstemperatur. (Lizenz CC BY 4.0)

sehen, dass sich die AMs in der Kathode anders verhalten als das Graphit in der Anode. Während LCO und NCA ihre Gradienten in der CV-Phase weitestgehend abbauen und vollständig deinterkaliert werden, bleibt beim Graphit bis zum Ende der CV-Phase ein Gradient mit steigender Stöchiometrie in Richtung des Separators erhalten. Dies ist ein deutliches Anzeichen, dass die Zelle auch bei einer Ladung bis C-Raten von C/20 noch nicht im Gleichgewicht ist.

Als letzte interne Zustandsgröße wird in Abbildung 3.15 die Verteilung des interkalierten Lithiums in den einzelnen AM-Partikeln dargestellt. Zur Darstellung wurden die Partikel an der Elektrode/Separator Grenzfläche (Kathode:  $y = 32,9 \mu\text{m}$ , Anode:  $y = 48,6 \mu\text{m}$ ) gewählt. Im Verlauf der CC-Entladung ist im Inneren des LCO (Abbildung 3.15 a) ein sehr gleichmäßiges Ladeverhalten mit nur leichten Gradienten, insbesondere gegen Ende der Entladung, in Richtung der Partikeloberfläche ( $z = 0 \mu\text{m}$ ) zu erkennen. Im Inneren des NCA (Abbildung 3.15 d) ist ein ähnliches Verhalten zu erkennen, jedoch sind die Gradienten zu Beginn der Entladung höher als gegen Ende der Entladung. Im Graphit hingegen ist eine deutlich größere Gradientenbildung zu erkennen und die Stöchiometrie des Lithiums bleibt in der Partikelmitte ( $z = 10,75 \mu\text{m}$ ) fast unverändert während der

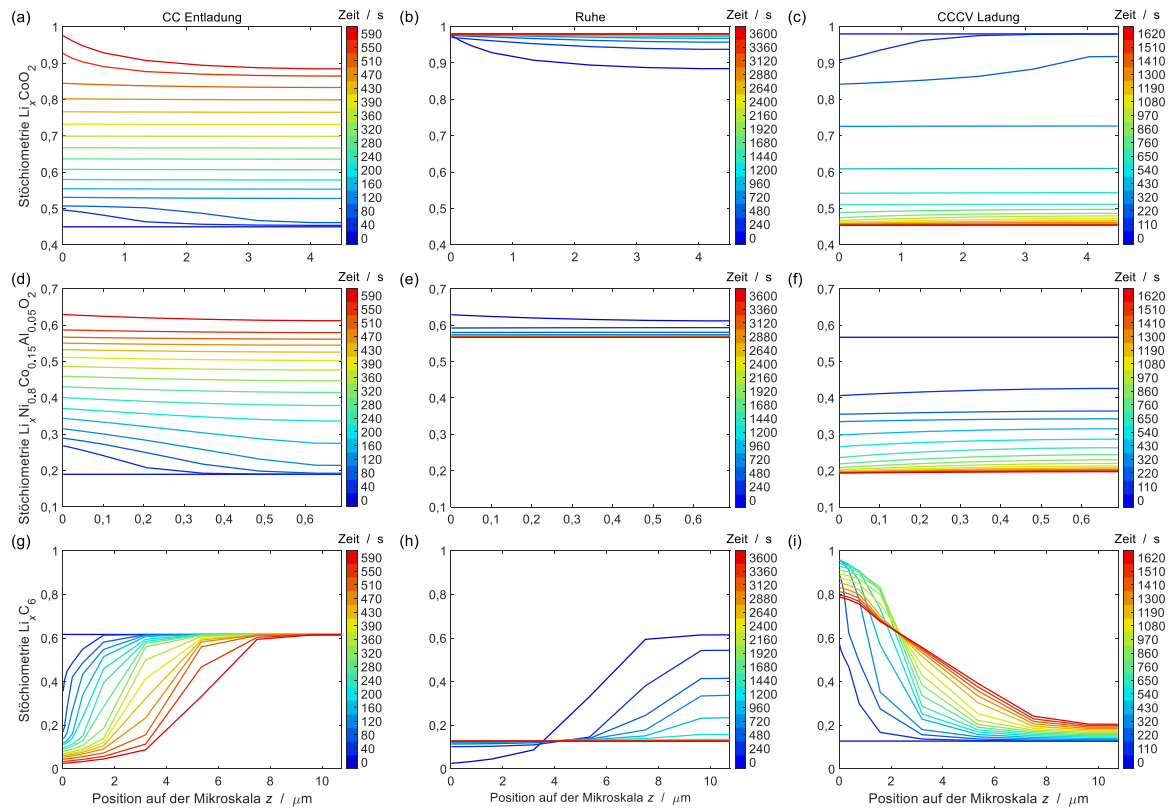


Abbildung 3.15.: Mikroskala: Simulierte Verteilung des interkalierten Lithiums im AM-Partikel (a,b,c) LCO, (d,e,f) NCA und (g,h,i) Graphit während einer 5 C CC Entladung, 1 h Ruhe, CCCVLadung bei 20°C Umgebungstemperatur. Dargestellt ist jeweils der Partikel direkt am Separator. (Lizenz CC BY 4.0)

Partikel an der Partikeloberfläche fast vollständig deinterkaliert. Im nächsten Schritt, der Ruhephase, kommen alle drei Aktivmaterialien wieder in das partikuläre und räumliche (über die Elektrode) Gleichgewicht. Hierbei findet auch ein Ausgleich zwischen den AMs in der positiven Elektrode statt. LCO interkaliert in diesem Zuge von der niedrigeren Stöchiometrie, dem niedrigeren Potential, hin zu einer Stöchiometrie von 0,98, während sich die Stöchiometrie im NCA entgegengesetzt verhält. Im Graphit (Abbildung 3.15 h) stellt sich der über die Elektrode und das Partikel gesehene räumliche Mittelwert ein. Die Darstellung stellt den Verlauf entlang des Querschnittes durch einen kugelförmigen Partikel dar, wodurch die partikeloberflächennahen Regionen proportional mehr Lithium beinhalten als die in der Mitte des Partikels.

Das Verhalten während der CCCV-Ladung ist schließlich in den Abbildungen 3.15 c, f, i dargestellt. Die Erkenntnisse aus der Mesoskala bestätigen sich hierdurch. Alle drei AMs zeigen ein ähnliches Verhalten wie während der Entladung. Bei LCO und NCA ist der Ausgleich während der CC-Phase schon sehr deutlich zu erkennen und die zwei AMs sind am Ende der CC-Phase annähernd im Gleichgewicht. Bei Graphit ist ebenfalls ein Ausgleich zu erkennen und die maximale Stöchiometrie an der Partikeloberfläche

nimmt ab. Am Ende der CV-Phase ist beim Graphit weiterhin ein Gradient entlang des Partikelradius zu erkennen. Die Ursache hierfür sind die begrenzte Festkörperdiffusion und der größere Partikelradius.

#### 3.6.4. Verhalten der Mischkathode

Zur Darstellung von Mischelektroden gibt es zwei grundsätzliche Herangehensweisen. (1) Man kann die Mischelektrode als ein AM modellieren, welches die Eigenschaften des Gemisches hat.<sup>77</sup> (2) In dem hier verwendeten Modell wird die Mischelektrode mit mehreren AMs in einer Elektrode als eine Elektrode mit 2 oder mehr unterschiedlichen AMs modelliert, parametriert und simuliert. Die Verwendung der verschiedenen AMs im Modell ermöglicht weitere Untersuchungen zum Verhalten der AMs untereinander.

Abbildung 3.16 zeigt die relative Stöchiometrie der drei AMs, skaliert auf ihre Stöchiometriebereiche (vgl. Tabelle 3.4), über dem Ladedurchsatz während des zuvor verwendeten Zyklus (5 C CC-Entladung, 1 h Ruhe, 5 C CCCV-Ladung) bei den drei Temperaturen 5 °C, 20 °C und 35 °C. Begonnen wird mit einer vollständig geladenen Zelle, in der das Graphit vollständig lithiiert ist und LCO und NCA vollständig delithiiert sind. Das Graphit zeigt hier das triviale Verhalten einer „reinen“ Elektrode und verhält sich linear zum Ladedurchsatz. Hier verläuft die De-/Lithiierung proportional zum Ladedurchsatz. Bei der Kathode ist ein komplexerer Verlauf zu erkennen. Dies ist auf die unterschiedlichen Lithiierungs- und De-Lithiierungsgeschwindigkeiten der beiden vorkommenden AMs zurückzuführen. Das Halbzellpotential ist die Hauptursache für unterschiedliches Lade- und Entladeverhalten der einzelnen AMs. Die dadurch entstehenden unterschiedlichen Ladegeschwindigkeiten der AMs der Mischelektrode ist mit zunehmender Temperatur immer ausgeprägter. Bei 20 °C und 35 °C lädt in der ersten Hälfte des Ladevorgangs NCA etwas schneller als LCO.

Dieser Effekt dreht sich bei ca. 175 mAh Ladedurchsatz um. Von da an lädt LCO deutlich schneller als NCA. Ab ca. 260 mAh gleichen sich die Ladezustände von LCO und NCA wieder mehr an, was bedeutet, dass NCA wieder schneller geladen wird. In der folgenden Ruhephase werden die Potentiale in der Mischelektrode wieder ausgeglichen. Es kommt zu einem intra- und interpartikulären Ausgleich bei den einzelnen AMs. Außerdem findet ein interpartikulärer Ausgleich zwischen den AMs statt, bis beide AMs das gleiche Potential aufweisen. Hierbei nimmt LCO weiter Lithium von NCA auf und erreicht die nahezu vollständige Ladung mit 97,7 % relativer Stöchiometrie. Vergleicht man das Verhalten mit den Gleichgewichtskennlinien der AMs (siehe Abbildung 3.7), ist zu erkennen, dass ein AM umso schneller lädt, je flacher die Gleichgewichtskurve dessen im Vergleich zum anderen AM ist. Im Bereich zwischen 175 mAh und 260 mAh Ladedurchsatz hat LCO ein ausgeprägtes Enthalpie-Plateau, anschließend fällt die Enthalpie steil ab. NCA weist dagegen ein annähernd gleichbleibendes Gefälle auf.

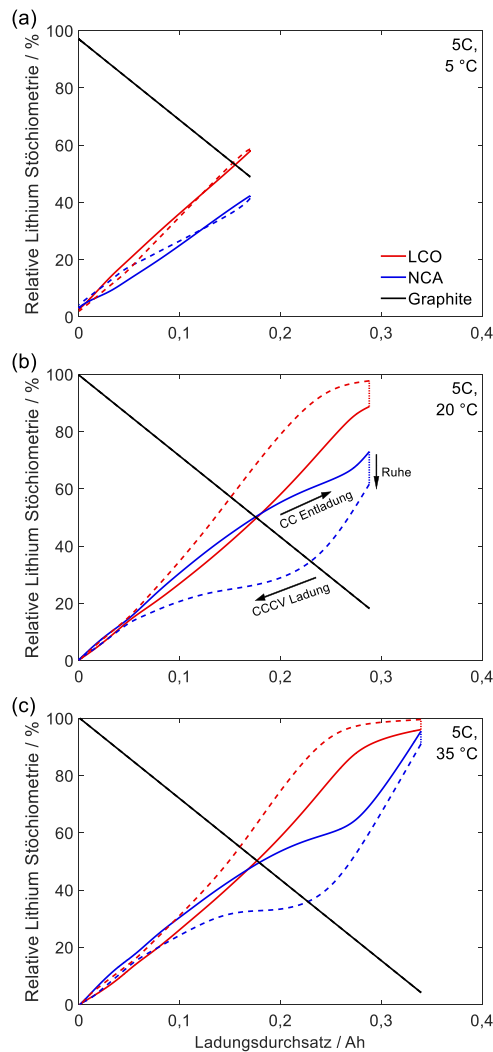


Abbildung 3.16.: Simulierte relative Stöchiometrie des interkalierten Lithium in den drei AMs (LCO und NCA in der positiven Elektrode und Graphit in der negativen Elektrode) während einer 5 C CC Entladung, 1 h Ruhe, CCCVLadung bei 20 °C Umgebungstemperatur. (Lizenz CC BY 4.0)

Während der anschließenden CCCV-Ladung ist ein umgekehrtes Verhalten festzustellen. Anfangs wird NCA schneller geladen und im weiteren Verlauf LCO. In der abschließenden CV-Phase wird die jeweilige Ladegeschwindigkeit durch den interpartikulären Ausgleich zwischen den einzelnen Partikeln und zwischen den AMs beeinflusst. In Abbildung 3.16 a bei 5 °C sind die Effekte nicht so ausgeprägt. Hauptursache hierfür ist, dass mit der 5 C CC-Entladung nur ein geringer Teil der Kapazität ausgenutzt werden kann, da bereits bei 51 % die Entladeschlussspannung erreicht wird. Bei 20 °C ist die nutzbare Kapazität schon deutlich höher (82 %) und bei 35 °C kann nahezu die komplette Kapazität (96 %) ausgenutzt werden.

## 3.7. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Modellierung der kommerziellen SLPB 283452H Pouchzelle mit einer Nennkapazität von 350 mAh von KOKAM vorgestellt. Das vorhandene Modell von Kupper *et al.* wurde hierfür wie folgt erweitert. Zum einen wurde die Möglichkeit geschaffen, eine Mischelektrode als eine Elektrode mit mehreren verschiedenen AMs die einzeln parametrisiert werden zu simulieren. Zum anderen wurde das thermische Modell ergänzt um an die Zelle angrenzende thermisch passive Bauteile – z. B. Aluminiumplatten – in der Simulation berücksichtigen zu können. Anschließend wurde das Modell vollständig parametrisiert. Darauf folgte die Validierung des Modells anhand der vorhandenen Experimente und ein Einblick in die internen Zustände der LIB gegeben. Hierbei konnten schon die Vorteile einer getrennten Betrachtung der verschiedenen AMs in einer Mischelektrode, im Gegensatz zur Verwendung der Parameter für das AM-Gemisch, gezeigt werden, indem die internen Zustände jeweils getrennt betrachtet werden konnten. Nachdem das Modell nun vorgestellt wurde, wird im nächsten Kapitel auf die in der LIB vorhandenen Überspannungen und deren Aufteilung nach den Ursachen eingegangen.



## 4. Modellbasierte Betrachtung der Überspannungen und Sensitivitätsanalyse

In diesem Kapitel werden Methoden und Ergebnisse der Analyse der Zellüberspannung und deren Aufteilung während der Belastung der Zelle und bei der EIS-Analyse (partielle elektrochemische Impedanzspektroskopie (pEIS)) vorgestellt. Zum Schluss dieses Abschnitts werden die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse hinsichtlich der Modellparameter gezeigt. Die hier erlangten Ergebnisse mündeten in der Veröffentlichung von Quarti und Bessler:

M. Quarti und W. G. Bessler, „Model-Based Overpotential Deconvolution, Partial Impedance Spectroscopy, and Sensitivity Analysis of a Lithium-Ion Cell with Blend Cathode,“ *Energy Technology*, Jg. 9, Nr. 6, S. 2001-122, 2021, ISSN: 21944288. DOI: 10.1002/ente.202001122<sup>24</sup>

Energie, Leistung, Lebensdauer, Sicherheit und Kosten, als die wichtigsten Eigenschaften von LIB bzw. elektrischer Energiespeicher, werden häufig in einem spinnennetzartigen Diagramm (Abbildung 4.1) dargestellt<sup>25,140-142</sup>. Dabei führt eine Verbesserung einer Eigenschaft meist zu einer Verschlechterung einer oder mehrerer anderer Eigenschaften. Die Eigenschaften stehen in engem Zusammenhang mit der Elektrochemie, den Materialien und der Konstruktion der Batteriezellen. Daraus resultiert ein klassisches Optimierungsproblem, bei dem eine Reihe von einstellbaren Konstruktionsparametern (z. B. Elektrodendicke oder Partikelgröße) so gewählt werden sollten, dass ein optimales makroskopisches Verhalten erreicht wird (z. B. Innenwiderstand, der die Leistung beeinflusst, oder Zellkapazität, die den Energiegehalt beeinflusst). In diesem Kapitel wird mit dem bereits vorgestellten Modell, durch die Aufteilung der Überspannung und deren Auswertung, gezeigt, welche Möglichkeiten man mit der vorgestellten Modellierung hat. Ziel ist, die Zelle hinsichtlich Ihrer Stärken und Schwächen zu untersuchen, um Aussagen über Verbesserungspotential hin zu einer potentiellen Anwendung treffen zu können. Mit der Sensitivitätsanalyse soll festgestellt werden, von welchen Modellparametern die Ergebnisse besonders abhängig sind, um dies bei weiteren Verbesserungen oder bei der Parametrierung weiterer LIBn berücksichtigen zu können. Hierbei wird untersucht,

welche Parameter sehr genau sein müssen und bei welchen Abweichungen weniger ins Gewicht fallen.

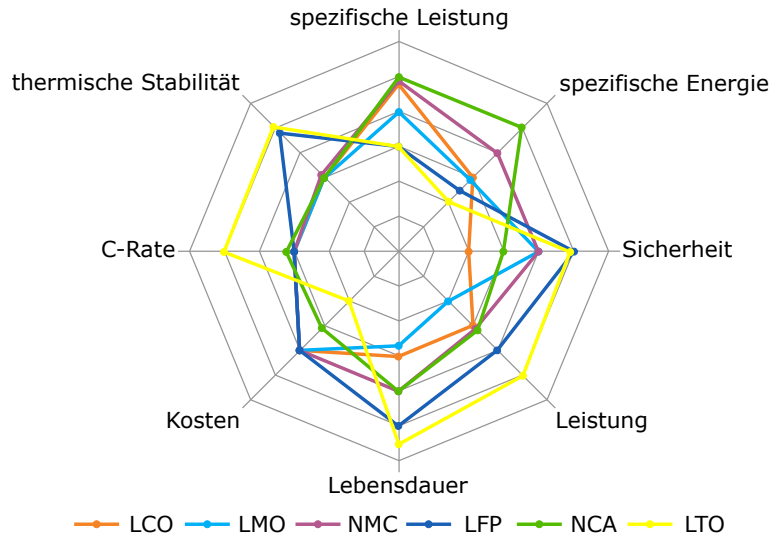


Abbildung 4.1.: Netzdiagramm verschiedener LIBn mit verschiedenen AMs.<sup>142</sup> (Lizenz CC BY 4.0)

## 4.1. Ermittlung der Überspannungen

Wie in Gleichung 2.9 dargestellt, ist die Überspannung definiert als die Differenz aus der Betriebsspannung  $U$  und der Gleichgewichtsspannung  $U_{eq}$ <sup>19,20</sup>

$$\eta = U - U_{eq}. \quad 2.9$$

Für die Entladung der Batterie ist (nach dieser Definition) die Überspannung negativ (da  $U < U_{eq}$ ) und bei der Ladung positiv (da  $U > U_{eq}$ ). Die Überspannung weist ein nichtlineares Verhalten hinsichtlich Ladezustand SOC, Temperatur  $T$  und Strom  $I$  auf. Ebenso steht die Überspannung in direktem Zusammenhang mit dem Innenwiderstand  $R_i$  der Zelle, welcher sich nach dem ohmschen Gesetz durch

$$R_i = -\frac{dU}{dI} = -\frac{d\eta}{dI} \quad 4.1$$

ermitteln lässt. Überspannungen verursachen irreversible Wärmeverluste

$$\dot{Q} = -\eta \cdot I \quad 4.2$$

und stellen somit ein Maß für den elektrischen Wirkungsgrad einer Zelle dar. Unter Berücksichtigung, dass im Modell der Strom  $I$  für die Entladung der Zelle positiv ist, ergeben sich für  $R_i$  und  $\dot{Q}$  sowohl für die Ladung als auch für die Entladung positive Werte.

Die Überspannungen führen auch zu dem „capacity-rate-effect“. Dieser beschreibt die Abnahme der verfügbaren Kapazität bei zunehmendem Strom. Da hohe Temperaturen und hohe (Lade-)Überspannungen oft unerwünschte Nebenreaktionen, wie zum Beispiel eine erhöhte Festkörper-Elektrolyt-Grenzfläche (*Solid Electrolyte Interphase* – SEI)-Bildung<sup>22,23</sup>, beschleunigen, tragen die Überspannungen auch indirekt zur Zellalterung bei. Überspannungen beeinflussen folglich viele makroskopische Zelleigenschaften wie Energie, Leistung und Lebensdauer. Im Folgenden wird die Gesamtüberspannungen  $\eta$  in ihre Bestandteile  $\eta_i$  zerlegt. Dabei sind die Überspannungen das Resultat von geschwindigkeitslimitierten Transportprozessen und Reaktionen in der Zelle und deren Komponenten. Die einzelnen Überspannungen werden anhand der Skalen des P3D-Modells näher erklärt. Dabei werden die Überspannungen auf der Makroskala in (1) die ohmsche Überspannung aufgrund des Elektronentransports im Stromsammlersystem  $\eta_{cc}$ , auf der Mesoskala in (2) die ohmsche Überspannung aufgrund des Ionentransports im Elektrolyten  $\eta_{ohm,elyt}$  (3) und die Konzentrationsüberspannung durch die unterschiedliche Lithiumionenkonzentration im Elektrolyten  $\eta_{conc,elyt}$  und auf der Mikroskala in (4) die Aktivierungsüberspannungen der Ladungstransferreaktionen  $\eta_{act,i}$  (ein Beitrag für jedes einzelne AM) und (5) die Konzentrationsüberspannungen aufgrund Festkörperdiffusion des Lithiums im AM  $\eta_{conc,i}$  (ein Beitrag für jedes einzelne AM) aufgeteilt.

**Anmerkung zur Nomenklatur:** Im Folgenden wird die Schreibweise  $\langle \dots \rangle_{ca/se/ca}$  für Mittelwerte entlang der Mesoskala  $y$  verwendet. Der Index bezeichnet hierbei den Bereich entlang der Skala, über den gemittelt wird (ca=Kathode, se=Separator, an=Anode).

## 4.1.1. Überspannungen auf der Makroskala

### 4.1.1.1. Ohmsche Überspannung des Stromsammlersystems

Das Stromsammlersystem ist in dem verwendeten Modell als einfacher temperaturabhängiger ohmscher Widerstand abgebildet. Die somit entstehende Überspannung folgt direkt dem ohmschen Gesetz

$$\eta_{cc} = -I \cdot R_{cc}(T) \quad , \quad 4.3$$

mit dem Strom  $I = i \cdot A_e$  als Gesamtstrom der Zelle und  $R_{cc}$  mit einer linearen Abhängigkeit von der Temperatur. Aufgrund der Konvention aus Gleichung 2.9 ergibt sich das Minuszeichen vor dem Strom.

## 4.1.2. Überspannungen auf der Mesoskala

### 4.1.2.1. Ohmsche Überspannung des Elektrolyten

Während der Lade- und Entladevorgänge der Zelle bilden sich durch den Ionentransport im Elektrolyten Gradienten im Ionenpotential entlang der Mesoskala  $y$ . Beeinflusst werden diese Gradienten durch die Transporteigenschaften des Elektrolyten und den Porenraum. In Abbildung 4.2 ist dies anhand mehrerer Beispiele dargestellt. Abbildung 4.2 a zeigt die Situation in der simulierten Zelle am Ende einer 5 C CC-Entladung. Es wird das Ionenpotential als Funktion der Position auf der Mesoskala  $y$  dargestellt. Das Potential nimmt entlang der Mesoskala monoton zu. Der Potential-Mittelwert der Zelle (in schwarz dargestellt) hängt hierbei vom Ladezustand der Zelle ab.

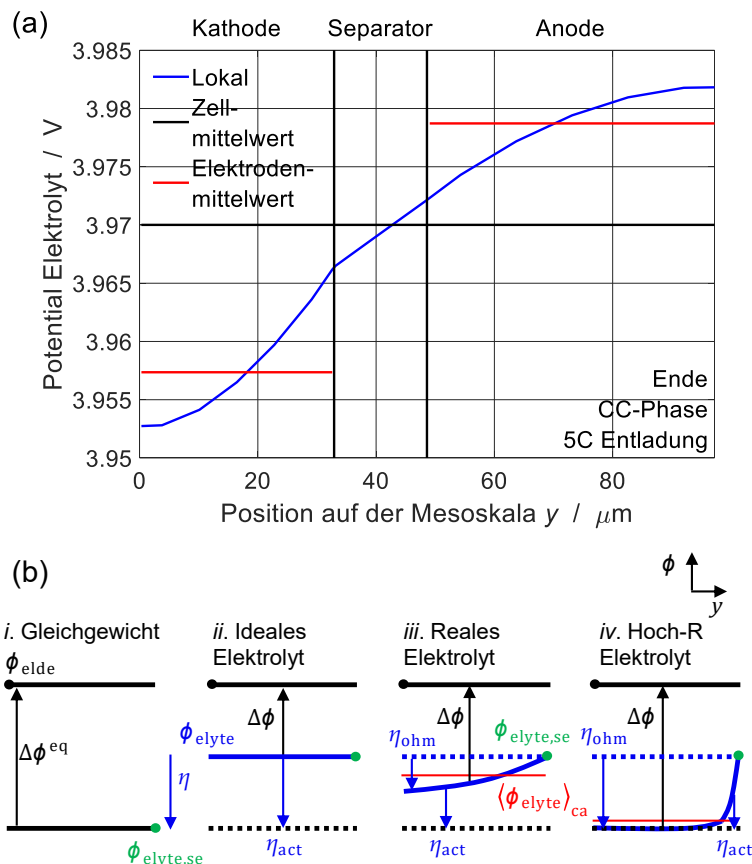


Abbildung 4.2.: Ohmsche Überspannung des Elektrolyten entlang der Mesoskala  $y$ : (a) Ionisches Potential im Elektrolyten (lokal, Mittelwert der Elektroden und Mittelwert der Zelle). Die Abbildung zeigt den Zustand beim Erreichen der Entladeschlussspannung bei einer 5 C-Entladung bei 20 °C Umgebungstemperatur. (b) Schematische Darstellung des Potentials und der Überspannungen in der Kathode für verschiedene Fälle. Der Ausschnitt zeigt den linken Teil (die Kathode) des Abschnittes (a) dieser Abbildung. (Lizenz CC BY 4.0)

Die lokale Überspannung ist vom lokalen Ionenpotential abhängig, welches wiederum von der Position auf der Mesoskala  $y$  abhängt. In Abbildung 4.2 b ist schematisch dargestellt, wie sich die Überspannung bei verschiedenen Elektrolytleitfähigkeiten verhält. Das erste Schema *i* stellt das Gleichgewicht dar, es fließt weder Strom, noch entsteht eine Überspannung. Schema *ii* zeigt das Verhalten eines idealen Elektrolyten. Die Leitfähigkeit ist unbegrenzt und es entsteht kein Konzentrationsgradient der Lithiumionen. Die Überspannung  $\eta$  entspricht der Aktivierungsüberspannung  $\eta_{\text{act}}$ , welche von der Position auf der  $y$ -Skala unabhängig ist. In Schema *iii* ist ein realer Elektrolyt eingesetzt, der eine begrenzte Leitfähigkeit aufweist. Die gesamte Überspannung  $\eta$  ist konstant und unabhängig von der Position auf der  $y$ -Achse. Sie setzt sich einerseits aus dem ohmschen Anteil  $\eta_{\text{ohm,elyt}}$ , der durch die entstehenden Gradienten in der Lithiumionenkonzentration entsteht, und andererseits der Aktivierungsüberspannung  $\eta_{\text{act}}$  zusammen. Beide variieren entlang der  $y$ -Achse. Schema *iv* zeigt den Fall für einen Elektrolyten mit geringer ionischer Leitfähigkeit oder auch für eine sehr dicke Elektrode. Hier dominiert über weite Teile der  $y$ -Achse der ohmsche Anteil der Überspannung.

Die makroskopische Überspannung ergibt sich in allen Fällen durch eine Mittelwertbildung über die Elektrode. Es gilt

$$\eta_{\text{ca}} = \eta_{\text{act,ca}}(y) + \eta_{\text{ohm,elyt,ca}}(y) = \langle \eta_{\text{act}}(y) \rangle_{\text{ca}} + \langle \eta_{\text{ohm,elyt}}(y) \rangle_{\text{ca}} \quad . \quad 4.4$$

Durch Einsetzen des Elektrolytpotentials kann das makroskopische bzw. durchschnittliche ohmsche Überspannung als Differenz

$$\langle \eta_{\text{ohm,elyt}}(y) \rangle = \langle \phi_{\text{elyt}}(y) \rangle_{\text{ca}} - \phi_{\text{elyt,se}} \quad 4.5$$

mit dem Elektrolytpotential  $\phi_{\text{elyt,se}}$  an der Kathoden-Separator-Grenzfläche (grüner Punkt in Abbildung 4.2 b) berechnet werden.

In der Zelle und für die weitere Verwendung ergibt sich die ohmsche Überspannung des Elektrolyten mit

$$\eta_{\text{ohm,elyt}} = \langle \phi_{\text{elyt}}(y) \rangle_{\text{ca}} - \langle \phi_{\text{elyt}}(y) \rangle_{\text{an}} \quad . \quad 4.6$$

#### 4.1.2.2. Konzentrationsüberspannung aufgrund des Elektrolyttransports

Das Laden und Entladen führt zu Konzentrationsgradienten der Lithiumionen im Elektrolyten. Abbildung 4.3 a zeigt die Lithiumkonzentration als Funktion der Position auf der Mesoskala  $y$  am Ende einer 5 C CC-Entladung. Die unterschiedlichen Ionenkonzentrationen wirken sich auf die lokale Reaktionsthermodynamik aus und führt daher zu

einer lokalen Überspannung, das durch

$$\eta_{\text{conc,elyt,local}}(y) = -\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c_{\text{Li}^+}(y)}{\langle c_{\text{Li}^+}(y) \rangle_{\text{ca,se,an}}} \quad 4.7$$

mit der universellen Gaskonstanten  $R$ , der Temperatur  $T$ , der Faradaykonstanten  $F$  und der molaren Konzentration  $c$  beschrieben werden kann. Da der Lithiumtransport auf das Elektrodenpaar beschränkt ist, stellt der Mittelwert der Ionenkonzentration über die komplette Zelle (Kathode, Separator und Anode)  $\langle c_{\text{Li}^+}(y) \rangle_{\text{ca,se,an}}$  das Gleichgewicht der Zelle dar.

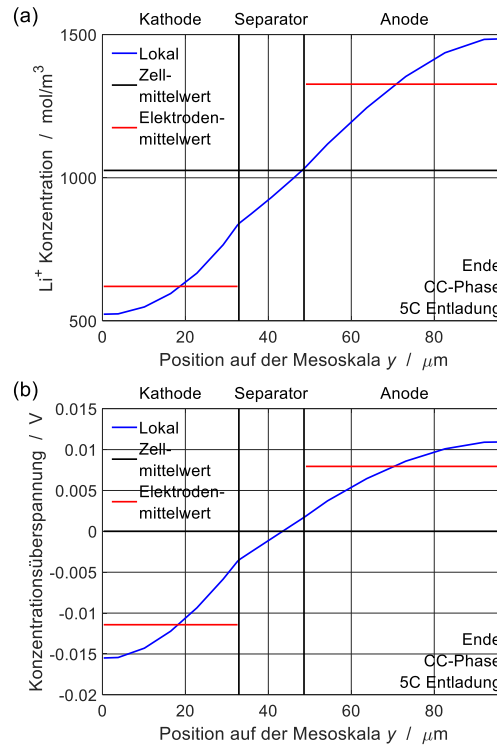


Abbildung 4.3.: Konzentrationsüberspannung der Lithium-Ionen-Konzentration entlang der Mesoskala  $y$ : (a) Lithium-Ionen-Konzentration. (b) Resultierende Konzentrationsüberspannung (lokal, Mittelwert der Elektroden und Mittelwert der Zelle). Die Abbildung zeigt den Zustand beim Erreichen der Entladeschluss(-)spannung bei einer 5 C-Entladung bei 20 °C Umgebungstemperatur. (Lizenz CC BY 4.0)

Dieser Wert entspricht somit dem Gleichgewicht und ist daher die Referenz für die Definition der Überspannung. In Abbildung 4.3 b ist die lokale Konzentrationsüberspannung als Funktion der Position auf der Mesoskala  $y$  dargestellt. In der Anode ist die Überspannung negativ und in der Kathode positiv.

Zur Ermittlung der makroskopischen Auswirkungen der lokalen Überspannungen ist eine Mittelung entlang der Mesoskala  $y$  notwendig. Im ersten Schritt werden die lokalen Überspannungen in den Elektroden gemittelt. Man erhält die in Abbildung 4.3 b rot dargestellten Mittelwerte für die Anode  $\langle \eta_{\text{conc,elyt,local}}(y) \rangle_{\text{an}}$  und Kathode  $\langle \eta_{\text{conc,elyt,local}}(y) \rangle_{\text{ca}}$ .

Die daraus resultierende makroskopische Konzentrationsüberspannung erhält man aus der Kombination der beiden Konzentrationsüberspannungen der Elektrode

$$\eta_{\text{conc,elyt}} = \langle \eta_{\text{conc,elyt,local}}(y) \rangle_{\text{an}} - \langle \eta_{\text{conc,elyt,local}}(y) \rangle_{\text{ca}} \quad . \quad 4.8$$

### 4.1.3. Überspannungen auf der Mikroskala

#### 4.1.3.1. Aktivierungsüberspannung der Ladungstransferreaktionen

Ladungstransferreaktionen an den Partikeloberflächen der AMs führen zu einer Aktivierungsüberspannung

$$\eta_{\text{act,local}}(y) = \Delta\phi(y) - \Delta\phi^{\text{eq}}(y, z = 0) \quad . \quad 4.9$$

Hierbei ist  $\Delta\phi = \phi_{\text{elde}} - \phi_{\text{elyt}}$  die lokale Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt<sup>80</sup>.  $\Delta\phi^{\text{eq}}$  ist das Gleichgewichtspotential der Ladungstransferreaktion. Es ist von der lokalen Ionenkonzentration im Elektrolyten (auf der  $y$ -Achse) und der Lithiumkonzentration an der Partikeloberfläche ( $z = 0$ ) abhängig. Die makroskopische Überspannung der einzelnen AMs errechnet sich als Mittelwert der lokalen Überspannungen

$$\eta_{\text{act,an,AM}_i} = \langle \eta_{\text{act,an,AM}_i}(y) \rangle_{\text{an}} \quad 4.10$$

$$\eta_{\text{act,ca,AM}_i} = - \langle \eta_{\text{act,ca,AM}_i}(y) \rangle_{\text{ca}} \quad 4.11$$

je AM  $i$ .

#### 4.1.3.2. Konzentrationsüberspannung der aktiven Materialien

In den AM-Partikeln führt die endliche Festkörperdiffusion zu Gradienten in der Stöchiometrie entlang des Radius der Partikel (Mikroskala  $z$ ). Dadurch bildet sich eine Konzentrationsüberspannung aus. Diese Überspannung lässt sich durch die Differenz der Gleichgewichtspotentiale an der Partikeloberfläche im belasteten Zustand und im ausgeglichenen Zustand mit

$$\eta_{\text{conc,local}} = \Delta\phi^{\text{eq}}(y, z = 0) - \Delta\phi^{\text{eq}}(X_{\text{Li}}^{\text{eq}}) \quad 4.12$$

ermitteln. Die Gleichgewichtspotentiale werden im entwickelten Modell mit Cantera berechnet. Die makroskopisch relevanten Beiträge der Konzentrationsüberspannung

werden als Mittelwert der jeweiligen Elektrode je AM mit

$$\eta_{\text{conc,an,AM}_i} = \left\langle \eta_{\text{conc,local,AM}_i}(y) \right\rangle_{\text{an}} \quad 4.13$$

$$\eta_{\text{conc,ca,AM}_i} = - \left\langle \eta_{\text{conc,local,AM}_i}(y) \right\rangle_{\text{ca}} \quad 4.14$$

ermittelt.

Die Gleichgewichtsstöchiometrie ist der Punkt, an dem alle Partikel das gleiche Potential erreicht haben und keine Gradienten der Stöchiometrie im Partikel aufweisen. Beim Einsatz mehrerer AMs ist zu berücksichtigen, dass die AMs in elektrischem bzw. ionischem Kontakt stehen. Daher muss auch der Ausgleich zwischen den AMs berücksichtigt werden. Es gilt für  $i$  verschiedene Aktivmaterialien auf der Mesoskala  $y$

$$\Delta\phi_{\text{AM}_1}^{\text{eq}}(X_{\text{Li},\text{AM}_1}^{\text{eq}}(y)) = \Delta\phi_{\text{AM}_2}^{\text{eq}}(X_{\text{Li},\text{AM}_2}^{\text{eq}}(y)) = \dots \quad 4.15$$

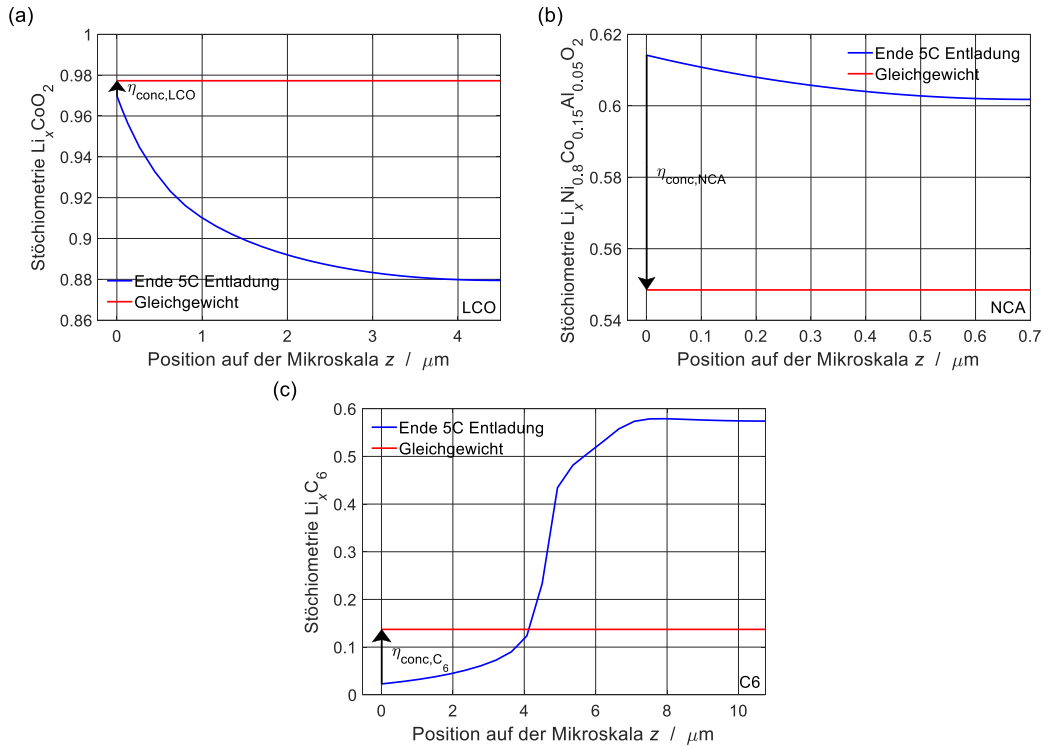


Abbildung 4.4.: Konzentrationsüberspannung durch die Lithiumkonzentration im AM entlang der Mikroskala  $z$ : Stöchiometrie im AM. Die rote Linie zeigt den Zustand beim Erreichen der Entladeschlussspannung bei einer 5 C-Entladung bei  $20^\circ\text{C}$  Umgebungstemperatur. Die blaue Linie den Gleichgewichtszustand nach der anschließenden Equilibrierung der Zelle. Die Pfeile stellen die Stöchiometriedifferenz an der Oberfläche zwischen belastetem und equilibriertem Zustand dar, welche die Ursache für die intra- und interpartikuläre Konzentrationsüberspannung ist. (Lizenz CC BY 4.0)

Für eine Elektrode mit nur einem AM (hier die Anode mit Graphit) entspricht die Gleich-



gewichtsstöchiometrie dem Mittelwert der Stöchiometrie im Partikel. Da die Partikel kugelförmig sind, fallen die äußeren Bereiche der Partikel sehr ins Gewicht. In Abbildung 4.4 c sind das Stöchiometrieprofil entlang der Mikroskala  $z$  und der entsprechende Mittelwert für das Gleichgewicht am Beispiel Graphit am Ende einer 5 C-Entladung dargestellt. Beim Einsatz mehrerer AMs (hier die Kathode bestehend aus LCO und NCA) muss der Wert für die Gleichgewichtsstöchiometrie für die beiden AMs ermittelt werden. Hierbei wird schrittweise Lithium von einem zum anderen AM verschoben, bis AMs das gleiche Potential aufweisen. Die ermittelten Stöchiometrie-Werte  $X_{\text{Li,AM}_1}^{\text{eq}}(y)$  und  $X_{\text{Li,AM}_2}^{\text{eq}}(y)$  weichen in der Regel voneinander ab. Das Konzentrationsgleichgewicht nach Gleichung 4.13 und Gleichung 4.14 beinhaltet bei mehreren AMs somit auch Anteile aus dem Transport zwischen den Teilchen unabhängig von der Geschwindigkeit des Transportes. In Abbildung 4.4 a, b sind das Stöchiometrieprofil entlang der Mikroskala  $z$  und der entsprechende Wert für das Gleichgewicht von LCO und NCA in der Kathode dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Stöchiometrie im LCO zunimmt und im NCA gleichzeitig abnimmt. Die Gesamtmenge des Lithiums in LCO und NCA ist dabei konstant. Aufgrund der unterschiedlichen Volumenanteile der AMs lässt sich der Unterschied in der Veränderung der Lithiumkonzentration in den AMs erklären. Die Differenz der Stöchiometrie an der Partikeloberfläche zwischen dem belasteten und dem ausgeglichenen Zustand ist in Abbildung 4.4 mit schwarzen Pfeilen dargestellt. Diese Differenz ist gleichzeitig die Ursache für die Konzentrationsüberspannung. Die Konzentrationsüberspannungen von LCO und NCA haben zum gezeigten Zeitpunkt unterschiedliche Vorzeichen.

#### 4.1.3.3. Zusammenhang von Konzentrationsüberspannung und Aktivierungsüberspannung in der Mischelektrode

Zur Ermittlung der Auswirkungen der Überspannungen in der Mischelektrode auf das Zellverhalten muss beachtet werden, dass alle AMs einer Mischelektrode dem gleichen lokalen Halbzellpotential ausgesetzt sind. Zudem gilt, dass die Gleichgewichtspotentiale der AMs ebenfalls gleich sind. Auch hier gilt, dass die Überspannung der Differenz aus dem Potential der belasteten Zelle und dem Gleichgewichtspotential entspricht. Daher ergibt sich für die Summe von Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannung für die Mischelektrode (be = *blend electrode*) allgemein

$$\eta_{\text{act+conc,be}} = \eta_{\text{act,be,AM}_1} + \eta_{\text{conc,be,AM}_1} = \dots = \eta_{\text{act,be,AM}_i} + \eta_{\text{conc,be,AM}_i} \quad 4.16$$

und in dem hier vorliegenden speziellen Fall der LCO/NCA-Kathode

$$\eta_{\text{act+conc,ca}} = \eta_{\text{act,ca,LCO}} + \eta_{\text{conccaLCO}} = \eta_{\text{act,ca,NCA}} + \eta_{\text{conccaNCA}} \quad . \quad 4.17$$

Aufgrund dieses Zusammenhanges kann dieser Anteil in der Gesamtdarstellung aller Überspannungen nicht aufgeteilt werden. Im Folgenden wird in den Summengrafiken aller Überspannungen immer die Summe aus Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannung der Kathode dargestellt. In Abbildung 4.5 wird exemplarisch an einem 5C CCCV-Entlade-/ Ladezyklus das Verhalten der vier Überspannungsanteile in der Mischelektrode dargestellt. In der oberen Grafik sind die Aktivierungs- und die Konzentrationsüberspannung von LCO dargestellt, in der unteren die von NCA. Die gestrichelten Linien entsprechen der Aktivierungsüberspannung, die durchgezogenen Linien der Summe beider Überspannungen, welche für beide AM gleich ist. Die farblich gekennzeichneten Zwischenräume zeigen die Konzentrationsüberspannung (rot = positive und blau negativ).

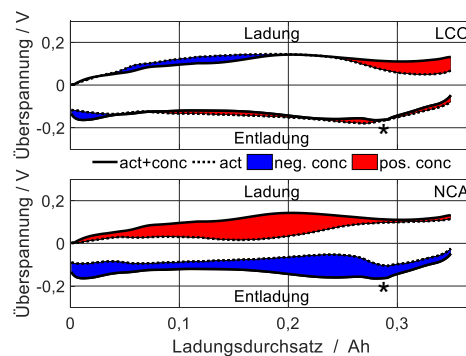


Abbildung 4.5.: Mischelektrode: Verlauf der Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannung Anteile der zwei AM in der Kathode während einem CCCV-Zyklus mit 5 C bei 20 °C Umgebungstemperatur. Der Stern zeigt den Zeitpunkt der Darstellungen aus der Abbildung 4.4. (Lizenz CC BY 4.0)

Der Stern markiert das Ende der CC-Phase, wie es in den bisherigen Abbildungen verwendet wurde. Die Überspannungen im NCA ist bei der Entladung negativ und bei der Ladung positiv. Im LCO hingegen kommt es bei der Konzentrationsüberspannung zu Vorzeichenwechseln während der Ladung- und Entladung. Dies verdeutlicht den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Effekt des Ausgleichs zwischen den AMs in der Kathode und zeigt, dass dieser Effekt auch während der Belastung vorkommt.

#### 4.1.4. Zusammensetzung der Zellüberspannung

Die Gesamtüberspannung der Zelle setzt sich aus der Summe der einzelnen Überspannungsanteile, die in den Abschnitten 4.1.1.1 bis 4.1.3.3 beschrieben wurden, zusammen und es ergibt sich für die Gesamtüberspannung

$$\eta = \eta_{cc} + \eta_{conc,elyt} + \eta_{ohm,elyt} + \eta_{act,an} + \eta_{conc,an} + \eta_{act+conc,ca} \quad . \quad 4.18$$

Mithilfe einer Quasi-Gleichgewichtskennlinie (Mittelwert der Ent- und Ladekennlinie bei  $C/100$ ) kann die in Gleichung 4.18 ermittelte Überspannung mit der globalen Überspannung verglichen werden

$$\eta_{\text{global}}(Q) = U(Q) - U^{C/100}(Q) \quad , \quad 4.19$$

mit dem Ladungsdurchsatz  $Q$ , der Zellspannung  $U$  während der Entladung und der  $U^{C/100}$  während einer Entladung mit der sehr geringen C-Rate  $C/100$ . Bei einer Entladung nach einem 5 C CCCV-Protokoll zeigt die Simulation nur geringe Abweichungen von maximal 1,6 % zwischen der berechneten Überspannung aus der 5 C Simulation und der Differenz mit der Quasi-Gleichgewichtskennlinie. Bei der Verwendung eines 1-Partikel-Modells, bei dem jedes AM durch 1 Partikel repräsentiert wird, verschwindet die Abweichung. 1 Partikel je AM bedeutet in dem verwendeten Modell, dass auf der Mesoskala keine Diskretisierung verwendet wird. Also Anode und Separator jeweils durch 1 Element und Kathode durch je ein Element für LCO und NCA modelliert wird. Das Verhalten des 1-Partikel-Modells führt zu dem Schluss, dass die Mittelwertbildung über die Mesoskala  $y$  die Abweichungen verursacht. Hierbei werden die Mittelwerte der Überspannungen gebildet. Diese weisen jedoch ein nichtlineares Verhalten von den lokalen Zuständen auf. Im folgenden Abschnitt werden die Überspannungen analysiert. Hierfür wurden die Werte der gemittelten Überspannungen proportional um die Abweichung korrigiert. Die ohmsche Überspannung des Stromsammlersystems bleibt unverändert. Der Korrekturfaktor errechnet sich durch

$$f_{\eta}(Q) = \frac{U^{\text{chg}}(Q) - U^{\text{dis}}(Q) - (\eta_{\text{cc}}^{\text{chg}}(Q) - \eta_{\text{cc}}^{\text{dis}}(Q))}{\sum_k (\eta_k^{\text{chg}}(Q) - \eta_k^{\text{dis}}(Q))} \quad , \quad 4.20$$

wobei  $k = \{\text{conc,elyt, ohm,elyt, conc,an, actan, act+conc,ca}\}$  ist.

## 4.2. Charakterisierungsmethoden der Überspannungen und Sensitivitätsanalyse

Es gibt eine Vielzahl an Methoden zur Charakterisierung von LIBn. In diesem Abschnitt werden die drei hier verwendeten Methoden (Analyse der Überspannungen, pEIS und Sensitivitätsanalyse der Modellparameter) vorgestellt.

### 4.2.1. Überspannungen während des Lade- und Entladevorgangs

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für die in Abschnitt 4.1 gezeigten Überspannungen von CCCV-Zyklussimulationen gezeigt. Als Ausgangszustand der Simulation

wird immer eine leere Zelle (SOC=0 %) verwendet. Begonnen werden die Simulationen mit einer CCCV-Ladung (Ladeschlussspannung 4,2 V (CC), Ladeschlussstrom C/50 (CV)), gefolgt von 30 min Ruhe und einer CCCV-Entladung (Entladeschlussspannung bis 3,0 V, Ladeschlussstrom C/50 (CV)). Die Entlade-/Ladeströme der CC-Phase und die Temperaturen werden jeweils variiert.

Die Überspannungen wurden mithilfe der Formeln aus Abschnitt 4.1 berechnet. Der Konzentrationsausgleich der AMs in der Kathode zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration wurde durch einen einfachen iterativen Algorithmus berechnet.

### 4.2.2. Partielle Elektrochemische Impedanzspektroskopie (pEIS)

Neben der Betrachtung der einzelnen Überspannungen im Zeitbereich wird im Folgenden der Frequenzbereich betrachtet. Die so gewonnenen Ergebnisse stellen partielle Teile der EIS dar und werden auch partielle elektrochemische Impedanzspektroskopie (pEIS) genannt.

Die Simulation für die pEIS entspricht der im Abschnitt 3.4.4 vorgestellten Methode des Spannungssprunges. Die verwendete Schrittlänge beträgt  $\tau = 10^{-7}$ s, die Sprunghöhe  $\Delta U = -0,005$  V und die simulierte Zeit beträgt  $1 \cdot 10^6$  s. Die pEIS-Anteile wurden analog der Gleichung 3.64 durch

$$Z_k^*(\omega) = \frac{\mathcal{F}\{\eta_k(t)\}}{\mathcal{F}\{I(t)\}} \quad 4.21$$

mit  $k = \{\text{conc,elyt, ohm,elyt, actan, conc,an, act,LCO, act,NCA, conc,LCO, conc,NCA}\}$  ermittelt. Die resultierenden  $Z_k^*$  wird auch *partielle Impedanz* und deren Spektrum *partielles Impedanzspektrum* genannt. Analog den Überspannungsanteilen, wird auch die Gesamtimpedanz der Zelle als Summe der partiellen Impedanzen mit

$$Z_k^*(\omega) = Z_{cc}^*(\omega) + Z_{\text{conc,elyt}}^*(\omega) + Z_{\text{ohm,elyt}}^*(\omega) + Z_{\text{act,an}}^*(\omega) + Z_{\text{conc,an}}^*(\omega) + Z_{\text{act+conc,ca}}^*(\omega) \quad 4.22$$

berechnet.

Zur Simulation der pEIS wird die Zelle zuerst wie folgt auf den gewünschten SOC gebracht:

1. Ladung der initialisierten Zelle (1 C CC auf 4,2 V, CV bis zu C/20 Ladestrom)
2. Pause – 1 Stunde
3. Entladung (1 C CC auf 3,0 V, CV bis zu C/20 Ladestrom)
4. Pause – 1 Stunde

5. Ladung (1 C CC auf 3,0 V, CV bis zu C/20 Ladestrom)
6. Pause – 1 Stunde
7. Entladung (C/10) auf gewünschten SOC
8. Pause – 12 Stunde

Anschließend wird der in Abschnitt 3.4.4 beschriebene Spannungssprung simuliert. Die durch diese pEIS-Simulation erhaltenen Ergebnisse geben einem die Möglichkeit, schnell und unkompliziert Impedanzmerkmale den physikalisch-chemischen Prozessen zuzuordnen, ohne weitere Methoden wie Ersatzschaltbilder oder ähnliche Bewertungsmethoden zu verwenden.

### 4.2.3. Sensitivitätsanalyse hinsichtlich der Modellparameter

Im dritten Schritt der Charakterisierung der Zelle geht es darum, die wichtigsten Parameter der Zelle hinsichtlich deren Auswirkungen auf das Zellverhalten zu ermitteln<sup>143</sup>. Es wurden die Sensitivitäten hinsichtlich Änderungen an den Modellparametern ermittelt. Als Observablen  $O_j$  wurden einerseits die üblicherweise in Datenblättern angegebenen drei Zellgrößen (Zellkapazität  $C$ , Innenwiderstand  $R_i$  bei 50 % SOC und der Betrag der Impedanz bei 1 kHz  $|Z(1 \text{ kHz})|$ ) und andererseits die einzelnen Überspannungsanteile  $\eta_k$  gewählt.

Die Sensitivität wurde hinsichtlich folgender 20 Modellparameter  $P_j$  berechnet: Auf der Makroskala wurden die Zelldicke  $d_{\text{cell}}$ , die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , die Wärmekapazität  $c_p$  und der Widerstand des Stromsammlersystems  $R_{\text{cc}}$  variiert. Auf der Mesoskala wurde der Einfluss der Anoden-/Kathoden-/Separatordicke  $d_{\text{an}}/d_{\text{ca}}/d_{\text{se}}$  und der Ionendiffusionskoeffizienten  $D_{\text{Li}^+}/D_{\text{PF}_6^-}$  betrachtet. Auf der Mikroskala wurden die Radien der AM-Partikel  $r_{\text{C}_6}$ ,  $r_{\text{LCO}}$ ,  $r_{\text{NCA}}$ , die Festkörperdiffusionskoeffizienten in den AMs  $D_{\text{Li,C}_6}$ ,  $D_{\text{Li,LCO}}$ ,  $D_{\text{Li,NCA}}$  und bei der Elektrochemie die Austauschstromdichtenfaktoren  $i^{00}_{\text{C}_6}$ ,  $i^{00}_{\text{LCO}}$ ,  $i^{00}_{\text{NCA}}$  sowie die Doppelschichtkapazitäten  $C_{\text{AM,an}}^{\text{V}}$ ,  $C_{\text{AM,ca}}^{\text{V}}$  variiert.

Die einzelnen Modellparameter  $P_j$  wurden jeweils einzeln um  $\pm 5\%$  von ihren ursprünglichen Wert  $P_j^0$  auf  $P_j^+ = 1,05P_j^0$  und  $P_j^- = 0,95P_j^0$  variiert und simuliert. Durch den Vergleich der ursprünglichen Ergebnisse mit den so erhaltenen Ergebnissen wurde die jeweilige Sensitivität der Observablen  $O_j$  ermittelt. Hierbei wurde die relative Änderung der Observablen  $\partial O_j^+ = (O_j^+ - O_j^0)/O_j^0$  und  $\partial O_j^- = (O_j^- - O_j^0)/O_j^0$  ins Verhältnis zu der Variation des jeweiligen Parameters  $\partial P_j^+ = (P_j^+ - P_j^0)/P_j^0 = 0,05$  und  $\partial P_j^- = (P_j^- - P_j^0)/P_j^0 = -0,05$  gesetzt. Man erhält die relative Sensitivität

$$f_{ji} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial O_j^+}{\partial P_j^+} + \frac{\partial O_j^-}{\partial P_j^-} \right) \quad . \quad 4.23$$

Eine Sensitivität von  $f = 1$  bedeutet, dass die Observable direkt proportional zum gewählten Parameter ist. Bei  $f = -1$  ist die Observable umgekehrt proportional zum Parameter. Bei einer Sensitivität von oder nahe Null hat der Parameter (fast) keinen Einfluss auf die Observable. Sensitivitäten  $|f| > 1$  beschreiben einen starken nichtlinearen Einfluss eines Parameters auf eine Observable. Die Parameter wurden mit  $\pm 5\%$  so stark verändert, dass das numerische Rauschen keine Rolle mehr spielt (das ist insbesondere bei Parametern mit geringer Sensitivität wichtig) und man gleichzeitig noch im Bereich des linearen Verhaltens der Observablen hinsichtlich der Parameter operiert. Die Parameter wurden immer im Basismodell variiert. Bei einer signifikanten Änderung dieser Parameter, über den quasi-linearen Bereich hinaus, ist mit anderen Sensitivitäten zu rechnen.

Zur Ermittlung der Observablen wurden folgende Simulationen verwendet. Für die Kapazität und die Überspannungen wurde das in Abschnitt 4.2.1 beschriebene CCCV-Lade-/Entladeprotokoll mit einer C-Rate von 5 verwendet. Die Kapazität wurde am Ende der Entladung ermittelt und für die Überspannung wurde der Mittelwert der Observablen  $O_j$  im Bereich von 40 % bis 60 % SOC verwendet. Für den Innenwiderstand und die Impedanz bei 1 kHz wurde die Zelle gemäß dem Protokoll aus Abschnitt 4.2.2 auf 50 % SOC gebracht. Für die Impedanz wurde anschließend der Spannungssprung simuliert und die Impedanz bei 1 kHz ermittelt. Für den Innenwiderstand wurde ein 1 C-Schritt vollzogen. Der Innenwiderstand ergibt sich schließlich mit

$$R_i = -\frac{\eta_{t_0+3s} - \eta_{t_0}}{I_{t_0+3s} - I_{t_0}} \quad . \quad 4.24$$

Die Angaben für den Ladezustand SOC beziehen sich auf das Basismodell aus den Abschnitten 3.5 und 3.6.

## 4.3. Ergebnisse

### 4.3.1. Überspannungen während des Lade- und Entladevorgangs

In Abbildung 4.6 sind die Lade- und Entladekurve mit einer C-Rate von 5 C bei 20 °C zusammen mit den experimentellen Ergebnissen aus Carelli *et al.*<sup>87</sup> dargestellt. Durch die Verwendung des CCCV-Protokolls, in der Ladung und Entladung, werden jeweils definierte Ladezustände – „voll“ und „leer“ – erreicht. In der Abbildung sind die Überspannungsbeiträge als Stapeldiagramm ausgehend von der Gleichgewichtskurve dargestellt. Die Überspannungen summieren sich auf die Gesamtüberspannung  $\eta$ . Hierbei ist die individuelle Abhängigkeit der Überspannungen vom Ladungsdurchsatz zu erkennen. Keine der einzelnen Überspannungen dominiert, die ohmschen Überspannungen des Stromsammlersystems und des Elektrolyten und die Konzentrationsüberspannung des

Elektrolyten sind von untergeordneter Bedeutung. Die CV-Entladung wird maßgeblich von der Konzentrationsüberspannung der Anode geprägt.

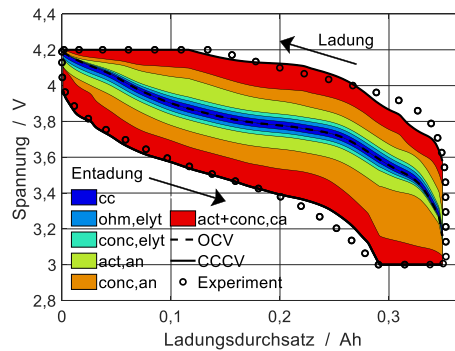


Abbildung 4.6.: Aufteilung der Überspannung während einem CCCV Zyklus mit 5 C bei 20 °C Umgebungstemperatur. (Lizenz CC BY 4.0)

Zur besseren Veranschaulichung der einzelnen Beiträge sind in Abbildung 4.7 die einzelnen Beiträge getrennt voneinander dargestellt. Die Daten entsprechen denen der Abbildung 4.6. Beginnend bei der ohmschen Überspannung des Stromsamplersystems (Abbildung 4.7 a) ist das erwartete rein ohmsche Verhalten nach Gleichung 4.3 zu beobachten. Der absolute Wert der Überspannung liegt bei etwa 20 mV und ist eher gering. Die Überspannung ist proportional zur Stromstärke und steigt zu Beginn des Lade- und Entladevorgangs auf ein konstantes Niveau an (Ladung:  $\eta_{cc} > 0$ , Entladung  $\eta_{cc} < 0$ ), ehe sie ab dem Übergang der CC-Phase in die CV-Phase bis zum Ende der Ladung/Entladung proportional mit dem Strom abfällt. In Abbildung 4.7 b ist die ohmsche Überspannung des Elektrolyten dargestellt. Auch hier ist ein annähernd ohmsches Verhalten wie bei  $\eta_{cc}$  festzustellen, jedoch ist die Kurve etwas geglättet. Auch das Verhalten während der CC-Phase ist nicht konstant. Der wellenförmige Verlauf hat seine Ursache in der Dynamik der Lithiumionendiffusion und -migration. Die Konzentrationsüberspannung des Elektrolyten  $\eta_{conc,elyt}$  in Abbildung 4.7 c zeigt ein ähnliches Verhalten wie die ohmsche Überspannung des Elektrolyten, jedoch ist die Ursache hier das Gleichgewichtsreaktionspotential. Die absoluten Werte der zwei elektrolytspezifischen Überspannungen liegen ebenfalls in der Größenordnung von 20 mV.

Alle drei gezeigten Überspannungen der AMs (Abbildung 4.7 d-f) bewegen sich in einer Größenordnung. Sie liegen im Bereich von 100 mV und damit höher als die zuvor beschriebenen Überspannungen. Die Aktivierungsüberspannung des Graphits (Anode) in Abbildung 4.7 d zeigt ein nichtlineares und asymmetrisches Verhalten in Bezug auf die Ladung und Entladung. Die Ursache hierfür liegt in der Kombination aus der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte und dem zeitabhängigen Gleichgewichtspotential. Die Austauschstromdichte wird sowohl von der Lithiumkonzentration im Festkörper als auch von der Lithiumionenkonzentration im Elektrolyten beeinflusst. Das Gleichgewichtspotential hängt von der Lithiumkonzentration an der der Oberfläche des

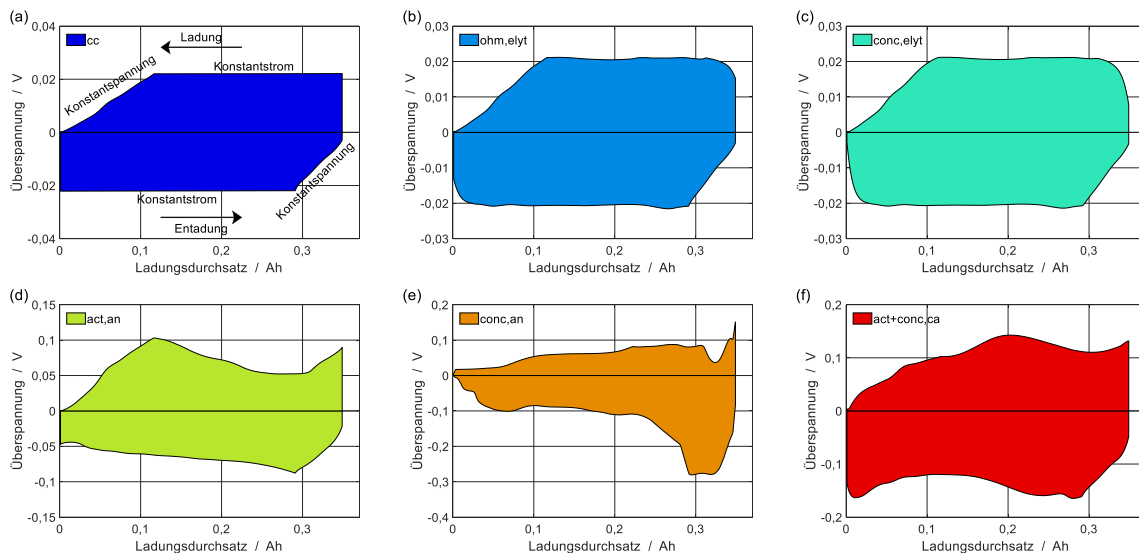


Abbildung 4.7.: Einzelne Überspannungsanteile während einem CCCV-Zyklus mit 5 C bei 20 °C Umgebungstemperatur. (Lizenz CC BY 4.0)

AM-Partikels ab, welche wiederum von der Lithiumdiffusion im AM-Partikel beeinflusst wird. Die Konzentrationsüberspannung der Anode in Abbildung 4.7 e zeigt die größten Einzelbeträge mit einem Maximum von -281 mV während der Entladung und von 150 mV während der Ladung. Insbesondere bei der Konzentrationsüberspannung in der Anode kann eine starke Abhängigkeit vom Ladezustand festgestellt werden. Dies ist auf den stöchiometrieabhängigen Diffusionskoeffizienten zurückzuführen (vgl. Abbildung 3.9). Dies zeigt sich insbesondere beim negativen Maximum während der Entladung bei einem Ladungsdurchsatz von ca. 0,3 Ah, welcher durch langsame Diffusion aufgrund eines Minimums des Diffusionskoeffizienten an dieser Stelle erklärt werden kann.

Für die LCO/NCA-Mischelektrode ist eine Aufteilung der Konzentrations- und Aktivierungsüberspannung, wie in Abschnitt 4.1.3.3 beschrieben, nicht möglich. In Abbildung 4.7 f ist daher die Summe aus Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannung  $\eta_{act+conc,ca}$  gezeigt. Auch hier liegt, wie bei der Anode, ein nichtlineares Verhalten vor, jedoch ist die Asymmetrie weniger ausgeprägt als bei der Anode. Das Maximum der kombinierten Überspannung in der Kathode beträgt während der Entladung -163 mV und während der Ladung 143 mV.

Das Modell ermöglicht es auch, dass die Überspannungen über einen weiten Bereich von Temperatur und C-Rate betrachtet werden können. Dadurch können Rückschlüsse darauf gezogen werden, welche Komponente der Zelle bei welcher Konstellation den Engpass darstellt. Hierfür wurden Simulationen bei verschiedenen Temperaturen (-10 °C, 5 °C, 20 °C, 35 °C und 50 °C) und C-Raten (0,05 C, 1 C, 2 C, 5 C und 10 C) durchgeführt und die Überspannungen beim SOC 20 % während der Ladung und SOC 80 % bei der Entladung ausgewertet. Die SOC-Werte wurden so gewählt, damit sie bei den meisten



Kombinationen in der CC-Phase liegen. In Abbildung 4.8 sind die Ergebnisse dieser Variation gezeigt. In den Abbildungen 4.8 a-c wurde die Temperatur konstant gehalten (a: 5 °C, b: 20 °C, c: 35 °C) und in den Abbildungen 4.8 d-f wurde die C-Rate (d: 2 C, e: 5 C, f: 10 C) konstant gehalten. Zum Vergleich der Gesamtüberspannung sind auch die experimentellen Ergebnisse aus Abschnitt 3.6.1, welche aus dem gemeinsamen Paper mit Carelli *et al.*<sup>87</sup> stammen, dargestellt.

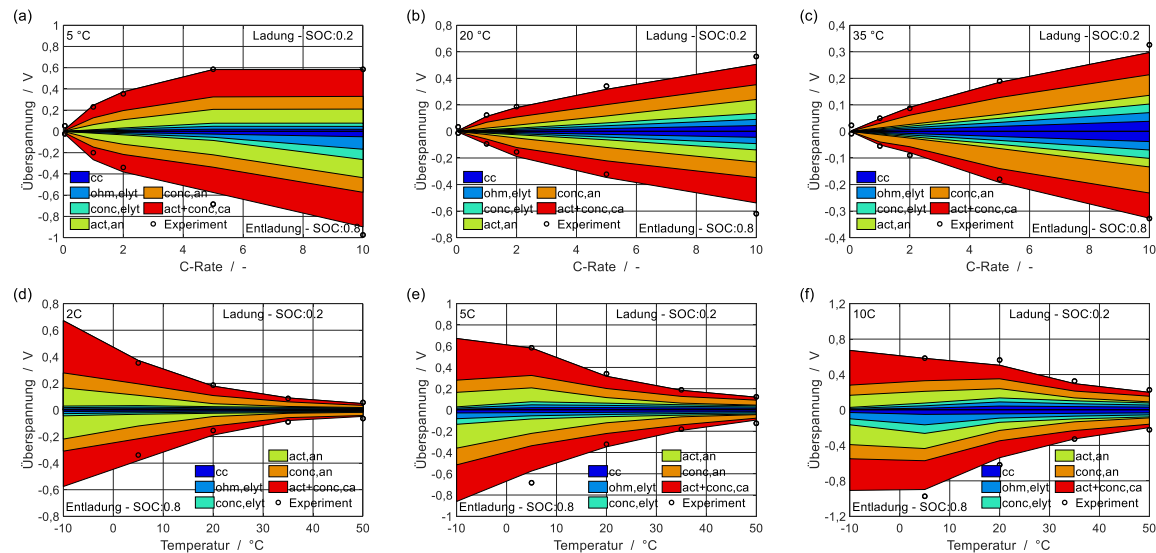


Abbildung 4.8.: Abhängigkeit der Überspannungsanteile, bei SOC 20 % während der Ladung und SOC 80 % während der Entladung, von der C-Rate bei den Umgebungstemperaturen 5 °C, 20 °C und 35 °C (a-c) und der Temperatur bei den C-Raten 2 C, 5 C, 10 C (d-f). (Lizenz CC BY 4.0)

Über alle dargestellten Ergebnisse lässt sich feststellen, dass die Gesamtüberspannung mit sinkender Temperatur und steigender C-Rate zunimmt. Die Anteile der verschiedenen Überspannungen variieren jedoch. Es zeigt sich, dass die Überspannungen des Stromsamplersystems  $\eta_{cc}$  und die Überspannungen im Elektrolyten  $\eta_{ohm,elyt}$  und  $\eta_{conc,elyt}$  eine untergeordnete Rolle spielen. Die Summe der Überspannungen in der Anode und Kathode  $\eta_{act,conc,an/ca}$  sind meist ähnlich, wobei insbesondere bei der Ladung bei niedrigen Temperaturen und hohen C-Raten die Anteile der Kathode etwas höher sind. Bei niedrigen C-Raten weist die Anode größere Anteile auf. In Abbildung 4.8 f sind im Entladungszweig die Auswirkung der CV-Phase zu erkennen. Da sich die betrachteten Punkte bei den Umgebungstemperaturen 5 °C und –10 °C schon in der CV-Phase befinden, sind die Gesamtüberspannungen gleich. Auch hier zeigen sich wieder Verschiebungen zwischen den Überspannungsanteilen zwischen Ladung und Entladung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Überspannungsanteile der verschiedenen physikalisch-chemischen Prozesse in der Zelle komplex miteinander zusammenhängen und oft ein nichtlineares Verhalten über den Verlauf von Ladezustand, Temperatur und Strom aufweisen. Die Simulation und Darstellung ermöglichen es, festzustellen,

an welchem Betriebspunkt welche Komponenten der Zelle welchen Beitrag an der Gesamtüberspannung leistet.

### 4.3.2. Partielle Elektrochemische Impedanzspektroskopie (pEIS)

Nach dem Verhalten während eines Lade- und Entladezyklus wird nun das Verhalten der Überspannungen im Frequenzbereich betrachtet. Hierfür wurde in Abschnitt 4.2.2 die partielle elektrochemische Impedanzspektroskopie (pEIS) eingeführt und diskutiert. In Abbildung 4.9 sind die simulierten pEISs der Prozesse  $Z_k$  dargestellt.

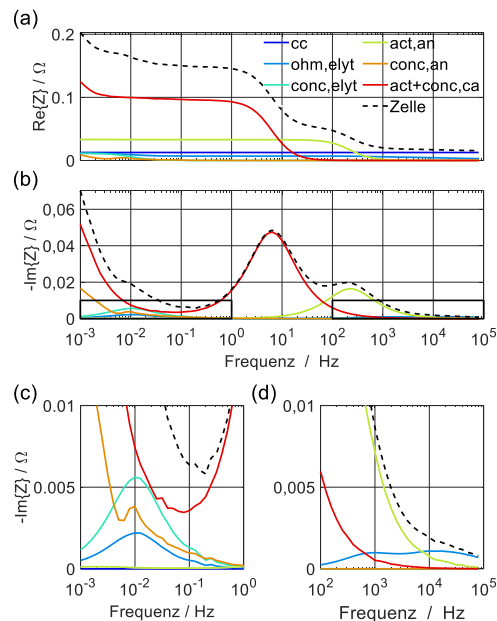


Abbildung 4.9.: Partielle elektrochemische Impedanzspektren  $Z_k$  als Bodediagramm, SOC 50 % und 20 °C Umgebungstemperatur. Die Zellantwort (gestrichelte Linie) entspricht der Summe der partiellen Anteile. (Lizenz CC BY 4.0)

Es ist deutlich zu erkennen, wie die einzelnen Anteile im Frequenzbereich aufgeteilt sind. In Abbildung 4.9 a ist der Realteil der pEIS über der Frequenz dargestellt. Den deutlich größten Beitrag leistet die Kathode ( $\eta_{\text{act+conc,ca}}$ ). Die Summe aller Anteile entspricht der Impedanz der kompletten Zelle.

Der in Abbildung 4.9 b dargestellte Imaginärteil der pEIS lässt sich visuell besser trennen als die zuvor angesprochenen Realteile. Die gezeigten Spektren lassen sich grob in drei Bereiche einteilen, den niederfrequenten Bereich ( $< 0,1$  Hz), in dem die Diffusionsantworten von Anode, Kathode und des Elektrolyten dominieren, dem mittleren Frequenzbereich (1-10 Hz) mit der Aktivierungsimpedanz der Kathode und den hochfrequenten Bereich (100-1000 Hz) mit der Aktivierungsimpedanz der Anode. Die hier beschriebenen Ergebnisse spiegeln auch übliche Interpretationen von EIS-Ergebnissen

wider<sup>36,144,145</sup>. In den Abbildungen 4.9 c und d sind Ausschnitte des negativen Imaginärteils dargestellt. Es fällt auf, dass der Elektrolyt sowohl in der ohmschen Impedanz als auch in Konzentrationsimpedanz dynamische Reaktionen zeigt.

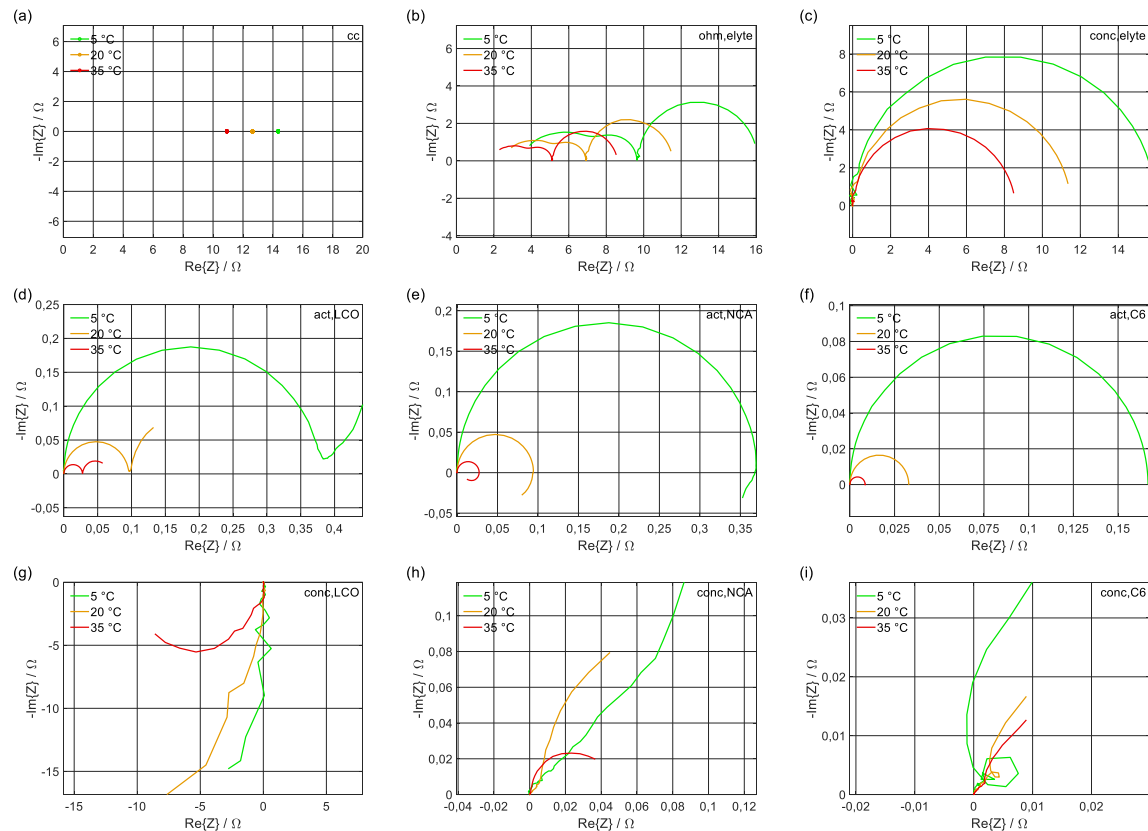


Abbildung 4.10.: Einzelanteile der partiellen elektrochemischen Impedanzspektren  $Z_k$  in der Nyquist-Darstellung bei SOC 50 % und 5 °C, 20 °C und 35 °C Umgebungstemperatur. (Lizenz CC BY 4.0)

Abbildung 4.10 zeigt die einzelnen Anteile der pEIS in der Nyquist-Darstellung. Die einzelnen Impedanzen sind bei den drei Umgebungstemperaturen 5 °C, 20 °C und 35 °C dargestellt. Sie verhalten sich unterschiedlich, jedoch werden sie alle thermisch aktiviert und nehmen mit zunehmender Temperatur durchweg ab. Mit Ausnahme der ohmschen Impedanzen ( $Z_{cc}^*$ ,  $Z_{ohm,elyt}^*$ ) haben alle partiellen Impedanzen die Eigenschaft, dass sie bei hohen Frequenzen im Nullpunkt starten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass alle Impedanzen einen physikalisch-chemischen Prozess beschreiben. Das Impedanzspektrum des Stromsamplersystems ( $Z_{cc}^*$ ), dargestellt in Abbildung 4.10 a, ist ein einziger Punkt je Temperatur. Die ohmsche Impedanz des Elektrolyten ( $Z_{ohm,elyt}^*$  in Abbildung 4.10 b) zeigt ein deutlich komplexeres Verhalten aus 3 aneinandergesetzten Halbkreisen. Das Impedanzspektrum der Konzentrationsimpedanz des Elektrolyten ( $Z_{conc,elyt}^*$  in Abbildung 4.10 c) beschreibt hingegen einen einzelnen Halbkreis. Die Beträge der drei beschriebenen Impedanzen bewegen sich in einer Größenordnung von bis zu 20 mΩ.

Die Abbildungen 4.10 d bis f zeigen die Impedanzspektren der Aktivierungsimpedanzen

der einzelnen AMs. Das Spektrum der Aktivierungsimpedanz des Graphits ( $Z_{\text{act},\text{C}_6}^*$  in Abbildung 4.10 f) zeigt einen idealen Halbkreis. Grund dafür ist der an die elektrochemische Doppelschicht gekoppelte Ladungstransportwiderstand. Die Spektren der Aktivierungsimpedanz von LCO und NCA ( $Z_{\text{act},\text{LCO}}^*$  in Abbildung 4.10 d und  $Z_{\text{act},\text{NCA}}^*$  in Abbildung 4.10 e) werden ebenfalls von dem zuvor beschriebenen Halbkreis dominiert. Bei niedrigen Frequenzen zeigen diese Impedanzen jedoch noch das komplexe Verhalten der Mischelektrode und werden durch kapazitive und induktive Schleifen für LCO und NCA ergänzt. Dieses Verhalten ist auf die Dynamik des Lithiumtransports zwischen den Partikeln zurückzuführen, der das Gleichgewichtspotential und damit die Aktivierungsimpedanz beeinflusst.

In den Abbildungen 4.10 g bis i werden die Spektren der Konzentrationsimpedanzen der drei (in der Zelle) verwendeten AMs dargestellt. Diese weisen allesamt ein komplexes Verhalten auf. Die Konzentrationsimpedanz der Anode ( $Z_{\text{conc},\text{C}_6}^*$  in Abbildung 4.10 i) zeigt ein verzerrtes Warburg-Verhalten, was sich in einer Zunahme sowohl des Real- als auch Imaginärteils äußert. Das Verhalten ist jedoch weit entfernt von einem Warburg-Verhalten eines idealen Diffusionsprozesses mit einem  $45^\circ$  Winkel in der Nyquist-Darstellung. Zusätzlich weisen die Spektren der Anode eine Schleife auf, die insbesondere bei einer Umgebungstemperatur von  $5^\circ\text{C}$  deutlich ausgeprägt ist. Bei den Kathodenmaterialien ist ein noch komplexeres Verhalten zu beobachten. Während das Spektrum der Konzentrationsimpedanz von LCO ( $Z_{\text{act},\text{LCO}}^*$  in Feld g) einen großen Halbkreis mit positivem Imaginärteil und negativem Realteil beschreibt, zeigt das Spektrum von NCA ( $Z_{\text{act},\text{NCA}}^*$  in Abbildung 4.10 h) bei  $5^\circ\text{C}$  Umgebungstemperatur ein Verhalten ähnlich dem Warburg-Verhalten und bei höheren Temperaturen ein Verhalten ähnlich einem RC-Glied. Ursache für dieses Verhalten ist wahrscheinlich der Lithiumtransport zwischen den AM-Partikeln.

In Abbildung 4.11 sind die Imaginärteile der Impedanzspektren der Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannung der einzelnen AMs in der Mischkathode in einem Bode-Diagramm dargestellt.

Die Summe der beiden Impedanzen ( $Z_{\text{act+conc}}^*$ ) ist für LCO und NCA identisch. Die Einzelbeiträge weichen jedoch bei niedrigen Frequenzen ( $< 0,1$  Hz) voneinander ab. Hierbei weisen die zwei Konzentrationsimpedanzen auch unterschiedliche Vorzeichen auf, was wiederum auf den Beitrag des Lithiumtransports zwischen den AM-Partikeln zu den Impedanzen hinweist.

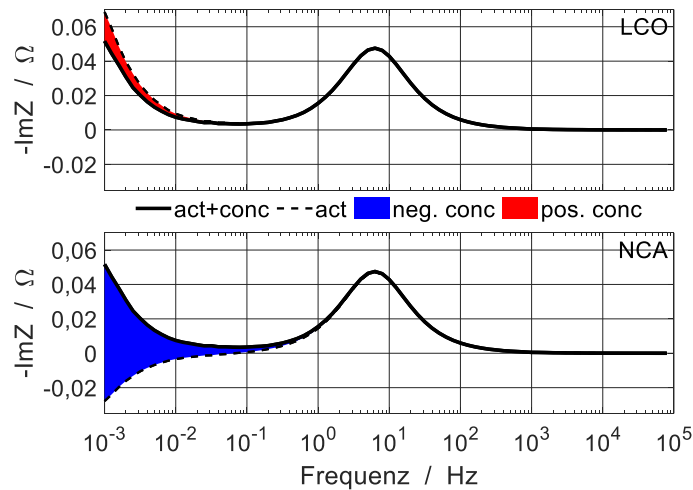


Abbildung 4.11.: Mischelektrode: Impedanzspektren der Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannung der zwei AMs in der Mischkathode, SOC % 50 und 20 °C Umgebungstemperatur. (Lizenz CC BY 4.0)

### 4.3.3. Sensitivitätsanalyse hinsichtlich der Modellparameter

#### 4.3.3.1. Betrachtete Zellgrößen

In Abbildung 4.12 sind die Sensitivitäten der Zellobservablen Kapazität (Abbildung 4.12 a), Innenwiderstand bei SOC 50 % (Abbildung 4.12 b) und Impedanz bei 1 kHz (Abbildung 4.12 c) dargestellt. Die simulierten Protokolle sind in Abschnitt 4.2.3 beschrieben. Durch die Verwendung eines CCCV-Protokolls für die Entladung zur Ermittlung der Kapazität in Abbildung 4.12 a kann sichergestellt werden, dass Faktoren wie der Innenwiderstand und Überspannungen, sowie der daraus resultierende Peukert-Effekt (engl. oft „*capacity rate effect*“), keinen Einfluss auf die Kapazität haben. Die Kapazität hängt hauptsächlich von der Zelldicke ab und ist direkt proportional zu dieser. Es wird davon ausgegangen, dass die Dicke der Elektroden gleichmäßig gesteigert wird bzw. die Anzahl der Elektrodenpaare erhöht wird. Änderungen bei den einzelnen Elektroden werden mit dem Parameter  $d_{an}$  und  $d_{ca}$  untersucht. Gegenüber diesen Parametern weist die Kapazität eine Sensitivität von 0,47 bzw. 0,52 auf, dies bedeutet, dass bei einer Änderung von 10 % der Parameter die Kapazität sich um 4,7 % bzw. 5,2 % erhöhen würde. Die ähnlichen Sensitivitäten der zwei Parameter für die Dicke der einzelnen Elektroden zeugen von einer gut ausbalancierten Zelle. Bei nicht gut ausbalancierten Zellen würden deutliche Unterschiede in der Sensitivität hinsichtlich der Elektrodendicken für Anode und Kathode erwartet werden. Die restlichen Sensitivitäten der Kapazität, hinsichtlich der variierten Parameter, sind kleiner als  $\pm 0,05$ . Das zeigt erneut, dass die so ermittelte Kapazität unabhängig von den Überspannungen ist.

In Abbildung 4.12 b sind die Sensitivitäten des Innenwiderstands dargestellt. Auch auf

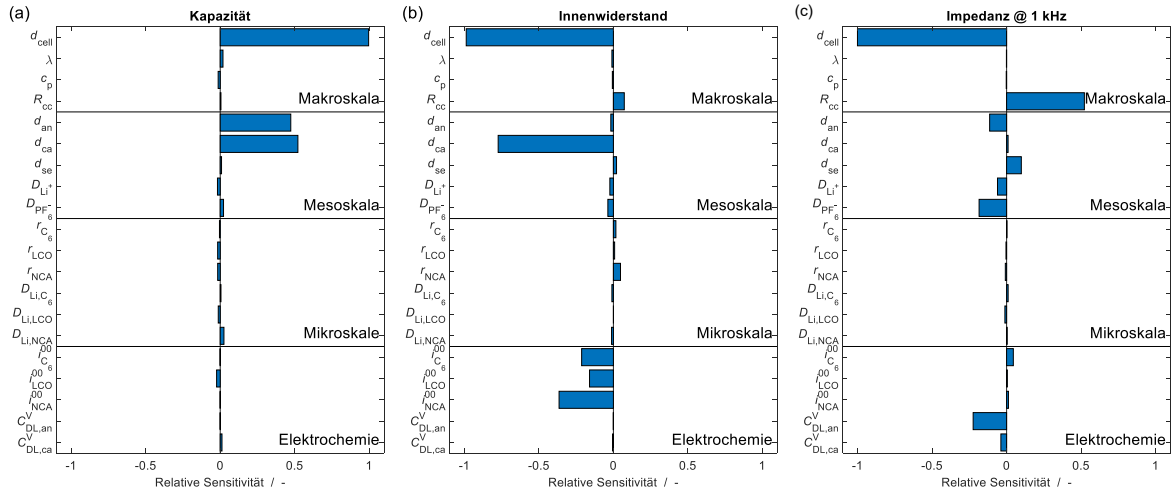


Abbildung 4.12.: Sensitivität der drei charakteristischen Zellobservablen in Abhängigkeit der Zellparameter aller Skalen bei 20 °C Umgebungstemperatur, (a) Entladekapazität bei einer 5 C CCCV-Entladung (b) Innenwiderstand bei 50 % SOC (1 C Puls, 3 s) und (c) Betrag der Impedanz bei 1 kHz bei 50 % SOC. Folgende Parameter wurden  $\pm 5\%$  variiert: Zelldicke ( $d_{cell}$ ), Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ), Wärmekapazität ( $c_p$ ), ohmscher Widerstand des Stromsammlersystems ( $R_{cc}$ ), Anodendicke ( $d_{an}$ ), Kathodendicke ( $d_{ca}$ ), Dicke des Separators ( $d_{se}$ ), Diffusionskoeffizient der im Elektrolyten gelösten Spezies ( $D_{Li^+}$ ,  $D_{PF_6^-}$ ), Radius der AM Partikel ( $r_{C_6}$ ,  $r_{LCO}$ ,  $r_{NCA}$ ), Festkörperdiffusionskoeffizienten in den AM ( $D_{Li,C_6}$ ,  $D_{Li,LCO}$ ,  $D_{Li,NCA}$ ), Austauschstromdichtenfaktoren ( $i_{C_6}^{00}$ ,  $i_{LCO}^{00}$ ,  $i_{NCA}^{00}$ ), und Doppelschichtkapazitäten ( $C_{AM,an}^V$ ,  $C_{AM,ca}^V$ ). (Lizenz CC BY 4.0)

den Innenwiderstand hat die Zelldicke einen direkten Einfluss. Der Innenwiderstand verhält sich umgekehrt proportional zur Zelldicke, was mit der steigenden aktiven Oberfläche in der Zelle zusammenhängt. Ebenso verringert die Kathodendicke den Innenwiderstand merklich. Auch die drei Austauschstromdichtenfaktoren der Ladungstransferreaktionen  $i_{LCO}^{00}$ ,  $i_{NCA}^{00}$ ,  $i_{C_6}^{00}$  beeinflussen den Innenwiderstand und verringern diesen bei einer Erhöhung der Faktoren. Geringen Einfluss auf den Innenwiderstand haben auch der Widerstand des Stromsammlersystems  $R_{cc}$  und die Partikelgrößen der AMs ( $r_{AM,LCO}$ ,  $r_{AM,NCA}$ ,  $r_{AM,C_6}$ ). Eine Vergrößerung der Parameter führt jeweils zu einer Erhöhung des Innenwiderstands.

Als Drittes wurde die Abhängigkeit der Impedanz von den Zellparametern untersucht. Wie auch die Kapazität und der Innenwiderstand ist die Impedanz bei 1 kHz direkt umgekehrt proportional zur Zelldicke. Sie zeigt eine hohe positive Sensitivität gegenüber dem Widerstand des Stromsammlersystems  $R_{cc}$  und eine etwas geringere Abhängigkeit von der Dicke des Separators  $d_{se}$ . Von den Diffusionskoeffizienten zeigt sie eine entgegengesetzte Abhängigkeit. Die Diffusionskoeffizienten sind über die Widerstände der Elektronen- und Ionenleiter mit der Hochfrequenz-Impedanzantwort verbunden. 1 kHz liegt noch innerhalb der Anodenantwort der Impedanz, wodurch die deutliche Abhängigkeit von der Doppelschicht-Kapazität der Anode  $C_{DL,an}^V$  zu erklären ist. Die

Abhängigkeit von der Doppelschicht-Kapazität der Kathode  $C_{DL,ca}^V$  ist dagegen sehr klein.

#### 4.3.3.2. Überspannungen

Im letzten Teil der Charakterisierung wurden die Sensitivitäten der Überspannungen hinsichtlich der Zellparameter untersucht. In Abbildung 4.13 sind die Ergebnisse für eine 5 C-Entladung als Mittelwert von 40 % bis 60 % SOC dargestellt. In Abbildung 4.13 a ist die Überspannung des Stromsammlersystems  $\eta_{cc}$  dargestellt. Sie ist direkt abhängig vom Widerstand des Stromsammlersystems  $R_{cc}$ , gegenüber allen anderen dargestellten Parametern besteht keine Sensitivität. Dies entspricht auch der Definition dieser Überspannung in Gleichung 4.3. Alle weiteren Überspannungen weisen Sensitivitäten gegenüber mehreren Parametern auf. Die Überspannungen im Elektrolyten  $\eta_{ohm,elyt}$  und  $\eta_{conc,elyt}$  (Abbildung 4.13 b und c) verhalten sich umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen im Elektrolyten ( $D_{Li^+}$ ) und zeigen zusätzlich eine Abhängigkeit von allen drei Dicken der Elektroden und des Separators ( $d_{an}$ ,  $d_{se}$ ,  $d_{ca}$ ). Die in Abbildung 4.13 d bis f dargestellten Aktivierungsüberspannungen ( $\eta_{act,LCO}$ ,  $\eta_{act,NCA}$ ,  $\eta_{act,C_6}$ ) zeigen Sensitivitäten hinsichtlich der jeweiligen Austauschstromdichtenfaktoren  $i_i^{00}$ . Zusätzlich reagieren die Aktivierungsüberspannungen auch auf Änderungen der Elektrodendicken und beim Graphit auf den Radius und die Festkörperdiffusion des AMs.

Bei den Konzentrationsüberspannungen  $\eta_{conc,i}$  der AMs unterscheiden sich Kathoden- und Anodenmaterial grundlegend. Die Kathodenmaterialien in Abbildung 4.13 g (LCO) und h (NCA) zeigen eine sehr große Abhängigkeit untereinander. Bei Zunahme der Kathodendicke  $d_{ca}$  nimmt die Konzentrationsüberspannung von LCO überproportional zu, während die von NCA überproportional abnimmt. Die Überspannungen weisen Abhängigkeiten von Eigenschaften des jeweils anderen AMs auf: Die Konzentrationsüberspannung von LCO reagiert auf die Partikelgröße ( $r_{NCA}$ ), die Festkörperdiffusion ( $D_{Li,NCA}$ ) und den Austauschstromdichtenfaktor ( $i_{NCA}^{00}$ ) von NCA, während die Konzentrationsüberspannung von NCA eine Abhängigkeit vom Austauschstromdichtenfaktor ( $i_{LCO}^{00}$ ) von LCO aufweist. Die Konzentrationsüberspannung von Graphit ( $\eta_{conc,C_6}$ ) in Feld Abbildung 4.13 i weist auch die zu erwartende Sensitivität hinsichtlich Änderungen sowohl der mesoskopischen Parameter der Anodendicke ( $d_{an}$ ) als auch der mikroskopischen Parameter des Partikelradius des Aktivmaterials ( $r_{C_6}$ ) und dem Austauschstromdichtenfaktor ( $i_{C_6}^{00}$ ) auf. Weiterhin ist die Konzentrationsüberspannung von Graphit sensitiv hinsichtlich einer Änderung der Kathodendicke ( $d_{an}$ ). Weitere Analysen konnten diese Sensitivität auf die Änderung des Balancing zwischen den Elektroden zurückführen. Die Überspannung ist vom SOC abhängig. Bei einer isolierten Änderung der Kathodendicke unter Konstanthaltung des nominalen SOC ändert sich der SOC der einzelnen Elektroden und führt zu Änderungen in der Überspannung.

#### 4. Modellbasierte Betrachtung der Überspannungen und Sensitivitätsanalyse

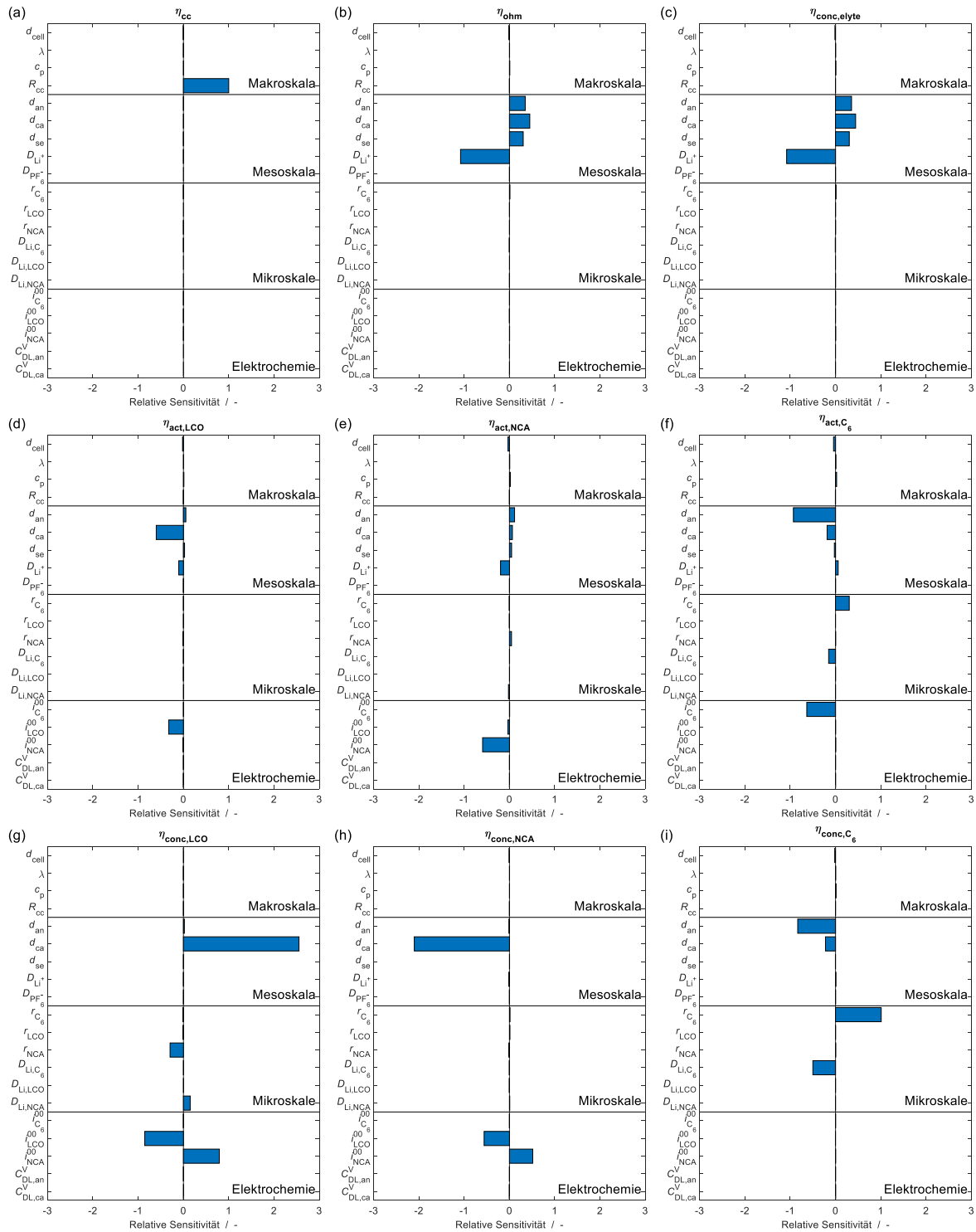


Abbildung 4.13.: Sensitivität der Überspannungsanteile in Abhängigkeit der Zellparameter aller Skalen bei 20 °C Umgebungstemperatur als Mittelwert zwischen 40 % und 60 % SOC. Folgende Parameter wurden +/- 5 % variiert: Zelldicke ( $d_{cell}$ ), Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ), Wärmekapazität ( $c_p$ ), ohmscher Widerstand des Stromsamplersystems ( $R_{cc}$ ), Anodendicke ( $d_{an}$ ), Kathodendicke ( $d_{ca}$ ), Dicke des Separators ( $d_{se}$ ), Diffusionskoeffizient der im Elektrolyten gelösten Spezies ( $D_{Li^+}$ ,  $D_{PF_6^-}$ ), Radius der AM Partikel ( $r_{C_6}$ ,  $r_{LCO}$ ,  $r_{NCA}$ ), Festkörperdiffusionskoeffizienten in den AM ( $D_{Li,C_6}$ ,  $D_{Li,LCO}$ ,  $D_{Li,NCA}$ ), Austauschstromdichtenfaktoren ( $i_{C_6}^{00}$ ,  $i_{LCO}^{00}$ ,  $i_{NCA}^{00}$ ), und Doppelschichtkapazitäten ( $C_{AM,an}^V$ ,  $C_{AM,ca}^V$ ). (Lizenz CC BY 4.0)



Insgesamt zeigen die Sensitivitätsanalysen, dass Design- und Materialparameter starken, meist nichtlinearen, Einfluss auf die makroskopischen Zelleigenschaften und die Beiträge zur Überspannung ausüben. Einige Sensitivitäten sind offensichtlich, andere können leicht interpretiert werden, einige sind unerwartet oder scheinen sogar kontraintuitiv. Es gibt keinen einzelnen Design- oder Materialparameter, der die Zelleigenschaften wie Kapazität oder Innenwiderstand beeinflusst. Vielmehr werden die makroskopischen Eigenschaften durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst. Dies erklärt die Schwierigkeit, die Leistung der Zelle in der Praxis empirisch zu optimieren. Man erhält mit der Analyse wertvolle Einblicke in das Zellverhalten und die Möglichkeit, bei der Optimierung gezielt vorzugehen.

## 4.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden drei Methoden zur Charakterisierung einer LIB mit Mischkathode vorgestellt: (i) Aufteilung der Überspannungen, (ii) partielle elektrochemische Impedanzspektroskopie und (iii) Sensitivitätsanalyse. Hierbei wurden mit physikalisch-chemischen Modellausdrücken und Simulationsmethoden die Überspannungsanteile ihren Ursachen und damit den jeweiligen Modellebenen bzw. der Bestandteile der LIB zugeordnet. Dabei wurde das nichtlineare Verhalten der einzelnen Überspannungen hinsichtlich der Betriebsparameter (Temperatur und C-Rate) gezeigt. Es wurde das komplexe Zusammenspiel zwischen den zwei AMs in der Kathode untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die zwei AMs je nach Betriebsbedingungen sehr starke Auswirkungen aufeinander haben, was sich durch Vorzeichenwechsel in der Konzentrationsüberspannung in den AMs während einer Ladung oder auch Entladung zeigt. Anschließend wurde die partielle elektrochemische Impedanzspektroskopie (pEIS) eingeführt, um die Frequenzantwort der einzelnen Überspannungsanteile zu zeigen. Zum Abschluss des Kapitels wurden mittels einer Sensitivitätsanalyse die Auswirkungen von Änderungen der Modellparameter auf Kapazität, Innenwiderstand und Impedanz bei 1 kHz als auch auf die Überspannungsanteile untersucht. Hierbei zeigte sich, dass Änderungen an einem Parameter stets zu Änderungen bei mehreren Observablen führen. Dies zeigt, dass empirische Verfahren zur Zellentwicklung sehr langwierig und kompliziert sein können.



## 5. Verhalten der Mischkathode bei verschiedenen Schichtdicken

Die in diesem Kapitel dargestellten Methoden und Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht:

M. Quarti, A. Bayer und W. G. Bessler, „Trade-off between energy density and fast-charge capability of lithium-ion batteries: A model-based design study of cells with thick electrodes,“ *Electrochemical Science Advances*, Jg. 3, Nr. 1, e2100161, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/elsa.202100161><sup>146</sup>

Nach der Vorstellung der Modellierung und Parametrierung im Kapitel 3 und der Charakterisierung der parametrisierten LIB soll im letzten Kapitel der bei LIB oft vorkommende Kompromiss zwischen Energie und Leistung genauer betrachtet werden. Dieser Zielkonflikt zwischen Energie und Leistung wird häufig als Verhältnis von Leistung zu Energie  $P/E$  angegeben<sup>13</sup> und in einem Ragone-Diagramm, in dem die Leistung in Abhängigkeit der Energie aufgetragen wird, dargestellt<sup>25</sup>. Dieser Zielkonflikt stellt bei batteriebetriebenen Elektroautos (BEVs) eine Herausforderung dar. Auf der einen Seite wird möglichst viel Energie benötigt, um eine möglichst große Reichweite zu erlangen, und auf der anderen Seite wird eine möglichst gute Schnellladefähigkeit erwünscht, was eine sehr hohe Leistung erfordert. Daher ist es wichtig, die Ursachen des Zielkonflikts zwischen Energie und Leistung besser zu verstehen und Lösungsansätze zur Optimierung dieses Zielkonflikts zu zeigen.

Für die Energie und Leistung einer LIB spielen der Zell- und Elektrodenaufbau eine elementare Rolle. Der Aufbau ist hierbei geprägt durch das Verhältnis von der inaktiven zu den aktiven Bestandteilen. Die inaktiven Bestandteile sind die Elektronen- und Ionenleiter, verantwortlich für die Leistungskapazität. Die aktiven Bestandteile sind die AMs der Anode und Kathode, verantwortlich für die Energiekapazität. Typischerweise verwendet man in HE-Zellen dickere Elektroden mit hohen Volumenanteilen von AMs und für HP-Zellen dünne Elektroden mit einem höheren Volumenanteil des Elektrolyten und von Leitadditiven. Während der Massen- und Ladungstransport bei Ladung und Entladung meist symmetrisch verläuft, kommt es bei den elektrochemischen Vorgängen zu asymmetrischen Effekten: Schnelles Laden führt zu Lithiumplating<sup>147</sup> und zur Bildung von SEI<sup>148</sup>. Angetrieben wird dieser Effekt durch niedrige Potentiale in der negativen

Elektrode<sup>149</sup>. Da diese niedrigen Potentiale nur bei der Ladung in der negativen Elektrode auftreten, spielen sie bei der Entladung in der Regel keine Rolle. Zur Vermeidung dieser Effekte, die auch zur Alterung der Zelle führen, sind die praktisch sinnvollen Laderaten begrenzt. Zusätzlich hat die Temperatur einen starken Einfluss auf die Transportparameter und die elektrochemischen Reaktionsraten.

Aufgrund dieser Zusammenhänge besteht eine starke Abhängigkeit zwischen dem Elektrodendesign, den Betriebsbedingungen (Stromstärke und Temperatur) und den makroskopischen Zelleigenschaften (P/E-Verhältnis, spezifische Energie und Lebensdauer). Trotz eines guten Verständnisses der qualitativen Zusammenhänge der Effekte stellt die quantitative Beurteilung dieser auch heute noch eine Herausforderung dar. Die Modellierung und Simulation ermöglicht es, eine Vielzahl verschiedener Zelldesigns zu untersuchen und deren Zellverhalten physikalisch begründet zu interpretieren. Simulationen wurden schon mehrfach zur Verbesserung von LIBn verwendet<sup>61,62,150–155</sup> und um das Zelldesign zu untersuchen<sup>156</sup>.

Von einigen kommerziell erhältlichen HE- und HP-Pouchzellen wurde das Elektrodendesign bereits untersucht<sup>24,86,87,157,158</sup>. Ausgehend davon wurde in der vorliegenden Arbeit der Einfluss der Elektrodendicke auf Energiekapazität und Ladezeit untersucht.

Außerdem wurde für die Ladung eine Strategie untersucht, die auf der Überwachung des Anodenpotentials basiert. Hierbei handelt sich um das sogenannte CCCPCV-Verfahren (konstanter Strom (*constant current*) (CC) – konstantes Anodenpotential (*constant (anode) potential*) (CP) – konstante Spannung (*constant voltage*) (CV))<sup>159–161</sup>. Das von Remmlinger *et al.*<sup>159</sup> eingeführte Protokoll hat das Ziel, das Anodenpotential über einem Mindestwert zu halten, um Lithiumplating zu verhindern.

### 5.1. Methode

*Anmerkung: In diesem Abschnitt wird bei Gegenüberstellungen bzw. gleichzeitiger Darstellung der HP- und HE-Zelle die HP-Zelle stets links (1. Spalte) und die HE-Zelle stets rechts (2. Spalte) dargestellt. Um die Ergebnisse der HP- und HE-Zelle besser vergleichen zu können, wird zusätzlich zu den Skalierungsfaktoren eine zweite x-Achse mit den skalierten Nennkapazitäten dargestellt.*

Die Untersuchungen in diesem Abschnitt basieren auf der in den Abschnitten 3 und 4 vorgestellten HP-Zelle mit einer Nennkapazität von 350 mAh und einer, ebenfalls von Kokam hergestellten, HE-Zelle mit einer Nennkapazität von 560 mAh (Modell SLPB 353452). Beide Zellen verfügen über eine LCO/NCA-Kathode und eine Graphit-Anode<sup>59,157</sup>. In Tabelle 5.1 sind die Leistungsparameter und die geometrischen Parameter der beiden Zellen aufgeführt. In Abbildung 5.1 sind die beiden Zellen maßstabsgetreu schematisch gegenübergestellt.

Tabelle 5.1.: Vergleich der wesentlichen Leistungs- und geometrischen Parameter der HP- (links) und HE-Zelle (rechts) .

	<b>Hochleistungs- zelle (HP)</b>	<b>Hochenergie- zelle (HE)</b>
Aktives Material Kathode	NCA/LCO	NCA/LCO
Aktives Material Anode	Graphit	Graphit
Nennkapazität (Datenblatt, bei 0,5 C, 25 °C) / mAh	350	560
Max. Entlade- / Lade-C-Rate (Datenblatt) / -	20 (40*)/ 2	2 (4*)/ 1
Minimum / Maximum / Nennspannung (Datenblatt) / V	2,70 / 4,20 / 3,70	2,70 / 4,20 / 3,70
Kapazität (Datenblatt) / Wh	1,30	2,07
Betriebszyklen (Datenblatt) / -	> 500	> 500
Betriebstemperatur Entladung / Ladung (Datenblatt) / °C	(-20 ... 60) / (0 ... 40)	(-20 ... 60) / (0 ... 40)
Äußere Abmessungen (Datenblatt) / mm	2,7 x 33,5 x 52,0	3,5 x 33,5 x 52,0
Volumetrische Energiedichte (einschließlich Gehäuse, Datenblatt) / Wh/l	275	340
Gravimetrische Energiedichte (inklusive Gehäuse, Datenblatt) / Wh/kg	130	173
Dicke Kathode / Anode [59, 157] / µm	32,9 / 49,1	75,0 / 90,0
Dicke positiver Stromsammler / Separator / negativer Stromsammler [59] / µm	6,35 / 15,7 / 8,85	6,35 / 15,7 / 8,85
Gesamte aktive Elektrodenfläche [59]/ cm <sup>2</sup>	288,3	211,2
Kathodenvolumenanteile LCO / NCA mit SOC = 50 % (HP: [87], HE: [146]) / -	0,2725 / 0,2503	0,2110 / 0,2882
Anodenvolumenanteil Graphit it SOC = 50 %(HP: [87], HE: [146]) / -	0,4792	0,5565
Teilchenradius LCO / NCA / Graphit [29] / µm	4,5 / 0,7 / 10,75	4,5 / 0,7 / 10,75
Tortuosität Kathode / Separator / Anode (HP: [87], HE: [146]) / -	1,35 / 1,21 / 1,22	1,41 / 1,21 / 1,73

\* kurzzeitige Spitzen

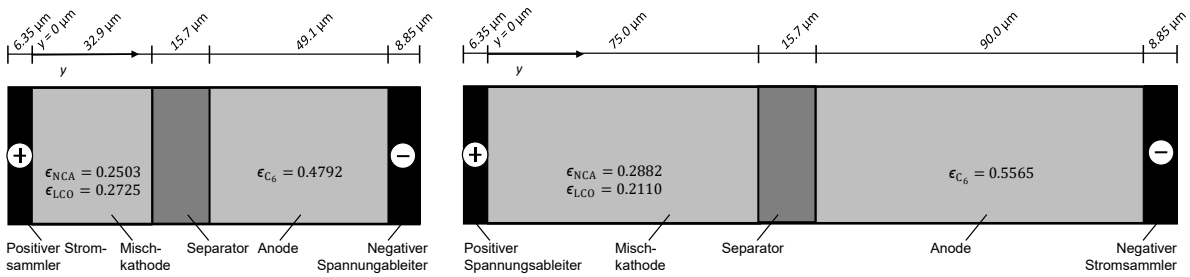


Abbildung 5.1.: Schematischer Vergleich auf Elektrodenpaarebene der zwei untersuchten kommerziellen LIB, Hochleistung (*high power*) (HP) (links) und Hochenergie (*high energy*) (HE) (rechts). Die Dicken sind maßstabsgerecht dargestellt. (Lizenz CC BY 4.0)

Zur Simulation wurde das bereits in Abschnitt 3.2 beschriebene Modell verwendet. Um den Einfluss der Temperaturgradienten (räumlich und zeitlich) in der Studie zu unterbinden, wurde das Modell zu einem pseudo-zwei-dimensionalen (P2D) Modell reduziert. Hierzu wurde das Temperaturverhalten auf der Makroskala vernachlässigt und die Simulationen wurden isotherm, jedoch bei unterschiedlichen Temperaturen, durchgeführt.

Zur Umsetzung der Modellierungs- und Simulationsmethodik wurden die in Abschnitt 3.4 beschriebenen Methoden verwendet.

## 5.2. Parametrierungen der Modelle der Hochleistungs- und Hochenergie-Zelle

Im Folgenden wird die Parametrierung der beiden Zellen vorgestellt. Als Basis dient die in Abschnitt 3.5 parametrierte Zelle. In den folgenden Abschnitten wird nur auf die Unterschiede der Zellen zur Basiszelle eingegangen.

### 5.2.1. Thermodynamisches Gleichgewicht der Zellen

Die verwendeten Werte für die molaren Entropien und Enthalpien der in der Kathode eingesetzten Aktivmaterialien LCO und NCA stammen aus dem in Abschnitt 3 und 4 beschriebenen Modell. Für Graphit wurden die molare Enthalpie aus experimentellen Halbzellspannungskurven von Smekens *et al.*<sup>162</sup> und die molare Entropie aus Experimenten von Reynier *et al.*<sup>163</sup> eingesetzt. Zur Analyse wurde das von Mayur *et al.* beschriebene Verfahren verwendet<sup>59</sup>. Um auch Schnellladungen mit sehr dicken Elektroden, welche auch Stöchiometriebereiche jenseits des ermittelten Bereichs bis  $X_{Li} \leq 0,9521$  aufweisen,

simulieren zu können, mussten die Daten erweitert werden. Hierzu wurden die verfügbaren experimentellen Daten auf Basis der Theorie der idealen Lösung bis zur vollständigen Lithiierung ( $X_{\text{Li}} \rightarrow 1$ ) erweitert. Die Ergebnisse für die Enthalpie und die Entropie sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Das Halbzellpotential eines idealen Interkalationsmaterials bestehend aus zwei Spezies, dem Lithium und den freien Stellen, ist gegeben durch

$$\Delta\phi^{\text{eq}} = -\frac{\Delta G^0}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{X_{\text{Li}}}{1 - X_{\text{Li}}} \quad . \quad 5.1$$

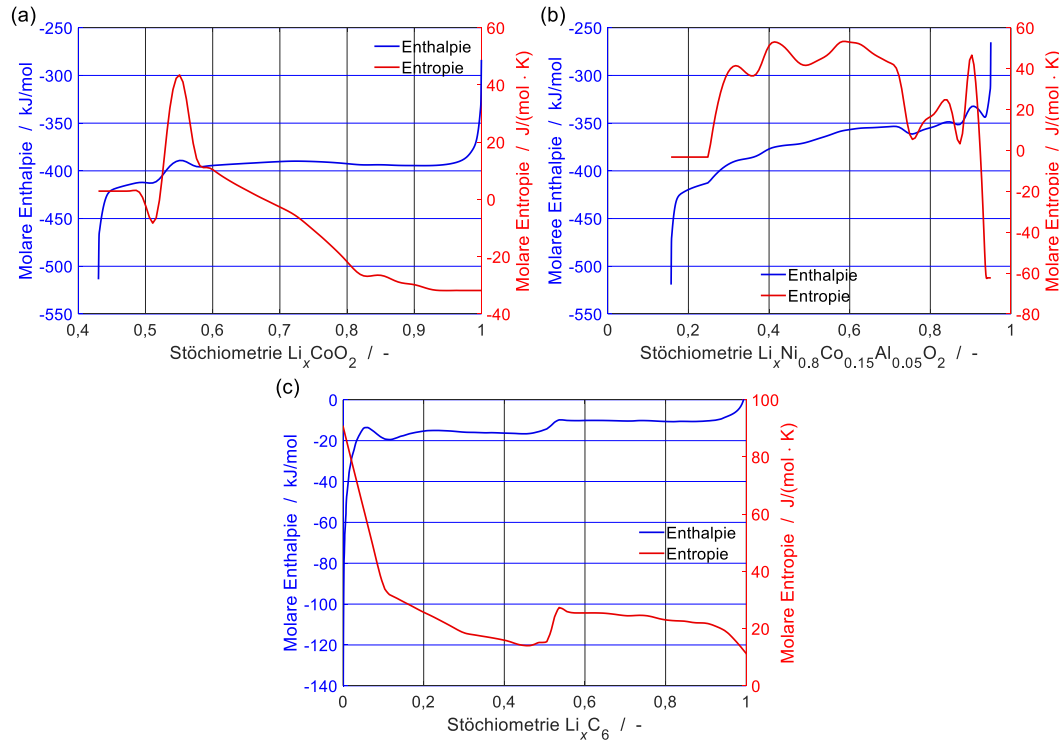


Abbildung 5.2.: Molare Enthalpie und Entropie von interkaliertem Lithium in LCO, NCA und Graphit. (Lizenz CC BY 4.0)

Mit der Gleichung erhält man die Werte von  $+\infty$  für  $X_{\text{Li}} \rightarrow 0$  und  $-\infty$  für  $X_{\text{Li}} \rightarrow 1$ . Zur Erweiterung wird auf Basis der Gleichung 5.1 die Gleichung

$$\Delta\phi^{\text{eq}} = a + n \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{X_{\text{Li}}}{1 - X_{\text{Li}}} \quad 5.2$$

mit den freien Parametern  $a$  und  $b$  eingesetzt.  $a$  und  $b$  werden hierbei so gewählt, dass die Daten sich nahtlos in die vorhandenen experimentellen Daten einfügen und gleichzeitig den notwendigen Abfall  $\Delta\phi^{\text{eq}} \rightarrow -\infty$  für  $X_{\text{Li}} \rightarrow 1$  erzeugen. Für  $X_{\text{Li}} \rightarrow 0$  wurde analog verfahren. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass die so erhaltenen Daten für die erweiterten Bereiche für  $X_{\text{Li}} \rightarrow 0$  und  $X_{\text{Li}} \rightarrow 1$  valide sind. Für die zwei Aktivmaterialien LCO und NCA wurde bereits von Mayur *et al.* ein ähnlicher Ansatz angewendet<sup>59</sup>. Mit den nun vorhandenen Daten wurde, wie bereits in Abschnitt 3.5.1

beschrieben, eine Optimierung hinsichtlich dem Elektrodenbalancing nach Mayur *et al.*<sup>59</sup> durchgeführt.

Tabelle 5.2.: Initiale Volumenbrüche der verwendeten Phasen (Auszug).

Schicht	Phase	Hochleistungs- zelle	Hochenergie- zelle
Kathode	LCO	0,2725	0,2110
	NCA	0,2503	0,2882
	Elektrolyt	0,2972	0,3208
Anode	Graphit	0,4792	0,5565
	Elektrolyt	0,4808	0,04035

Tabelle 5.3.: Ergebnisse des Elektrodenausgleichs: Stöchiometrische Bereiche  $X_{\text{Li}}^{\text{SOC}=0} \dots X_{\text{Li}[\text{AM},i]}^{\text{SOC}=1}$  entsprechend 0 %... 100 % SOC.

	HP-Zelle	HE-Zelle
LCO	0,9923 ... 0,4470	0,9931 ... 0,4476
NCA	0,8073 ... 0,1839	0,8387 ... 0,1850
Graphit	0,0051 ... 0,6463	0,0041 ... 0,6761

Alle weiteren thermodynamischen Daten, sowie Dichten und Zusammensetzungen der einzelnen Spezies im Modell entsprechen für HP- und HE-Zelle den in Abschnitt 3.5 beschriebenen Werten. Die initialen Volumenbrüche der einzelnen Spezies sind das Ergebnis einer erneuten Optimierung mit der in Abschnitt 3.5.1 vorgestellten Methode. Die Werte für die initialen Volumenbrüche sind in Tabelle 5.2 und die erhaltenen Stöchiometriebereiche in Tabelle 5.3 zusammengefasst. In der Abbildung 5.3 a und b werden die experimentell ermittelten quasi OCV-Kurven mit dem Ergebnis der Optimierung des thermodynamischen Gleichgewichts der beiden LIBn verglichen. In der Abbildung 5.3 c bis f werden die Halbzellpotentiale und der durch den Optimierer erhaltene Nennbereich der drei AM dargestellt. Die fette Linie ist jeweils der Nennbereich. Dieser Bereich kennzeichnet die Spanne von  $\text{SOC}_i = 0 \% \dots 100 \%$  nach der Gleichung 3.58. Aufgrund von Gradienten in der Stöchiometrie des interkalierten Lithiums im AM kann es im Lastfall lokal zu höheren/niedrigeren Stöchiometrie- bzw. lokalen SOC-Werten kommen.

### 5.2.2. Makroskala

Auf der Makroskala wird aufgrund der Reduzierung zu einem 2D-Modell lediglich die aktive Elektrodenfläche parametrisiert, die Werte hierzu sind in Tabelle 5.1 zu finden.



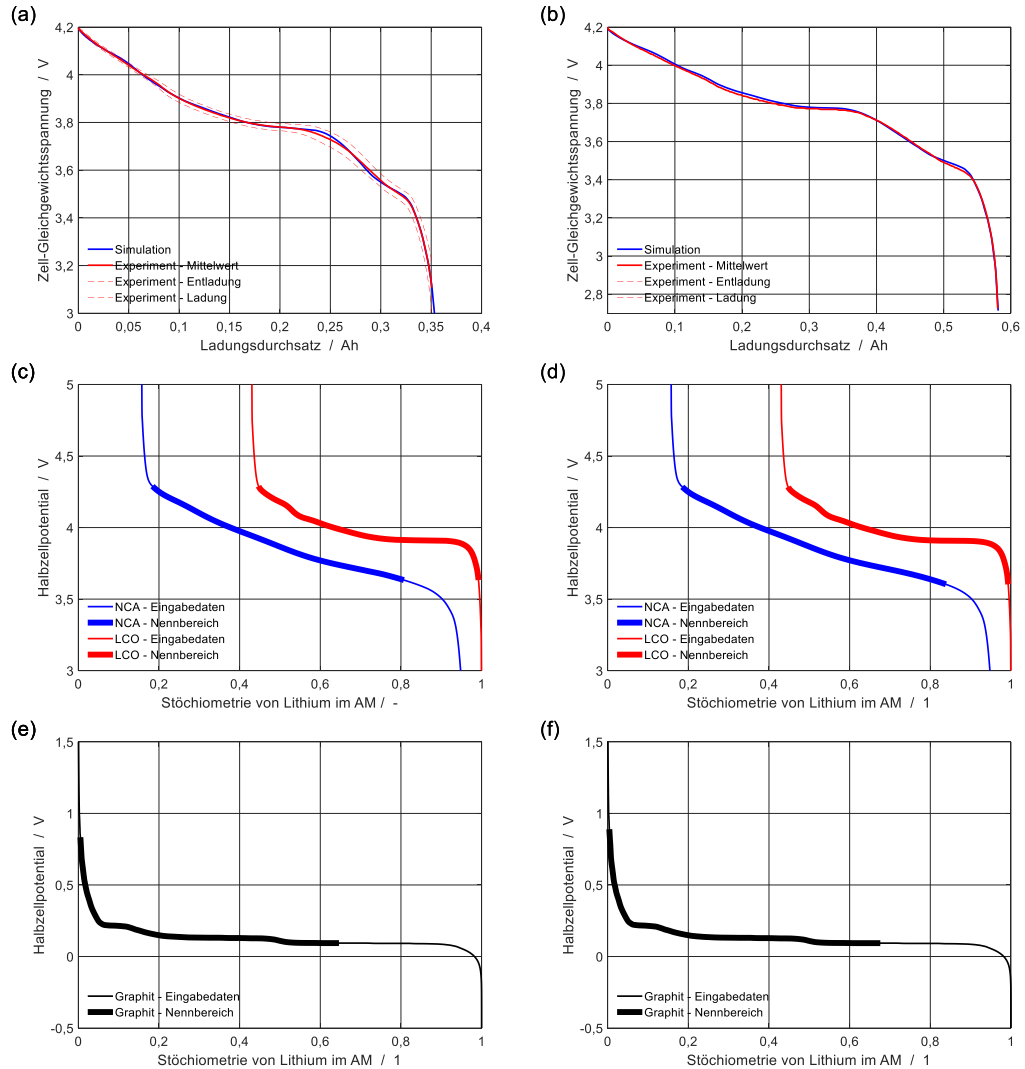


Abbildung 5.3.: Analyse Elektrodenbalancing der HP-Zelle (links) und der HE-Zelle (rechts). (a) + (b) experimentell ermittelten quasi-OCV Kurven und Ergebnis der Optimierung. (c) + (d) Mischkathode: Halbzellpotentiale der zwei AM LCO und NCA. (e) + (f) Anode: Halbzellpotential von Graphit. Die dicken Linien kennzeichnet den während der Zyklierung verwendete globalen Stöchiometriebereich, lokal können Werte außerhalb dieses Bereiches vorkommen. Optimierung und experimentelle Daten für die HP-Zelle sind von Carelli *et al.*<sup>87</sup> und die experimentellen Daten der HE-Zelle stammen von Weiss<sup>157</sup>. (Lizenz CC BY 4.0)

### 5.2.3. Mesoskala

Auf der Mesoskala wurden die bisherigen Transportparameter (Diffusionskoeffizienten von  $\text{Li}^+$  und  $\text{PF}_6^-$ ) aus dem Basismodell aus Abschnitt 3.5.3 übernommen. Zur Abbildung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden wurde diese in das Modell integriert. Die in der Literatur zu findenden Werte für die Leitfähigkeit sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Auffällig ist, dass die Werte stark variieren und mehrere Größenordnungen umfassen. Für

Tabelle 5.4.: Literaturübersicht über die elektronischen Leitfähigkeiten von LIB-Elektroden.

Quelle	Zelltyp / Kommentar	Effektive Leitfähigkeit Anode / S/m	Effektive Leitfähigkeit Kathode / S/m
Ecker <i>et al.</i> <sup>119</sup>	Experiment, Anode: Graphit, Kathode: $\text{Li}(\text{NiCo}_{0,40,6})\text{O}_2$ , axiale Leitfähigkeit	$0,111 \pm 0,07$	$68,067 \pm 44,27$
Park <i>et al.</i> <sup>164</sup>	Kathode: $\text{LiFePO}_4$ , axiale Leitfähigkeit		1 bis 10
Wiedemann <i>et al.</i> <sup>165</sup>	Simulationsstudie, Kathode: $\text{LiCoO}_2$		10
Christensen <i>et al.</i> <sup>166</sup>	Simulationsstudie, Anode: Graphit, Kathode: LiMO	100	100
Chen <i>et al.</i> <sup>167</sup>	Experiment, Anode: Graphit, Kathode: NMC, Zellen mit verschiedenen Porositäten (%)		30 %: $105 \pm 63$ 40 %: $71 \pm 25$ 50 %: $77 \pm 41$
Wang <i>et al.</i> <sup>168</sup>	Experiment, Anode: Graphit, Kathode: $\text{LiFePO}_4$	8772 bis 11160	0,283 bis 2,190
Tippmann <i>et al.</i> <sup>169</sup>	Simulationsstudie, Anode: Graphit, Kathode: NMC	0,4	100
Weiss <sup>157</sup>	Zellen aus diesem Abschnitt, Messung in radialer Richtung		HE-Zelle: $11,01 \pm 3,52$ HP-Zelle: $256 \pm 436$

die Anode werden die Werte von Ecker *et al.*<sup>106</sup> ( $\sigma_{\text{elde,an}}^{\text{eff}} = 0,111 \text{ S/m}$ ) gewählt, da die Messungen für diese Werte an einer Zelle des gleichen Herstellers (Kokam) durchgeführt wurden. Die Werte für die Kathode (HE:  $\sigma_{\text{elde,ca}}^{\text{eff}} = 256,0 \text{ S/m}$ , HP:  $\sigma_{\text{elde,ca}}^{\text{eff}} = 11,01 \text{ S/m}$ ) stammen aus der Arbeit von Weiß<sup>157</sup>, diese Werte wurden an den hier verwendeten Zellen ermittelt.

Neben der Leitfähigkeit wurden die Werte der spezifischen Oberflächen an den Grenzflächen AM/Elektrolyt den neuen Volumenbrüchen angepasst.

Tabelle 5.5.: Mesoskala: Geometrie- und Transportparameter

Parameter	Hochleistungs- zelle	Hochenergie- zelle
Dicke der Kathode	$32,9 \mu\text{m}^{59}$	$75,0 \mu\text{m}^{157}$
Dicke des Separators	$15,7 \mu\text{m}^{59}$	$15,7 \mu\text{m}^{157}$
Dicke der Anode	$49,1 \mu\text{m}^{59}$	$90,0 \mu\text{m}^{157}$
Tortuosität der Kathode $\tau$	1,35*	1,41*
Tortuosität des Separators $\tau$	1,21*	1,21*
Tortuosität der Anode $\tau$	1,22*	1,22*
Diffusionskoeffizient $D_{\text{Li}^+}$	Vgl. Glg. 3.74	
Diffusionskoeffizient $D_{\text{PF}_6^-}$	Vgl. Glg. 3.75	
spez. Oberfläche LCO/Elektrolyt $A^V$	$1,82 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^{3**}$	$1,55 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^{3**}$
spez. Oberfläche NCA/Elektrolyt $A^V$	$1,07 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^{3**}$	$1,41 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^{3**}$
spez. Oberfläche Graphit/Elektrolyt $A^V$	$1,34 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^{3**}$	$1,24 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^{3**}$
Doppelschichtkapazität der Anode $C_{\text{DL}}^V$	$1,5 \cdot 10^4 \frac{\text{F}}{\text{m}^3} \text{***}$	$1,5 \cdot 10^4 \frac{\text{F}}{\text{m}^3} \text{***}$
Doppelschichtkapazität der Kathode $C_{\text{DL}}^V$	$2,8 \cdot 10^4 \frac{\text{F}}{\text{m}^3} \text{***}$	$2,8 \cdot 10^4 \frac{\text{F}}{\text{m}^3} \text{***}$
ohmscher Widerstand des Stromsammlersystems $R_{\text{cc}}^0$ bei 293K	$3,648 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ m}^2 \text{***}$	
Steigung von $R_{\text{cc}} - \alpha_{R_{\text{cc}}}$	$-0,009 \frac{\Omega \text{ m}^2}{\text{K}} \text{***}$	
elektr. Leitfähigkeit der SEI-Schicht $\sigma_{\text{SEI}}$	$1,0 \cdot 10^{-5} \text{ S} \frac{1}{\text{m}}^{116}$	
ohmscher Widerstand der Anode	$9,009 \Omega \cdot \text{m}^{157}$	$9,009 \Omega \cdot \text{m}^{157}$
ohmscher Widerstand der Kathode	$90,83 \text{ m}\Omega \cdot \text{m}^{157}$	$3,906 \text{ m}\Omega \cdot \text{m}^{157}$

\*= berechnet aus Bruggemann-Beziehung

\*\*=  $3\varepsilon_{\text{AM}}/r_{\text{AM}}$

\*\*\*= An EIS-Daten angepasst.

### 5.2.4. Mikroskala

Alle noch nicht erwähnten Parameter auf der Mikroskala entsprechen den in Abschnitt 3.5.4 vorgestellten Parametern. Auf die geänderte Thermodynamik wurde bereits in Abschnitt 5.2.1 eingegangen.

## 5.3. Validierung der Hochleistungs- und Hochenergiezelle

Die Simulationsergebnisse der angepassten HP- und der HE-Zelle wurden für verschiedene C-Raten bei den Umgebungstemperaturen 5 °C, 20 °C und 35 °C (HP-Zelle), sowie 25 °C (HE-Zelle) mit den vorliegenden experimentellen Daten verglichen.

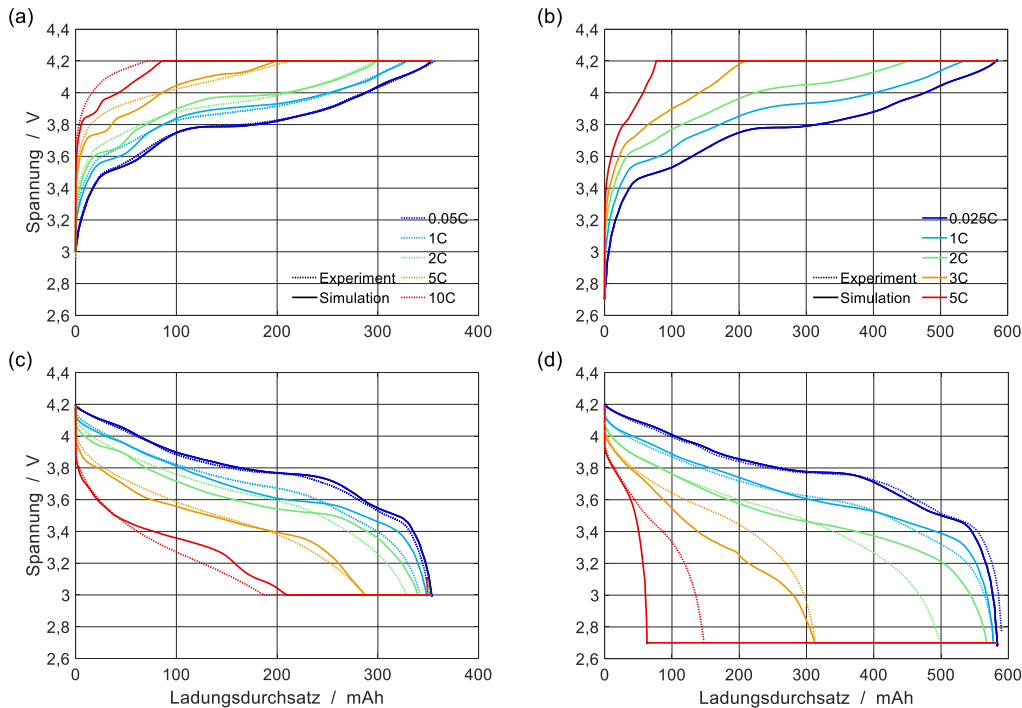


Abbildung 5.4.: Simulierte und gemessene Ladekurven (a) + (b) und Entladekurven (c) + (d) für die HP-Zelle bei 20 °C Zelltemperatur (a) + (c) und die HE-Zelle bei 25 °C Zelltemperatur (b) + (d). Experimentelle Daten für die HP-Zelle sind von Carelli *et al.*<sup>87</sup> und die experimentellen Daten der HE-Zelle stammen von Weiss<sup>157</sup>. (Lizenz CC BY 4.0)

Die Experimente für die HP-Zelle wurden aus Abschnitt 3.6.1 bzw. der Arbeit mit Carelli *et al.*<sup>87</sup> entnommen. In Abbildung 5.4 werden die Kurven für die CCCV-Ladung und -Entladung bei 20 °C mit einem CC-Abschaltstrom von C/20 gezeigt. Für die HE-Zelle

stammen die experimentellen Daten von Weiss<sup>157</sup>. Hier wurde für die Ladung ein CCCV-Protokoll mit  $C/2$  und einem CC-Abschaltstrom von  $C/40$  verwendet (Daten werden nicht dargestellt). Die anschließende CC-Entladung wurde ebenfalls bei verschiedenen C-Raten durchgeführt.

Bei der HP-Zelle zeigen die Lade- und Entladekurven eine qualitative Übereinstimmung über den gesamten untersuchten Bereich. Im Vergleich zu dem in Abschnitt 3.5 gezeigten Modell sind keine signifikanten Abweichungen zu erkennen. Dies zeigt, dass die Änderungen im untersuchten Bereich nur eine untergeordnete Rolle spielen. In Abschnitt 3.6.1 werden zusätzlich die Ergebnisse für weitere Temperaturen gezeigt. Auch hier können keine relevanten Unterschiede zwischen Simulationsergebnissen und den experimentellen Ergebnissen festgestellt werden. Insbesondere der Übergang zwischen CC- und CV-Phase bei der Ladung kann mit dem vorhandenen Modell sehr gut nachgebildet werden. Für Simulationen von Ladezeiten ist dieser Übergang und der korrespondierende Ladungsdurchsatz von elementarer Bedeutung. Das HE-Modell wiederum stimmt bei niedrigen C-Raten und bei  $3C$  qualitativ mit den experimentellen Entladekurven überein. Leider war es mit dem vorhandenen Modell trotz Parametervariation nicht möglich, das Verhalten über den gesamten Bereich der Entladekurven besser zu reproduzieren. Im Weiteren wurde das Hauptaugenmerk auf die Entladung mit  $3C$  und die Entladung mit niedrigen C-Raten gelegt, da diese C-Raten im weiteren Verlauf auch Anwendung finden (Ladung mit  $3C$  und Entladung mit  $C/3$ ).

Trotz der Abweichungen beim Modell der HE-Zelle, welche im Rahmen der Parametrierung des P2D-Modells nicht aufgelöst werden konnten, werden die Modelle im Weiteren für die systematische Parametervariation und die Leistungsvorhersagen verwendet.

## 5.4. Ergebnisse

### 5.4.1. Durchgeführte Parametervariation und Auswertung

**Varierte Parameter** Auf der Basis der zwei Parametersätze für die HP- und die HE-Zelle wurden folgende 3 Parameter variiert:

1. **Umgebungstemperaturen von  $-10\text{ °C}$  bis  $50\text{ °C}$**

Mit den gewählten Umgebungstemperaturen soll der in Kraftfahrzeugen üblich vorkommende Betriebsbereich abgedeckt werden. Aufgrund des bewusst gewählten P2D-Modells ist zu berücksichtigen, dass die Simulation isotherm ist. Temperaturgradienten in der LIB werden hierbei vernachlässigt. Auf ein etwaiges Temperaturmanagement durch das Kühlen oder Heizen der Zellen wird nicht eingegangen. Ziel ist es, den Einfluss der Temperaturen auf das Energie- und Leistungsverhalten der Zelle zu beurteilen.

## 2. Elektrodendicke

Zur Untersuchung des Einflusses der Elektrodendicke auf das Zellverhalten wurde die Elektrodendicke der Anode und Kathode proportional variiert. Alle weiteren Parameter wie Volumenbrüche etc. und auch die Dicke des Separators und der Stromsammler bleiben unverändert. Hierdurch ergibt sich ein Bereich der Dicke des gesamten Elektrodenpaars (inkl. Stromsammler und Separator) bei der HP-Zelle von 71,9 bis 440,9  $\mu\text{m}$  und bei der HE-Zelle von 63,9 bis 690,9  $\mu\text{m}$ .

## 3. Art des Ladeprotokolls CCCV vs. CCCPCV

Während das CCCV-Verfahren als Referenz verwendet wird, werden auch Vergleichssimulationen mit dem CCCPCV-Verfahren<sup>159</sup> durchgeführt. Ziel des CCCPCV-Verfahrens ist es zu verhindern, dass das Anodenpotential einen unteren Grenzwert unterschreitet. Dabei wird das Anodenpotential während der CC-Phase überwacht und beim Unterschreiten eines Grenzwertes wird in die konstantes Anodenpotential (*constant (anode) potential*) (CP) gewechselt. In dieser Phase wird das Anodenpotential konstant gehalten bis die Ladeschlussspannung erreicht ist. Anschließend wird mit der CV-Phase weiter geladen. Das Verfahren führt zu längeren Ladezeiten, verhindert jedoch zugleich zuverlässig Lithiumplating.

**Simulation** In dieser Studie werden vier verschiedene Simulationsschritte verwendet:

### 1 Zyklus bis zum definierten SOC 0%

Nach der Initialisierung des Modells bei der jeweiligen Temperatur und mit dem SOC 50 % (der SOC ist durch die Parametrierung vorgegeben, hier muss immer der SOC der initialen Volumenbrüche verwendet werden) wird dieses zuerst geladen und anschließend bis zu einem SOC von 0 % entladen. Hierbei werden folgende Schritte ausgeführt:

(1.1) Initialisierung des Codes, (1.2) Pause mit  $I = 0 \text{ A}$  für 1 Stunde, (1.3) CC-Ladung mit  $C/2$  bis zur Ladeschlussspannung  $U = 4,2 \text{ V}$ , (1.4) CV-Ladung bei  $U = 4,2 \text{ V}$  bis zum Abschaltstrom  $I = C/20$ , (1.5) Pause mit  $I = 0 \text{ A}$  für 1 Stunde, (1.6) CC-Entladung mit  $C/2$  bis zur Entladeschlussspannung HE:  $U = 2,7 \text{ V}$  / HP:  $U = 3,0 \text{ V}$ , (1.7) CV-Entladung bei HE:  $U = 2,7 \text{ V}$  / HP:  $U = 3,0 \text{ V}$  bis zum Abschaltstrom  $I = C/1000$ . Mit dem letzten Schritt soll unabhängig von Temperatur und Elektrodendicke der definierte Zustand SOC = 0 % hergestellt werden.

### 2a CCCPCV-Ladung

Ausgehend vom Ende der Initialisierung wird eine CCCPCV-Ladung durchgeführt: (2a.1) Äquilibrieren der Zelle (Pause) mit  $I = 0 \text{ A}$  für 20 Stunde, (2a.2) CC-Ladung mit  $3 \text{ C}$  bis zur Ladeschlussspannung  $V = 4,2 \text{ V}$  oder einem Anodenpotential von

10 mV (gegenüber dem Li vs. Li<sup>+</sup>-Gleichgewichtspotential bei 1 mol/l Li<sup>+</sup> und 25 °C), (2a.3) solange der Strom über dem Grenzstrom von C/20 liegt und die Zellspannung kleiner der Ladeschlussspannung  $U = 4,2\text{ V}$  ist, Schleife: (2a.4a) wenn Anodenpotential  $\leq 10\text{ mV}$ : konstantes Anodenpotential (*constant (anode) potential* – CP)-Ladung bei Anodenpotential = 10 mV bis zu Ladeschlussspannung  $U = 4,2\text{ V}$ , (2a.4b) CV-Ladung bei  $U = 4,2\text{ V}$  bis zu einem Grenzstrom von C/20 oder einem Anodenpotential von 10 mV. Die C-Rate 3 C wurde unter der Annahme eines BEV mit einer Gesamtkapazität von ca. 100 kWh und einer maximalen Ladeleistung von ca. 350 kW an öffentlichen Schnellladestationen gewählt. Mit den angegebenen Daten lassen sich schließlich Ladezeiten von ca. 14 Minuten für die Ladung von 10 % bis 80 % SOC erreichen. Da die Kombinationen aus Dicke und Temperatur z. T. dazu führt, dass das Anodenpotential auch in der CV-Phase unter die vorgegebenen 10 mV fällt, wurde die zuvor beschriebene Schleife eingeführt, um die Ladeschlussspannung nicht zu übersteigen und gleichzeitig das minimale Anodenpotential nicht zu unterschreiten.

## 2b CCCV-Ladung

Ausgehend vom Ende der Initialisierung wird eine CCCV-Ladung durchgeführt: (2b.1) Äquilibrieren der Zelle (Pause) mit  $I = 0\text{ A}$  für 20 Stunde, (2b.2) CC-Ladung mit 3 C bis zur Ladeschlussspannung  $U = 4,2\text{ V}$  (2b.3) CV-Ladung bei  $U = 4,2\text{ V}$  bis zum Abschaltstrom  $I = C/20$ .

## 3 CC-Entladung

Der Entladezyklus wird wie folgt simuliert:

(3.1) Äquilibrieren der Zelle (Pause) mit  $I = 0\text{ A}$  für 10 Stunde, (3.2) CC-Entladung bei C/3 bis zur Entladeschlussspannung HE:  $U = 2,7\text{ V}$  / HP:  $U = 3,0\text{ V}$ . Mit der gewählten Entladestromstärke von C/3 wird bei der oben genannten Batteriekapazität eine Entladeleistung von ca. 30 kW erreicht. Dies entspricht einem üblichen Fahrbetrieb eines BEV (WLTP, Autobahn).

Eine einzelne Simulation setzt sich aus den drei Teilen, Initialisieren der LIB (1), Ladung der LIB (2a oder 2b) und Entladung der LIB (3), zusammen.

Zur Beurteilung der Simulationsergebnisse werden folgende charakteristischen Parameter herangezogen: Die gravimetrische Energiedichte  $w^m$  (in Wh/kg) und volumetrische Energiedichte  $w^V$  (in Wh/l). Diese sind definiert als

$$w^m = \frac{\int |U \cdot i| dt}{m_{\text{cell}}} \quad 5.3$$

$$w^V = w^m \cdot \rho \quad 5.4$$

mit der Zellspannung  $U$ , der flächenspezifischen Stromdichte  $i$  in A/m<sup>2</sup>, der flächenspezifischen Masse  $m$  in kg/m<sup>2</sup> und der Dichte der Zelle (Elektroden, Separator, Stromsammler

und Elektrolyt, nicht beinhaltet: Gehäuse und Abdeckungen)  $\rho$ . Die Energiedichten wurden für die zur Ladung eingesetzte Energie und die bei der Entladung nutzbare Energie jeweils für den kompletten Lade- bzw. Entladevorgang und den für Schnellladungen typischen Bereich von 10 % bis 80 % SOC ermittelt. Bei Konstellationen (Kombination aus Zelldicke und/oder Temperatur), bei denen der jeweils minimale und/oder maximale SOC nicht erreicht werden, werden die minimal bzw. maximal erreichten SOC-Werte verwendet.

Neben der Energiedichte wird die Energieeffizienz  $\eta$ , als Vergleich zwischen der Ladung mit dem CCCPCV-Protokoll mit 3 C bei gegebener Temperatur und der CC-Entladung mit C/3 bei 20 °C, definiert und man erhält

$$\eta(T) = \frac{W_{\text{dis}}}{W_{\text{ch}}} = \frac{\int_{\text{SOC}_{\min}(T)}^{\text{SOC}_{\min}(T)} |U_{\text{dis},20^\circ\text{C},\text{C}/3} \cdot i_{\text{dis},20^\circ\text{C},\text{C}/3}| dt}{\int_{\text{SOC}_{\min}(T)}^{\text{SOC}_{\min}(T)} |U_{\text{ch},3\text{C}}(T) \cdot i_{\text{ch},3\text{C}}(T)| dt}, \quad 5.5$$

mit der flächenspezifischen Energie  $W$  und den Indizes dis und ch für Entladung und Ladung.

Für den Endverbraucher von BEV ist die Schnellladefähigkeit, wie groß ist die Reichweite nach einer bestimmten Ladezeit, eine interessante Kenngröße. Technisch kann das sehr gut mit der Ladeleistung verglichen werden. Ermittelt wird diese auf Zellebene durch die spezifische Entladeenergie die pro Minute geladen wird. Im Wesentlichen entspricht dies, unter Berücksichtigung der Lade- und Entladeverluste, der gravimetrischen Ladeleistungsdichte

$$P_{\text{ch}}^m(T) = \frac{w_{\text{dis},20^\circ\text{C},\text{C}/3}^m}{t_{\text{ch},10\% \dots 80\% ,3\text{C}}(T)} = \frac{\int_{10\% \text{SOC}}^{80\% \text{SOC}} |U_{\text{dis},20^\circ\text{C},\text{C}/3} \cdot i_{\text{dis},20^\circ\text{C},\text{C}/3}| dt}{m \cdot t_{\text{ch},10\% \dots 80\% ,3\text{C}}(T)} \quad 5.6$$

mit der Zeit der Aufladung von 10 % bis 80 % SOC  $t_{\text{ch},10\% \dots 80\% ,3\text{C}}$ . Wie schon zuvor bei der Energieeffizienz wurde hier die Ladung mit dem CCCPCV-Protokoll und 3 C bei gegebener Temperatur simuliert und die CC-Entladung immer bei 20 °C mit C/3. Die volumetrische Ladeleistungsdichte ergibt sich mit

$$P_{\text{ch}}^V = P_{\text{ch}}^m \cdot \rho \quad 5.7$$

mit der Dichte der Zelle (Elektroden, Separator, Stromsammler und Elektrolyt; nicht beinhaltet sind Gehäuse und Abdeckungen)  $\rho$ .

## 5.4.2. Verhalten der internen Zustandsgrößen

In einem ersten Schritt werden die Auswirkungen des Ladeprotokolls auf die internen Zustände, insbesondere das minimale Anodenpotential und der Fortgang der Interkalation des Li in die AMs, betrachtet.



Das Anodenpotential beeinflusst während der Ladung mehrere Vorgänge. Zum einen hängt die Geschwindigkeit der Interkalation vom Anodenpotential ab, zum anderen führt ein zu niedriges Anodenpotential unter 0 V gegen Li/Li<sup>+</sup> dazu, dass Lithiumplating thermodynamisch möglich ist<sup>170</sup>. In Abbildung 5.5 ist das minimale Anodenpotential, das während der 3C CCCV-Ladung vorkommt, in Abhängigkeit vom Skalierungsfaktor und der Temperatur dargestellt. Die Abhängigkeit des minimalen Anodenpotential von den zwei variierten Parametern zeigt ein deutlich nichtlineares Verhalten. Es zeigt sich, dass das minimale Anodenpotential mit fallenden Temperaturen fällt. Bei höheren C-Raten ist diese Tendenz ebenfalls zu beobachten. Das minimale Anodenpotential ist bei der HE-Zelle generell niedriger als bei der HP-Zelle. Die Simulation zeigt, dass bei der HP-Zelle beim Skalierungsfaktor 1 und Temperaturen von 20 °C und niedriger, sowie bei der HE-Zelle bis zu einer Temperatur von 35 °C Anodenpotential kleiner 0 V auftreten.

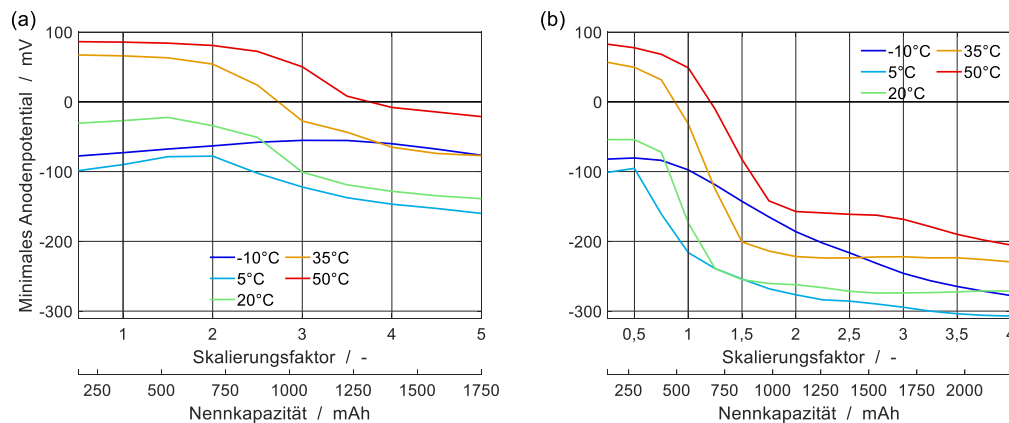


Abbildung 5.5.: Minimales Potential in der Graphitanode während einer CCCV-Ladung (C-Rate 3) für die HP-Zelle (links) und die HE-Zelle (rechts). Das Anodenpotential wird gegen eine Li/Li<sup>+</sup>-Elektrode bei 298,15 K und einer Lithium-Ionen-Konzentration von 1 mol/l angegeben. (Lizenz CC BY 4.0)

Diese Grenzen zeigen sich auch in den Datenblätter der simulierten Zellen. Die HP-Zelle hat laut Datenblatt einen maximalen Ladestrom von 2 C, bei dem das minimale Anodenpotential bei 20 °C 14,9 mV beträgt und für die HE-Zelle wird lediglich ein maximaler Ladestrom von 1 C angegeben. Hier beträgt das minimale Anodenpotential bei 20 °C 40,0 mV. Hohe Temperaturen verringern diesen Effekt und lassen bei beiden Zellen Ladeströme von 3 C zu (HP ab 35 °C, HE ab 50 °C). Yang *et al.* berichteten schon, dass das Vorheizen von Batterien auf hohe Temperaturen für die Schnellladung die Lebensdauer erheblich erhöht.<sup>171</sup>

Die Ergebnisse bei -10 °C scheinen ein anderes Verhalten als die übrigen Temperaturen aufzuweisen. Hier zeigt die Zelle ein komplett unterschiedliches Verhalten. Die CC-Phase spielt fast keine Rolle mehr und es wird aufgrund der hohen Überspannungen in der Zelle schon nach weniger als einer Minute die Ladeschlussspannung erreicht. Dadurch

wird die Zelle fast vollständig mit dem CV-Protokoll geladen. Dies führt zu dem anderen Verhalten des minimalen Anodenpotentials.

Das Heizen eines insbesondere größeren Batteriepacks ist immer mit einem nicht zu vernachlässigenden Energieverbrauch verbunden. Eine Alternative zur Vermeidung von Lithiumplating ist das Vermeiden von niedrigen Anodenpotentialen durch geeignete Ladeprotokolle, wie das im vorherigen Abschnitt vorgestellte CCCPCV-Protokoll. In Abbildung 5.6 wird anhand einer 3 C-Ladung bei 20 °C der HP-Zelle exemplarisch die Funktionsweise des CCCPCV-Protokolls und der Vergleich zum CCCV-Protokoll, gezeigt. In Feld a ist die Zellspannung über die Zeit aufgetragen. Das CCCV-Protokoll wird durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Beim CCCV-Protokoll steigt die Spannung während der CC-Phase (blaue Linie) konstant an und erreicht nach ca. 15,3 Minuten die Ladeschlussspannung  $U = 4,2\text{V}$ . Anschließend wird mit der CV-Phase (rote Linie) fortgefahren. In Feld b ist die Stromstärke über der Zeit aufgetragen. Diese ist bei der CCCV-Ladung bis zum Erreichen der Ladeschlussspannung konstant und nimmt anschließend stetig ab, bis die Abschaltstromstärke von C/20 erreicht ist. In Feld c wird der Ladungszustand über der Zeit dargestellt. Dieser steigt bis 76,1 % proportional zur Zeit an, ehe in der CP- und CV-Phase die Ladegeschwindigkeit immer langsamer wird. Abschließend ist in Feld d das Anodenpotential am Übergang Anode/Separator dargestellt. Dies ist im vorliegenden Modell die Stelle mit dem niedrigsten Anodenpotential während einer CC(CP)CV-Ladung. Bei der CCCV-Ladung ist dieses in der Zeit von 14,2 Minuten bis 17,4 Minuten, also noch deutlich in die CV-Phase hinein, negativ und erfüllt in dieser Zeit die thermodynamische Bedingung für Lithiumplating, was zur Degradation der Zelle führen kann.

Neben dem CCCV-Protokoll wird in der Grafik auch das CCCPCV-Protokoll (durchgezogene Linie) dargestellt. Der Unterschied der beiden Protokolle ist in Feld d deutlich zu erkennen, anstatt weiter zu sinken, wird das Anodenpotential nach 13,6 Minuten mit der CP-Phase (grüne Linie) auf einem Niveau von 10 mV gehalten. Neben dem positiven Effekt, dass die Bereiche für Lithiumplating nicht erreicht werden, führt dies zu einer früheren Reduzierung der Stromstärke und verlangsamt die Ladung. Dies schlägt sich in der langsamer steigenden Zellspannung und dem langsamer steigenden SOC nieder. Insgesamt wird die Ladung mit dem CCCPCV-Protokoll etwas langsamer, was mit dem Ziel der Schnellladung in Konflikt steht. Auf diesen Zielkonflikt wird später nochmals eingegangen.

Das zeitliche Verhalten der Stöchiometrie in den AM entlang der Mesoskala ist in Abbildung 5.7 am Beispiel einer 3 C-CCCPCV-Ladung bei 20 °C der HP-Zelle dargestellt. Die drei Spalten stehen für die drei Phasen der Ladung (CC, CP und CV) und die drei Reihen für 3 verschiedene Skalierungsfaktoren (1, 3 und 5). Beim Skalierungsfaktor 1 (obere Reihe) ist in allen 3 Phasen ein gleichmäßiges Verhalten der Stöchiometrie in den AMs festzustellen und es kommt nur zu minimalen Gradienten entlang der einzelnen Elektroden. Je dicker die Zellen werden, desto größer werden die Gradienten. In der

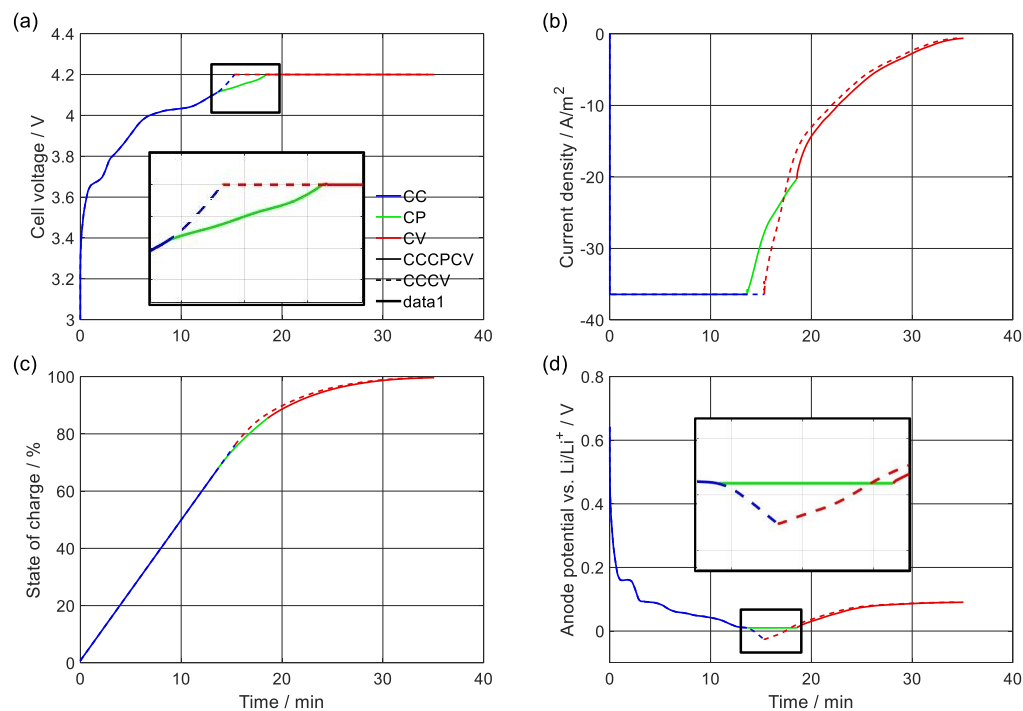


Abbildung 5.6.: Gegenüberstellung des CCCV (durchgezogene Linie) und CCCPCV-Ladeprotokolls (gestrichelte Linie) während einer 3C CC(CP)CV-Ladung der HP-Zelle bei 20 °C. (a) Zellspannung, (b) Stromdichte, (c) SOC und (d) Anodenpotential am Anoden-Separator Übergang. (Lizenz CC BY 4.0)

dritten Reihe beim Skalierungsfaktor 5 sind diese am ausgeprägtesten. Hier sind deutliche Gradienten sowohl in Anode als auch in der Kathode zu erkennen. Bei der Graphitanode sind die Gradienten derart ausgeprägt, dass diese zum Ende der CV-Ladung weiterhin vorhanden sind. Gleichzeitig liegt die Stöchiometrie bei allen drei Dicken im Mittel etwa auf dem gleichen Niveau bei 0,65, was einem SOC von 100 % entspricht. Je dicker jedoch die Zelle ist, desto mehr besteht das Ungleichgewicht in der Anode selbst. Es ist zu berücksichtigen, dass die jeweils dargestellten Stöchiometriewerte die Mittelwerte der Partikel darstellen. Umso interessanter ist es, dass, obwohl das Anodenpotential am Übergang Anode/Separator bei allen drei Dicken über die komplette CP-Phase konstant bei 10 mV ist, die Bandbreite der Stöchiometriewerte an dieser Stelle sehr groß ist. Dieses Verhalten ist auch ein Indiz dafür, dass es mit zunehmender Elektrodendicke zu höheren Gradienten in den Partikeln kommen muss.

### 5.4.3. Energiedichte während der Entladung

Bei einem BEV ist die während der Entladung zur Verfügung stehende Energie maßgeblich für die Reichweite. In Kombination mit einem beschränkten Bauraum und dem Ziel, das Gewicht möglichst gering zu halten, ist es wichtig, dass die LIBn eine möglichst große

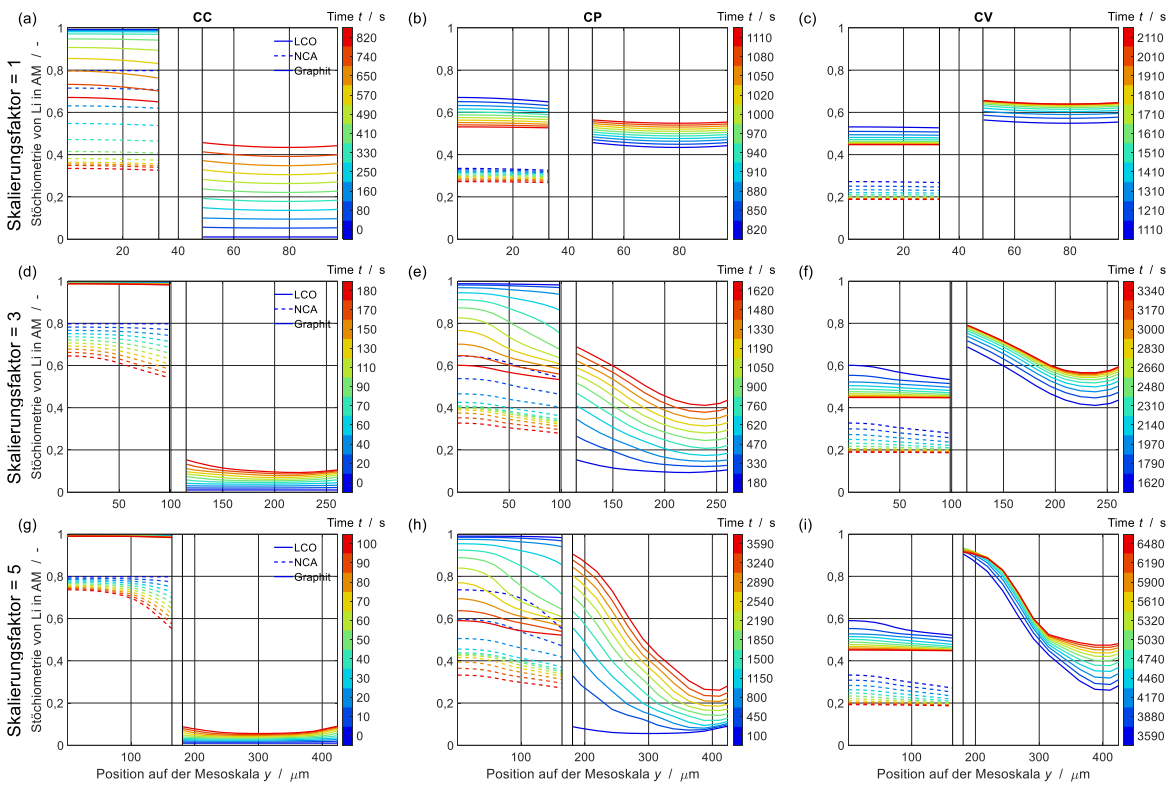


Abbildung 5.7.: Zeitlicher Verlauf der mittleren Lithiumkonzentration der Partikel in Abhängigkeit von der Position auf der Mesoskala  $y$  in der HP-Zelle während einer 3 C-CCCPCV-Ladung bei 20 °C. Von oben nach unten entsprechen die Reihen den Skalierungsfaktoren 1, 3, 5. Die Spalten entsprechen von links nach rechts den Abschnitten der Ladung, CC, CP und CV. Die Mesoskala  $y$  ist fortlaufend über Kathode, Separator und Anode (siehe Abbildung 5.1). (Lizenz CC BY 4.0)

gravimetrische und volumetrische Energiedichte aufweisen. Mithilfe des vorgestellten Modells werden die Energiedichten in Abhängigkeit der Zelldicke (Skalierungsfaktor) und der Temperatur ermittelt. Dabei wird die Zelle mit einer definierten Temperatur mit dem CCCPCV-Protokoll vollständig geladen und anschließend, wie in Abschnitt 5.4.1 beschrieben, mit C/3 entladen. Hierbei ist zu beachten, dass der SOC am Ende der Ladung bei dicken Elektroden und/oder niedrigen Temperaturen, aufgrund von hohen Überspannungen, unter 100 % liegen kann.

In Abbildung 5.8 sind die gravimetrische und volumetrische Energiedichte, der SOC am Ende der Entladung und die Energieeffizienz der Simulationen dargestellt. In den Feldern a-d werden die verschiedenen Energiedichten der zwei Zellen gezeigt. Die Originalzellen (Skalierungsfaktor = 1) erreichen Energiedichten von 403 Wh/l (vol.)/152 Wh/kg (grav.) für die HP-Zelle und 517 Wh/l (vol.) und 204 Wh/kg (grav.) für die HE-Zelle. Für beide Zellen werden höhere Werte erreicht, als im Datenblatt beschrieben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Gehäuse und auch Abdeckungen nicht berücksichtigt werden in der Berechnung.

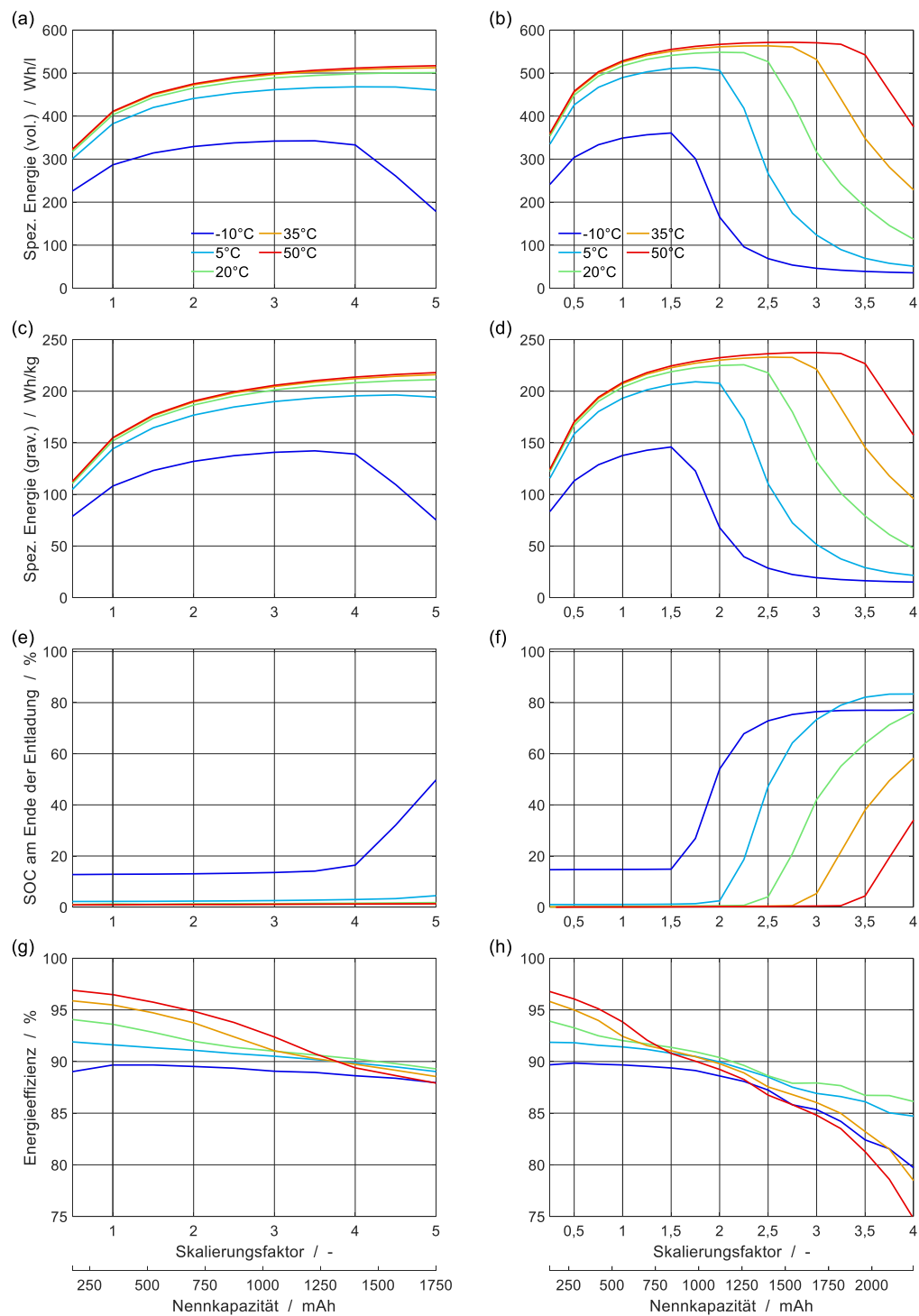


Abbildung 5.8.: (a) + (b) Volumetrische und (c) + (d) gravimetrische Energiedichte (Gleichung 5.6 und Gleichung 5.7) während einer C/3 Entladung, (e) + (f) SOC am Ende der Entladung und (g) + (h) Energieeffizienz für einen Lade-/Entladezyklus in Abhängigkeit der Elektrodenstärke und Zelltemperatur für die HP-Zelle (links) und die HE-Zelle (rechts). (Lizenz CC BY 4.0)

Die Änderungen aufgrund der Variation der Temperatur und der Dicken unterscheiden sich grundlegend. Steigende Temperaturen führen immer zu höheren Energiedichten. Zunehmende Skalierungsfaktoren führen zuerst zu einer Zunahme der Energiedichten, welche in Abhängigkeit von der Temperatur früher oder später wieder abnehmen. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Temperatur der optimale Skalierungsfaktor größer wird. Grundsätzlich ist die höhere Energiedichte bei steigenden Skalierungsfaktoren auf das Verhältnis aktiver Bestandteile (AMs) zu passiven Bestandteilen (Stromsammeler und Separator), welche in der Studie auch konstant gehalten werden, zurückzuführen. Insbesondere bei der HE-Zelle zeigen sich die Maxima der Energiedichte bei den verschiedenen Temperaturen deutlich. Bei der HE-Zelle liegt das Maximum beim Skalierungsfaktor 2,0 bei 548 Wh/l (vol.) und 225 Wh/kg (grav.).

Zur Erklärung der abnehmenden Energiedichten ist es notwendig die SOC-Werte am Ende der Entladung in Abbildung 5.8 e und f zu betrachten. Hierbei ist zu erkennen, dass mit zunehmender Schichtdicke und abnehmender Temperatur der minimal erreichbare SOC am Ende der Entladung steigt und somit weniger Energie aus den Zellen genutzt werden kann. Dies lässt sich mit den steigenden Überspannungen bei dickeren und kälteren Zellen erklären und führt bei der HE-Zelle zu SOC-Werten am Ende der Entladung größer 80%. Anhand der vorliegenden Ergebnisse lassen sich die Auswirkungen des Verhältnisses zwischen elektrochemisch aktiven und passiven Bestandteilen einerseits und den kinetischen Möglichkeiten, Energie aus der Zelle zu nutzen, andererseits gut erkennen.

Überspannungen sind für den Innenwiderstand und damit für irreversible Wärmeverluste der Zelle im Betrieb verantwortlich. Die Zykluseffizienz ist daher ein weiterer wichtiger Parameter von Lithium-Ionen-Batteriezellen, da niedrige Effizienzen den Gesamtenergieverbrauch erhöhen und höhere Anforderungen an das Kühlsystem stellen. Die Energieeffizienz für einen Lade-/Entladezyklus sind in Abbildung 5.8 g und h dargestellt. Im Gegensatz zu den Energiedichten weist die Energieeffizienz ein monotones Verhalten über die gesamte Bandbreite der Skalierungsfaktoren auf und ein nicht monotones hinsichtlich des Temperaturverhaltens. Die Energieeffizienz weist für die meisten untersuchten Dicken (HP: alle, HE:  $\leq 2$ ) Wirkungsgrade von 88 % bis 97 % auf. Im Vergleich weist die HP-Zelle bei hohen Skalierungsfaktoren geringfügig bessere Wirkungsgrade als die HE-Zelle auf. Insgesamt sind die Änderungen bei den Wirkungsgraden deutlich geringer als bei den Energiedichten.

### 5.4.4. Ladezeiten und Ladeleistung

Die Schnellladefähigkeit von LIB spielt insbesondere bei Zellen für BEV eine wichtige Rolle. Maßgeblich für die Schnellladefähigkeit ist wie viel Energie in welcher Zeit geladen werden kann, d. h. wie hoch die Ladeleistung und die damit verbundene Ladezeit ist.

Insbesondere für Langstreckenfahrten wird diese Fähigkeit als elementar für eine hohe Kundenakzeptanz angesehen. Hierfür wurde mit den zwei vorliegenden Modellen die Ladezeiten und Ladeleistungen für unterschiedliche Dicken und Temperaturen untersucht. Da insbesondere mit hohen SOC die Ladezeiten deutlich länger werden, wird im Folgenden der Bereich von 10 % bis 80 % SOC beobachtet.

In Abbildung 5.9 sind die Ergebnisse für die Ladezeit und die Ladeleistung sowohl gravimetrisch als auch volumetrisch für die HP- und HE-Zelle dargestellt. Mit zunehmender Dicke und fallender Temperatur ist ein Anstieg der Ladezeiten festzustellen. Es zeigt sich, dass die Temperatur maßgeblich für den Unterschied zwischen CCCPCV- und CCCV-Ladung ist und die Zelldicke nahezu keine Rolle spielt. Die minimale Ladezeit für beide Zellen beträgt 14 min, dies entspricht auch der Dauer für eine 3 C Ladung von 10 % bis 80 % SOC. Bei 20 °C können bis zu einem Skalierungsfaktor von 1,5 (HP) bzw. 0,75 (HE) diese Ladezeiten erreicht werden. Bei 35 °C erhöht sich die maximale Zelldicke auf die Skalierungsfaktoren 2,5 (HP) und 1,0 (HE). Neben der minimalen Ladezeit ist festzustellen, dass sich die Ladezeiten für die CCCPCV- und CCCV-Ladung bei 35 °C und 50 °C quasi nicht unterscheiden. Dies zeigt ein weiteres Mal, dass man mit hohen Temperaturen niedrige Anodenpotentiale zuverlässig vermeiden kann.

Neben der Ladezeit/Ladeleistung ist der Bauraum und die Masse der Batteriesysteme eines BEV ein limitierender Faktor. Daher wird die mögliche Entladeenergie pro Minute Ladung, also die Ladeleistung  $P_{\text{ch}}^m$  und  $P_{\text{ch}}^V$  aus den Gleichungen 5.6 und 5.7, für die beiden Zellen ermittelt. Die entsprechenden Werte wurden für die verschiedenen Skalierungsfaktoren und Temperaturen mit dem CCCPCV-Ladeprotokoll simuliert. In Abbildung 5.9 c bis f werden die Ergebnisse dieser Simulationen dargestellt. In allen vier dargestellten Diagrammen ist ein klares Maximum der Ladeenergie festzustellen. D. h. es gibt ein klares Optimum für den Zielkonflikt Ladeleistung/Ladezeit (Schnellladefähigkeit) gegen Entladeenergiedichte (Reichweite). Das Verhalten der vol. und grav. Ladeleistung ist qualitativ gleich. Vom Optimum ausgehend hin zu geringeren Zelldicken ist nur ein flacher Abfall der spezifischen Ladeleistung festzustellen. Dies führt zwar zu einer gewissen Ungenauigkeit der Position des Optimums, kann sich in der Praxis jedoch auch als Vorteil erweisen, da hierdurch Fertigungstoleranzen bei der Dicke der Bauteile nicht so stark ins Gewicht fallen.

Mit steigenden Temperaturen ist wiederum eine Zunahme der Dicke für die maximal möglichen Ladeleistungen festzustellen. Es zeigt sich auch, dass die maximale Ladeleistung für die HP- und HE-Zelle ähnlich ist. Das Optimum jedoch bei verschiedenen Zelldicken und unterschiedlichen nominellen Kapazitäten (2. x-Achse) erreicht wird. Dies zeigt, dass der Unterschied der zwei simulierten Zellen nicht nur die unterschiedlichen Elektrodendicken ist.

Bei einer Ladetemperatur von 35 °C wird das Optimum mit der HP-Zelle beim Skalierungsfaktor 2,5 mit 23,7 Wh/(min·l) und 9,68 Wh/(min·kg) erreicht. Mit der HE-Zelle

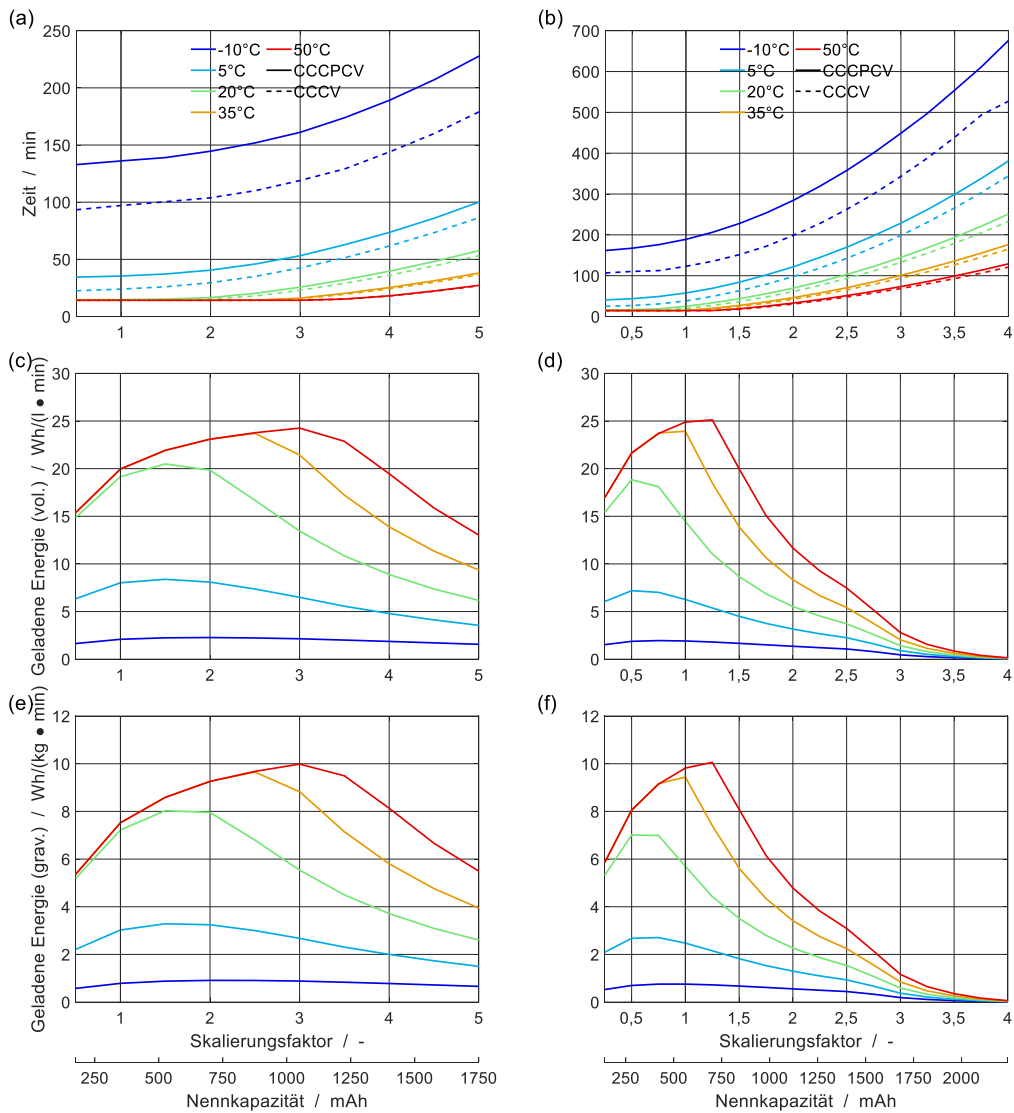


Abbildung 5.9.: (a) + (b) Ladezeit von SOC 10 % bis 80 %, (c) + (d) volumetrische und (e) + (f) gravimetrische Energiedichte der geladenen Energie pro Minute in Abhängigkeit der Elektrodendicke und Zelltemperatur für die HP-Zelle (links) und die HE-Zelle (rechts). (Lizenz CC BY 4.0)



wird dieses beim Skalierungsfaktor 1,0 mit 23,8 Wh/(min·l) und 9.39 Wh/(min·kg) erreicht. Die daraus resultierenden absoluten Elektrodendicken hierbei sind 122,75 µm/82,25 µm (HP, Anode/Kathode) und 90 µm/75 µm (HE, Anode/Kathode). Die erreichte Schnellladedauer für den SOC-Bereich von 10 % bis 80 % ist 14,2 Minuten (HP) und 15,2 Minuten (HE). Die volumetrische Energiedichte für die vollständige Entladung (100 % bis 0 % SOC) bei 20 °C und C/3-Rate beträgt für diese Zellkonzepte 479 Wh/l (HP) und Wh/1517 (HE). Bei der Schnellladung liegt der Vorteile bei der HP-Zelle, während die HE-Zelle leichte Vorteile bei der verfügbaren Entladeenergie hat. Interessant ist auch, dass das Optimum der HE-Zelle beim Skalierungsfaktor 1, also der Originaldicke, liegt.

Hier und auch schon in den vorhergehenden Abschnitten zeigt sich das bessere Verhalten der Zellen hinsichtlich der untersuchten Parameter bei höheren Temperaturen, was den Rückschluss zulassen könnte, dass höhere Temperaturen gut für die Zelle sind. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass mit zunehmender Temperatur auch die Alterung der Zelle aufgrund der sich beschleunigenden Nebenreaktionen (z. B. SEI-Bildung) zunimmt<sup>23,172</sup>. Die Untersuchung dieser Alterungseffekte ist jedoch kein Bestandteil dieser Studie und wurde daher nicht weiter betrachtet.

### 5.4.5. Analyse der Überspannungen

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt das nichtlineare makroskopische Entlade- und Ladeverhalten der beiden Zellen in Abhängigkeit der Zelldicke (dem Skalierungsfaktor) gezeigt wurden, sollen nun anhand der Überspannungen die Ursachen dieses Verhaltens gezeigt werden. Hierzu wird die Gesamtüberspannung

$$\eta = U - U_{\text{eq}} \quad \text{vgl. Gleichung 2.9} \quad 5.8$$

wie in Abschnitt 4.1 beschrieben aufgeteilt. Die Überspannung wird in ohmsche Überspannung des Stromsammlersystems, ohmsche Überspannung und Konzentrationsüberspannung des Elektrolyten, Konzentrations- und Aktivierungsüberspannung der AM aufgeteilt. Die Definition der Beiträge wird in Abschnitt 4.1 gezeigt.

In Abbildung 5.10 sind die Ergebnisse der Überspannungsanalyse dargestellt. In der oberen Reihe werden die Überspannungen bei SOC 10 % während der Ladung und in der unteren bei SOC 80 % während der Entladung gezeigt. Die relativ frühen SOC-Werte führen dazu, dass die Zeitpunkte, zu denen die Überspannungen gezeigt werden in der CC-Phase der Ladung und Entladung liegen. Für die Ladung und Entladung wurden die gleichen Betriebsbedingungen wie im vorangegangenen Abschnitt (Ladung: 3C, Entladung C/3) bei 20 °C verwendet. In Feld a sind die Überspannungen der 3C-Ladung der HP-Zelle in Abhängigkeit der Zelldicke (des Skalierungsfaktors) dargestellt. Die Basisvariante Skalierungsfaktor = 1 hat eine Gesamtüberspannung von 0,2 V. Hauptanteil

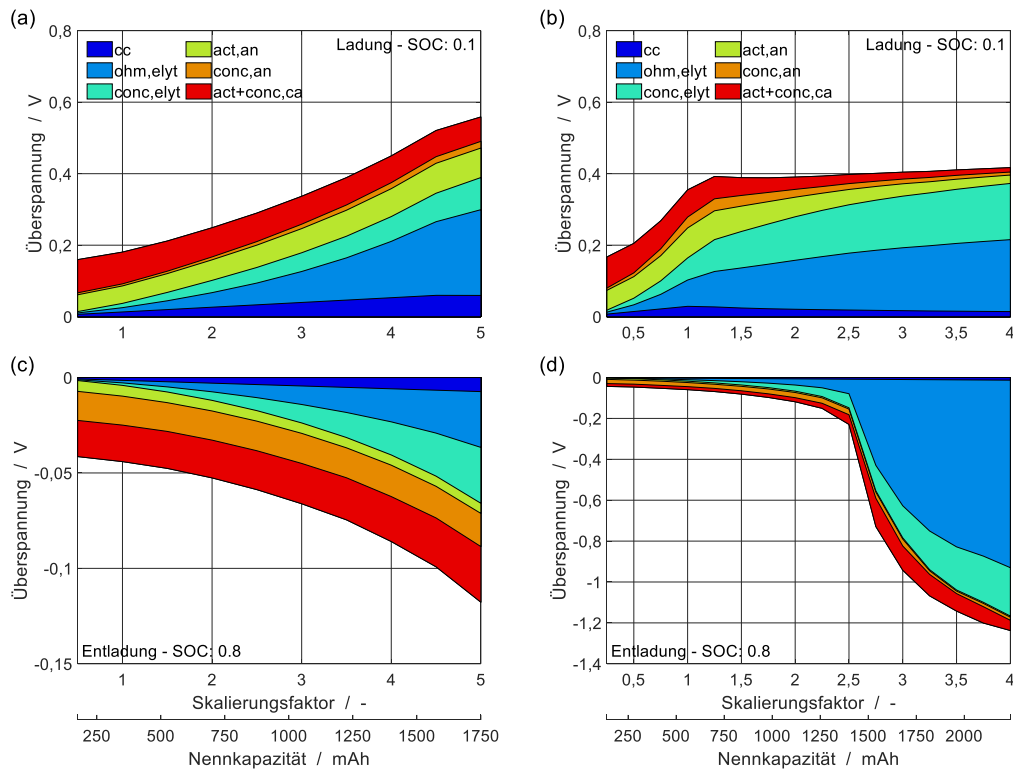


Abbildung 5.10.: Analyse der Überspannungen für die HP-Zelle (links) und die HE-Zelle (rechts) in Abhängigkeit zum Skalierungsfaktor während der Ladung mit einer 3C-Rate (a) + (b) und der Entladung mit C/3 (c) + (d) bei 20°C Zelltemperatur. Die Zuordnung der Überspannungen ist wie folgt: cc - ohmsche Überspannung im Stromsammlersystem; ohm,elyt - ohmsche Überspannung im Elektrolyten; conc,elyt - Konzentrationsüberspannung im Elektrolyten; act,an - Aktivierungsüberspannung an der Anode; conc,an - Konzentrationsüberspannung an der Anode im Graphit; act+conc,ca - kombinierte Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannungen an der Kathode. (Lizenz CC BY 4.0)

hierbei ist die Konzentrations- und Aktivierungsüberspannung der Kathode gefolgt von der Aktivierungsüberspannung der Anode und die weiteren Überspannungen stellen nur eine untergeordnete Rolle dar. Mit zunehmender Dicke nimmt die Überspannung immer weiter nichtlinear zu bis zu einer Überspannung von 0,56 V.

Während die bisher dominierenden Überspannungen annähernd gleich bleiben, nimmt die ohmsche Überspannung des Elektrolyten bis auf einen Wert von 0,24 V und die Konzentrationsüberspannung des Elektrolyten bis auf 0,09 V zu. Schließlich machen die Überspannungen des Elektrolyten 59 % der Gesamtüberspannung aus. Gleichzeitig dazu nimmt die Überspannung des Stromsammlersystems zu, was auf die höheren Ströme aufgrund der höheren Dicken zurückzuführen ist.

In Feld c ist die Analyse der C/3 Entladung der HP-Zelle zu sehen. Im Gegensatz zur Ladung ist hier, gemäß der Definition für die Überspannung, die Überspannung negativ.

Der Betrag dieser ist bei der Basisvariante 0,04 V und deutlich niedriger als bei der Ladung, was an der deutlich geringeren C-Rate liegt. Das Verhalten der Überspannungen und auch die relative Zunahme sind jedoch sehr ähnlich der Ladung. Der Anteil der Verlustprozesse im Elektrolyten liegen beim Skalierungsfaktor 5 bei 50 %. Das Verhalten der HE-Zelle in Feld b und d gestaltet sich grundsätzlich ähnlich, wobei die ohmschen Überspannungen und Konzentrationsüberspannungen des Elektrolyten noch dominanter sind. Zudem ist bei der Ladung festzustellen, dass die Zelle ab einem Skalierungsfaktor von 1,25 in der CV-Phase der Ladung angekommen ist. Bei der Entladung ist ab dem Skalierungsfaktor von 2,5 eine deutliche Steigerung der Überspannungen im Vergleich zu den niedrigeren Skalierungsfaktoren festzustellen.

Schließlich zeigt sich in den Ergebnissen, dass das Zellverhalten trotz gleicher nomineller Kapazität, stark unterschiedlich ist. Bei 1750 mAh zum Beispiel hat die HP-Zelle eine Entladeüberspannung bei 80 % SOC von -0,12 V, während die HE-Zelle hier -1,0 V Überspannung aufweist. Es zeigt sich, dass das makroskopische Zellverhalten nicht nur von der Elektrodendicke, sondern auch von den weiteren Designparametern (z. B. absolute und relative Elektrodendicke, Volumenbrüche der Aktivmaterialien, ...) abhängig ist.

## 5.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Kompromiss zwischen Energie und Leistung bei LIB betrachtet. Als Basis für Vergleiche dienten eine HE- und eine HP-Zelle. Für die HP-Zelle wurde das vollständig parametrisierte Modell aus den vorhergehenden Kapiteln verwendet. Für die HE-Zelle wurde eine LIB des gleichen Herstellers KOKAM verwendet, diese musste noch parametrisiert werden. Das Hauptaugenmerk lag auf dem kombinierten Entlade- und Ladeverhalten der LIB. Es wurden systematische Parametervariationen (Temperatur, Elektrodendicke, Art des Ladeprotokolls) durchgeführt und charakteristische Kennwerte (volumetrische und gravimetrische Energiedichten, absolute und spezifische Ladezeiten, minimale Anodenpotentiale) mithilfe der Simulationsergebnisse quantifiziert. Die Ergebnisse führen zu einem besseren Verständnis des beschriebenen Zielkonflikts und geben Hinweise auf Lösungsmöglichkeiten dessen.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Um die Energiewende erfolgreich absolvieren zu können, bilden LIBn eine der Schlüsseltechnologien. Die immer steigenden Ansprüche führen dazu, dass die LIBn immer weiter optimiert werden müssen, um bessere Leistungskennwerte zu erreichen und den Bedarf an limitierten Rohstoffen zu reduzieren. Zum besseren Verständnis des Verhaltens von LIBn und später auch zur simulationsbasierten Weiterentwicklung derselbigen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein P3D-Modell zur Simulation von LIB vorgestellt und angewendet.

Das in der Arbeit verwendete P3D-Modell basiert auf einem erweiterten Newman-Modell, welches in der Ausgangsform von Kupper und Bessler vorgestellt wurde.<sup>8</sup> Die LIB wird hierbei durch drei miteinander gekoppelte Skalen dargestellt. Dabei stelle jede der drei Skalen einen eindimensionalen Raum dar. Die drei Skalen sind: (i) Die Makroskala (Zellebene), auf welcher die Temperaturverteilung durch die Zelle und eventuelle passive angrenzende Bauteile simuliert wird. (ii) Die Mesoskala (Elektrodenpaarebene), hier wird der Massen- und Ladungstransport im Elektrodenpaar berechnet. (iii) Auf der Mikroskala (Partikelebene) wird der Massentransport (Lithiumtransport) durch Festkörperdiffusion in den AM-Partikeln beschrieben. Gekoppelt sind die Skalen durch die Wärmequelltherme und die Ladungstransferreaktionen an den Oberflächen der AM-Partikel.

Ziel der Arbeit war es, die Referenzzelle – KOKAM SLPB 283452H – des Graduiertenkollegs SiMET simulationsbasiert zu charakterisieren. Bei dieser Zelle handelt es sich um eine Hochleistungs-Pouchzelle. In der negative Elektrode wird Graphit als AM verwendet. Die positive Elektrode ist eine Mischelektrode mit den zwei AMs LCO/NCA. Ein Hauptaugenmerk wurde auf das Verhalten der Mischelektrode gelegt, insbesondere das Zusammenspiel der verschiedenen AM untereinander wurde untersucht. Um die Zelle und die dazu vorhandenen Versuche simulieren zu können und das Verhalten der verschiedenen AM untereinander untersuchen zu können, wurden am Ausgangsmodell zwei Erweiterungen vorgenommen. Hierfür wurde die erste Erweiterung des Modells eingeführt, die es ermöglicht, Elektroden mit einer beliebigen Anzahl von AMs in einer Elektrode zu simulieren. Für die Experimente wurde die Zelle in einen Aluminiumhalter eingespannt. Die dafür verwendeten Aluminiumplatten sind thermisch relevant. Um dies im Makromodell abbilden zu können, wurde als zweite Erweiterung die Möglichkeit geschaffen, auch elektrochemisch inaktive, aber thermisch relevante Anbauten simulieren zu können.

Zur Umsetzung des Modells wurde der *in-house Code* DENIS verwendet. Die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden mittels Cantera simuliert und als Löser des von DENIS bereitgestellten Differentialgleichungssystems wurde LIMEX verwendet. Als Nutzerschnittstelle zur Durchführung von Simulationen und dem Post-Prozessing wurde MATLAB<sup>®</sup> verwendet. Zur Parametrierung des Modells wurden geometrische Messungen und Experimente herangezogen, sowie Literaturrecherchen durchgeführt. Bei den Messungen und Experimenten konnte auf Ergebnisse aus der Arbeitsgruppe zurückgegriffen werden. Die vorgenommene Parametrierung wurde anschließend anhand der vorhandenen Experimente validiert. Die Validierung wurde einerseits im Zeitbereich (anhand von Entlade-/Ladezyklen) über einen breiten Bereich von SOC, C-Raten und Temperaturen, als auch im Frequenzbereich (anhand von EIS) durchgeführt. Es konnte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten festgestellt werden. Eine Ausnahme bildete das niederfrequente Impedanzverhalten, welches durch die Festkörperdiffusion in den AM-Partikeln geprägt ist und deutliche Abweichungen zeigt. Zur Validierung wurden im ersten Schritt die internen Zustände des P3D-Modells der LIB dargestellt. Die endlichen Transportraten führen hierbei zu signifikanten Gradienten auf allen Skalen. In der Mischkathode ist während der Zyklen neben dem intrapartikulären Ungleichgewicht der einzelnen AM auch ein interpartikuläres Ungleichgewicht zwischen den Partikeln der einzelnen AMs zu erkennen.

Nachdem das Modell validiert war, wurde die Charakterisierung durchgeführt. Hierbei wurden drei Methoden zur Charakterisierung der LIB vorgestellt: (i) Aufteilung der Überspannungen, (ii) partielle elektrochemische Impedanzspektroskopie und (iii) Sensitivitätsanalyse.

Folgende Ergebnisse wurden im Rahmen der modellbasierten Charakterisierung erreicht:

- Physikalisch-chemische Modellausdrücke und Simulationsmethoden wurden entwickelt, um verschiedene Beiträge zur Gesamtüberspannung der Zelle zu quantifizieren: ohmsche Überspannungen des Stromabnahmesystems und des Elektrolyten; Konzentrationsüberspannungen des Elektrolyten; Aktivierungsüberspannungen aller AMs und Konzentrationsüberspannungen aller AMs. Neben dem nichtlinearen Verhalten der einzelnen Überspannungsbeiträge in Abhängigkeit von den Betriebsparametern (C-Rate und Temperatur) wurde gezeigt, dass insbesondere bei hohen Strömen die Konzentrationsüberspannung im Graphit dominierend ist.
- Es wurde das Konzept der partiellen elektrochemischen Impedanzspektroskopie eingeführt, wodurch die Frequenzantwort der einzelnen Überspannungsanteile simuliert werden kann. Dies ermöglicht es, die Frequenzantwort der Zelle in die einzelnen Beiträge aufzuteilen und deren Impedanzmerkmale zu analysieren. Im Gegensatz zu den Ergebnissen im Zeitbereich stammt im Frequenzbereich der dominierende Anteil von der Kathode.

- 
- Der Einfluss des Zelldesigns und der Materialparameter auf globale Zellgrößen wie Kapazität, Innenwiderstand und Impedanz wurde durch eine Sensitivitätsanalyse systematisch untersucht. Die Ergebnisse zeigen unterschiedliche Sensitivitäten der Observablen hinsichtlich der untersuchten Parameter. Ein dominanter Parameter konnte nicht festgestellt werden, dies deutet auf ein gutes Zelldesign hin.
  - Die positive Mischelektrode der untersuchten Zelle führt zu einer Steigerung der Komplexität, nicht nur bei der Methodik, sondern auch bei der Interpretation der Ergebnisse. Die zwei AMs weisen untereinander eine starke Abhängigkeit auf. Diese zeigt sich insbesondere in den betreffenden Teilimpedanzen und bei den Kreuzempfindlichkeiten zwischen den AMs in der Sensitivitätsanalyse.

Auch in diesem Kapitel zeigte sich die Komplexität, die entsteht, wenn mehrere verschiedene AMs in einer Elektrode verwendet werden. Sowohl Zellspannung als auch die Gesamtimpedanz der Zelle erhält man nicht als Summe des Verhaltens der AMs.

Im letzten Abschnitt wurde das Spannungsfeld zwischen Energie und Leistung einer LIB näher beleuchtet. Als Basis diente die in den bisherigen Kapiteln vorgestellte HP-LIB und eine weitere für dieses Kapitel parametrisierte, vom gleichen Hersteller KO-KAM stammende, HE-LIB. Es wurde das kombinierte Entlade- und Ladeverhalten der zwei LIBn untersucht. Hierbei wurden mittels einer systematischen Parametervariation (Temperatur, Elektrodendicke, Art des Ladeprotokolls) wichtige Kennwerte (volumetrische und gravimetrische Energiedichten, absolute und spezifische Ladezeiten, minimale Anodenpotentiale) verglichen.

Die wichtigsten Ergebnisse der Parameterstudie sind:

- Hohe Temperaturen während des Ladevorgangs ( $\geq 35^\circ\text{C}$ , abhängig von der Elektrodendicke) oder die Verwendung des CCCPCV-Ladeprotokolls (d. h. die Einführung einer Phase mit konstantem Anodenpotential zwischen den typischen Phasen, konstanter Strom und konstante Spannung) verhindern niedrige Anodenpotentiale während des Ladevorgangs. Dadurch werden Zustände, in denen Lithiumplating möglich ist, vermieden. Das CCCPCV-Ladeprotokoll führt hierbei, insbesondere bei niedrigen Temperaturen (bis zu 40 % bei  $-10^\circ\text{C}$ ), zu längeren Ladezeiten im Vergleich zum CCCV-Ladeprotokoll.
- Bei der Variation der Elektrodendicke ist ein Maximum der Energiedichte während der Entladung vorhanden. Hierbei zeigt sich das Spannungsfeld zwischen dem Verhältnis von aktiven und passiven Komponenten und nutzbarem SOC-Bereich bei zunehmender Elektrodendicke. Die Analyse der Überspannungen zeigt bei dicken Elektroden, dass die Leitfähigkeit und die Diffusivität des Elektrolyten die begrenzenden Verlustfaktoren sind.
- Als Kennzahl für den Kompromiss zwischen hoher Entladeenergie und hoher Ladeleistung wurde das Verhältnis zwischen der entladenen Energie bei einer

C/3-Entladung und der erforderlichen Ladezeit für eine 3C-Schnellladung mit dem CCCPCV-Protokoll verwendet. Hierbei wurde ein deutliches Maximum in Abhängigkeit der Elektrodendicke festgestellt. Bei 35 °C war das Optimum ein HE-Elektrodendesign, die spezifische Ladeleistung lag bei  $23,8 \frac{\text{Wh}}{\text{min l}}$ , die Ladezeit war 15,2 min (20 % bis 80 % SOC) und die Entladedichte lag bei  $517 \frac{\text{Wh}}{\text{l}}$ .

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden und den gewonnenen Erkenntnissen wurden Möglichkeiten aufgezeigt, wie das vorgestellte P3D-Modell zur Simulation und damit auch zur Optimierung eingesetzt werden kann. Mit diesem Modell als Basis hat man in Kombination mit einer Datenbank für Aktivmaterialien die Möglichkeit, verschiedenste LIBn zu simulieren und dabei das Verhalten unterschiedlicher Kombinationen von Elektrodenzusammensetzungen zu betrachten, bevor diese im Versuch erarbeitet werden. Der Aufbau einer solchen Datenbank als Basis weiterer Modelle ist ein möglicher nächster Schritt. Ebenso sind weitere Verbesserungen des Modells möglich, bei denen insbesondere das Impedanzverhalten bei niedrigen Frequenzen betrachtet wird.



# A. Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

## Veröffentlichungen

- S. Carelli, M. Quarti, M. C. Yagci und W. G. Bessler, „Modeling and Experimental Validation of a High-Power Lithium-Ion Pouch Cell with LCO/NCA Blend Cathode,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 166, Nr. 13, A2990–A3003, 2019, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.0301913jes
- M. Quarti und W. G. Bessler, „Model-Based Overpotential Deconvolution, Partial Impedance Spectroscopy, and Sensitivity Analysis of a Lithium-Ion Cell with Blend Cathode,“ *Energy Technology*, Jg. 9, Nr. 6, S. 2001 122, 2021, ISSN: 21944288. DOI: 10.1002/ente.202001122
- M. Quarti, A. Bayer und W. G. Bessler, „Trade-off between energy density and fast-charge capability of lithium-ion batteries: A model-based design study of cells with thick electrodes,“ *Electrochemical Science Advances*, Jg. 3, Nr. 1, e2100161, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/elsa.202100161>

## Konferenzbeiträge

- M. Quarti, S. Carelli, M. Mayur, M. C. Yagci und W. G. Bessler, „Lithium-ion pouch cell with LCO/NCA cathode: Development and experimental validation of a P3D model with blend electrodes,“ *Modval 2018*, Apr. 2018
- M. Quarti, S. Carelli, M. Mayur, M. C. Yagci und W. G. Bessler, „Model development and validation of a lithium-ion pouch cell with LCO/NCA blend cathode,“ *19th International Meeting on Lithium Batteries*, Juni 2018
- M. Quarti, S. Carelli, M. Mayur, M. C. Yagci und W. G. Bessler, „Thermo-electrochemical modeling of a commercial high-power lithium-ion pouch cell with blend cathode,“ *Kraftwerk Batterie 2019*, Apr. 2019

- M. Quarti, A. Bayer und W. G. Bessler, „Trade-off between energy density and fast-charge capability: A model-based design study for understanding the behavior of thick electrodes,“ *Kraftwerk Batterie 2022*, Apr. 2022

## B. Literaturverzeichnis

- [1] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho und G. Pasaoglu, „The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 89, S. 292–308, 2018, ISSN: 1364-0321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>.
- [2] T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L. K. Ono und Y. Qi, „Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies,“ *J. Mater. Chem. A*, Jg. 7, S. 2942–2964, 7 2019. DOI: [10.1039/C8TA10513H](https://doi.org/10.1039/C8TA10513H). Adresse: <http://dx.doi.org/10.1039/C8TA10513H>.
- [3] T. Wöhrle, „Lithium-Ionen-Zelle,“ in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, R. Korthauer, Hrsg., Berlin, Heidelberg und s.l.: Springer Berlin Heidelberg, 2013, S. 107–117, ISBN: 978-3-642-30652-5.
- [4] M. Loßner, D. Böttger und T. Bruckner, „Wirtschaftliches Potential virtueller Kraftwerke im zukünftigen Energiemarkt – Eine szenariobasierte und modellgestützte Analyse,“ *Zeitschrift für Energiewirtschaft*, Jg. 39, Nr. 2, S. 115–132, Juni 2015. DOI: [10.1007/s12398-015-0153-4](https://doi.org/10.1007/s12398-015-0153-4).
- [5] J. Wood, *Batteries are a key part of the energy transition. Here’s why*, <https://www.weforum.org/agenda/2021/09/batteries-lithium-ion-energy-storage-circular-economy/>, Accessed: 2023-10-10, 21. Sep. 2021.
- [6] C. Neef, T. Schmaltz und A. Thielmann, *Recycling von Lithium-Ionen Batterien: Chancen und Herausforderungen für den Maschinen- und Anlagenbau*, Fraunhofer ISI, Hrsg., 2021. Adresse: [https://www.isi.fraunhofer.de/content/dam/isi/dokumente/cct/2021/VDMA\\_Kurzstudie\\_Batterierecycling.pdf](https://www.isi.fraunhofer.de/content/dam/isi/dokumente/cct/2021/VDMA_Kurzstudie_Batterierecycling.pdf) (besucht am 27. 04. 2022).
- [7] F. Bahiraei, M. Ghalkhani, A. Fartaj und G.-A. Nazri, „A pseudo 3D electrochemical-thermal modeling and analysis of a lithium-ion battery for electric vehicle thermal management applications,“ *Applied Thermal Engineering*, Jg. 125, S. 904–918, 2017, ISSN: 1359-4311. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.07.060>.
- [8] C. Kupper und W. G. Bessler, „Multi-Scale Thermo-Electrochemical Modeling of Performance and Aging of a LiFePO<sub>4</sub>/Graphite Lithium-Ion Cell,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 164, Nr. 2, A304–A320, 2017, ISSN: 00134651. DOI: [10.1149/2.0761702jes](https://doi.org/10.1149/2.0761702jes).

- [9] D. Miranda, C. M. Costa und S. Lanceros-Mendez, „Lithium ion rechargeable batteries: State of the art and future needs of microscopic theoretical models and simulations,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Jg. 739, S. 97–110, 2015, ISSN: 15726657. DOI: 10.1016/j.jelechem.2014.12.010.
- [10] P. Kurzweil, *Angewandte Elektrochemie*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020, ISBN: 978-3-658-32420-9.
- [11] S. Leuthner, „Lithium-ion battery overview,“ in *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, R. Korthauer, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018, S. 13–19, ISBN: 978-3-662-53071-9. DOI: 10.1007/978-3-662-53071-9\_2.
- [12] P. Hofmann, „Energiespeicher für Hybridfahrzeuge,“ in *Hybridfahrzeuge: Grundlagen, Komponenten, Fahrzeugbeispiele*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2023, S. 293–360, ISBN: 978-3-662-66894-8. DOI: 10.1007/978-3-662-66894-8\_6. Adresse: [https://doi.org/10.1007/978-3-662-66894-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-662-66894-8_6).
- [13] P. Lamp, „Requirements for batteries used in electric mobility applications,“ in *Lithium-ion batteries*, R. Korthauer, Hrsg., Berlin: Springer, 2019, S. 371–391, ISBN: 978-3-662-53069-6. DOI: 10.1007/978-3-662-53071-9\_31.
- [14] *DIN 91252:2016-11, Elektrische Straßenfahrzeuge - Batteriesysteme - Anforderungen an die Gestaltung von Lithium-Ionen-Batteriezellen; Text Deutsch und Englisch*, Berlin. DOI: 10.31030/2541952.
- [15] H. Löbberding, S. Wessel, C. Offermanns, M. Kehrer, J. Rother, H. Heimes und A. Kampker, „From Cell to Battery System in BEVs: Analysis of System Packing Efficiency and Cell Types,“ *World Electric Vehicle Journal*, Jg. 11, Nr. 4, S. 77, 2020. DOI: 10.3390/wevj11040077.
- [16] S. Leuthner, „Übersicht zu Lithium-Ionen-Batterien,“ in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, R. Korthauer, Hrsg., Berlin, Heidelberg und s.l.: Springer Berlin Heidelberg, 2013, S. 13–19, ISBN: 978-3-642-30652-5. DOI: 10.1007/978-3-642-30653-2\_2.
- [17] B. Ketterer, U. Karl, D. Möst und S. Ulrich, *Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotential in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen. Lithium-ion batteries: state of the art and application potential in hybrid-, plug-in hybrid- and electric vehicles*, 2010. DOI: 10.5445/IR/270081162.
- [18] *DIN 40200:1981-10, Nennwert, Grenzwert, Bemessungswert, Bemessungsdaten; Begriffe*. DOI: 10.31030/1211454. Adresse: <https://doi.org/10.31030/1211454>.
- [19] P. W. Atkins und J. D. Paula, *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford, Great Britain: Oxford University Press, 2006.
- [20] J. Newman und K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, 3. Aufl. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2004.

- 
- [21] W. Peukert, „Über die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladestromstärke bei Bleiakкумуляtoren,“ *Elektrotechnische Zeitschrift (ETZ)*, Jg. 18, S. 287–288, 1897.
- [22] B. Weißhar und W. G. Bessler, „Model-based lifetime prediction of an LFP/graphite lithium-ion battery in a stationary photovoltaic battery system,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 14, S. 179–191, 2017, ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2017.10.002.
- [23] C. Kupper, B. Weißhar, S. Reißmann und W. G. Bessler, „End-of-Life Prediction of a Lithium-Ion Battery Cell Based on Mechanistic Aging Models of the Graphite Electrode,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 165, Nr. 14, A3468–A3480, 2018, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.0941814jes.
- [24] M. Quarti und W. G. Bessler, „Model-Based Overpotential Deconvolution, Partial Impedance Spectroscopy, and Sensitivity Analysis of a Lithium-Ion Cell with Blend Cathode,“ *Energy Technology*, Jg. 9, Nr. 6, S. 2001122, 2021, ISSN: 21944288. DOI: 10.1002/ente.202001122.
- [25] C. Julien, A. Mauger, A. Vijn und K. Zaghib, Hrsg., *Lithium Batteries*. Cham: Springer International Publishing, 2016, ISBN: 978-3-319-19107-2. DOI: 10.1007/978-3-319-19108-9.
- [26] T. Christen und M. W. Carlen, „Theory of Ragone plots,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 91, Nr. 2, S. 210–216, 2000, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00474-2.
- [27] H. Budde-Meiwes, J. Drillkens, B. Lunz, J. Muennix, S. Rothgang, J. Kowal und D. U. Sauer, „A review of current automotive battery technology and future prospects,“ *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, Jg. 227, Nr. 5, S. 761–776, 2013, ISSN: 0954-4070. DOI: 10.1177/0954407013485567.
- [28] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi und L. Liu, „A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 248, S. 91–100, 2014, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.052.
- [29] C. Heubner, T. Liebmann, M. Schneider und A. Michaelis, „Recent insights into the electrochemical behavior of blended lithium insertion cathodes: A review,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 269, S. 745–760, 2018, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.02.165.
- [30] M. Casas-Cabanas, A. Ponrouch und M. R. Palacín, „Blended Positive Electrodes for Li-Ion Batteries: From Empiricism to Rational Design,“ *Israel Journal of Chemistry*, Jg. 61, Nr. 1-2, S. 26–37, 2021, ISSN: 0021-2148. DOI: 10.1002/ijch.202000099.

- [31] T. Numata, C. Amemiya, T. Kumeuchi, M. Shirakata und M. Yonezawa, „Advantages of blending  $\text{LiNi}_0 \cdot 8 \text{Co}_0 \cdot 2 \text{O}_2$  into  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  cathodes,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 97-98, S. 358–360, 2001, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00753-4.
- [32] P. Braun, *Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperbatterien*, 2019. DOI: 10.5445/KSP/1000093878.
- [33] V. Agubra und J. Fergus, „Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms,“ *Materials*, Jg. 6, Nr. 4, S. 1310–1325, 2013, ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma6041310.
- [34] B. V. Ratnakumar und M. C. Smart, „Lithium Plating Behavior in Lithium-Ion Cells,“ *ECS Transactions*, Jg. 25, Nr. 36, S. 241–252, 2010, ISSN: 1938-6737. DOI: 10.1149/1.3393860.
- [35] C. Wurm, O. Öttinger, S. Wittkämper, R. Zauter und K. Vuorilehto, „Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien,“ in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, R. Korthauer, Hrsg., Bd. 110, Berlin, Heidelberg und s.l.: Springer Berlin Heidelberg, 2013, S. 45–60, ISBN: 978-3-642-30652-5. DOI: 10.1007/978-3-642-30653-2\_5.
- [36] A. Jossen, „Fundamentals of battery dynamics,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 154, Nr. 2, S. 530–538, 2006, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.041. Adresse: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.041>.
- [37] C. Graf, „Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien,“ in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, R. Korthauer, Hrsg., Bd. 141, Berlin, Heidelberg und s.l.: Springer Berlin Heidelberg, 2013, S. 31–44, ISBN: 978-3-642-30652-5. DOI: 10.1007/978-3-642-30653-2\_4.
- [38] J. Akimoto, Y. Gotoh und Y. Oosawa, „Synthesis and Structure Refinement of  $\text{LiCoO}_2$  Single Crystals,“ *Journal of Solid State Chemistry*, Jg. 141, Nr. 1, S. 298–302, 1998, ISSN: 00224596. DOI: 10.1006/jssc.1998.7966.
- [39] H. Wang, Y.-I. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway und Y.-M. Chiang, „TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in  $\text{LiCoO}_2$  Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 146, Nr. 2, S. 473–480, 1999, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1391631.
- [40] T. Ohzuku und R. J. Brodd, „An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 174, Nr. 2, S. 449–456, 2007, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.154.
- [41] L.-X. Yuan, Z.-H. Wang, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, J.-T. Chen, Y.-H. Huang und J. B. Goodenough, „Development and challenges of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium-ion batteries,“ *Energy & Environmental Science*, Jg. 4, Nr. 2, S. 269–284, 2011, ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/C0EE00029A.

- 
- [42] A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal und G. Amatucci, „A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 115, Nr. 1, S. 171–178, 2003, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00718-8.
- [43] G. X. Wang, M. J. Lindsay, M. Ionescu, D. H. Bradhurst, S. X. Dou und H. K. Liu, „Physical and electrochemical characterization of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  thin-film electrodes deposited by laser ablation,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 97-98, S. 298–302, 2001, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00664-4.
- [44] J. Molenda und J. MARZEC, „Functional Cathode Materials for Li-Ion Batteries - Part III: Potential Cathode Materials  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,“ *Functional Materials Letters*, Jg. 02, Nr. 01, S. 1–7, 2009, ISSN: 1793-6047. DOI: 10.1142/S1793604709000545.
- [45] G. Amatucci, „Cobalt dissolution in  $\text{LiCoO}_2$ -based non-aqueous rechargeable batteries,“ *Solid State Ionics*, Jg. 83, Nr. 1-2, S. 167–173, 1996, ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/0167-2738(95)00231-6.
- [46] M. Thomas, W. David, J. B. Goodenough und P. Groves, „Synthesis and structural characterization of the normal spinel  $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$ ,“ *Materials Research Bulletin*, Jg. 20, Nr. 10, S. 1137–1146, 1985, ISSN: 00255408. DOI: 10.1016/0025-5408(85)90087-X.
- [47] L. D. Dyer, B. S. Borie und G. P. Smith, „Alkali Metal-Nickel Oxides of the Type  $\text{MNiO}_2$ ,“ *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 76, Nr. 6, S. 1499–1503, 1954, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja01635a012.
- [48] J. Dahn, „Structure and electrochemistry of  $\text{Li}_{1\pm y}\text{NiO}_2$  and a new  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  phase with the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  structure,“ *Solid State Ionics*, Jg. 44, Nr. 1-2, S. 87–97, 1990, ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/0167-2738(90)90049-W.
- [49] J. MOLENDA, „Electronic and electrochemical properties of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  cathode material,“ *Solid State Ionics*, Jg. 157, Nr. 1-4, S. 115–123, 2003, ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00197-2.
- [50] A. Rougier, P. Gravereau und C. DELMAS, „Optimization of the Composition of the  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 143, Nr. 4, S. 1168–1175, 1996, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1836614.
- [51] C. Poullerie, L. CROGUENNEC, P. Biensan, P. Willmann und C. DELMAS, „Synthesis and Characterization of New  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$  Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 147, Nr. 6, S. 2061, 2000, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1393486.

- [52] Z. Lu, D. D. MacNeil und J. R. Dahn, „Layered Cathode Materials  $\text{LiNi}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}\text{O}_2$  for Lithium-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 4, Nr. 11, A191, 2001, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1407994.
- [53] A. Naghash und J. Y. Lee, „Lithium nickel oxyfluoride ( $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{F}_y\text{O}_{2-y}$ ) and lithium magnesium nickel oxide ( $\text{Li}_{1-z}(\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x})_{1+z}\text{O}_2$ ) cathodes for lithium rechargeable batteries,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 46, Nr. 15, S. 2293–2304, 2001, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00452-2.
- [54] S. H. Park, Y.-K. Sun, K. S. Park, K. S. Nahm, Y. S. Lee und M. Yoshio, „Synthesis and electrochemical properties of lithium nickel oxysulfide ( $\text{LiNiS}_y\text{O}_{2-y}$ ) material for lithium secondary batteries,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 47, Nr. 11, S. 1721–1726, 2002, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00023-3.
- [55] M. Safari und C. Delacourt, „Mathematical Modeling of Lithium Iron Phosphate Electrode: Galvanostatic Charge/Discharge and Path Dependence,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 158, Nr. 2, A63, 2011, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.3515902.
- [56] A. Jossen und W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 1. Auflage. Reichardt Verlag, 2006, ISBN: 3-937536-01-9.
- [57] J. D. Sugar, F. El Gabaly, W. C. Chueh, K. R. Fenton, T. Tyliczszak, P. G. Kotula und N. C. Bartelt, „High-resolution chemical analysis on cycled  $\text{LiFePO}_4$  battery electrodes using energy-filtered transmission electron microscopy,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 246, S. 512–521, 2014, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.003.
- [58] S. S. Zhang, „A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 164, Nr. 1, S. 351–364, 2007, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065.
- [59] M. Mayur, M. C. Yagci, S. Carelli, P. Margulies, D. Velten und W. G. Bessler, „Identification of stoichiometric and microstructural parameters of a lithium-ion cell with blend electrode,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Jg. 21, Nr. 42, S. 23672–23684, 2019. DOI: 10.1039/C9CP04262H.
- [60] J. P. Schmidt, „Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen,“ Dissertation, 2013. Adresse: <http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/1000036622>.
- [61] Y. Merla, B. Wu, V. Yufit, R. F. Martinez-Botas und G. J. Offer, „An easy-to-parameterise physics-informed battery model and its application towards lithium-ion battery cell design, diagnosis, and degradation,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 384, S. 66–79, 2018, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.065.



- 
- [62] S. De, P. W. Northrop, V. Ramadesigan und V. R. Subramanian, „Model-based simultaneous optimization of multiple design parameters for lithium-ion batteries for maximization of energy density,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 227, S. 161–170, 2013, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.035.
- [63] D. Gröbl und W. G. Bessler, „Cell Design Concepts for Aqueous Lithium–Oxygen Batteries: A Model-Based Assessment,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 297, S. 481–491, 2015, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.058.
- [64] D. Gröbl, „Dynamic modeling and simulation of electrochemistry and transport in metal-air batteries,“ PhD thesis, Giessen University, Giessen, Germany, 2016.
- [65] G. Di Capua, N. Oliva, F. Milano, C. Bourelly, F. Porpora, A. Maffucci und N. Femia, „A Behavioral Model for Lithium Batteries based on Genetic Programming,“ in *2023 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)*, 2023, S. 1–5. DOI: 10.1109/ISCAS46773.2023.10181456.
- [66] J. Newman und W. Tiedemann, „Porous-electrode theory with battery applications,“ *AIChE Journal*, Jg. 21, Nr. 1, S. 25–41, 1975, ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.690210103.
- [67] M. Doyle, T. F. Fuller und J. Newman, „Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 140, Nr. 6, S. 1526–1533, 1993, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.2221597.
- [68] J. Christensen und J. Newman, „A Mathematical Model for the Lithium-Ion Negative Electrode Solid Electrolyte Interphase,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 151, Nr. 11, A1977–A1988, 2004, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1804812.
- [69] T. F. Fuller, M. Doyle und J. Newman, „Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 141, Nr. 1, S. 1–10, 1994, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.2054684.
- [70] S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass und R. E. White, „Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 156, Nr. 2, S. 620–628, 2006, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.070.
- [71] C. Pals und J. Newman, „Thermal Modeling of the Lithium/Polymer Battery,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 142, Nr. 10, S. 3274–3281, 1995, ISSN: 00134651.
- [72] P. M. Gomadam, J. W. Weidner, R. A. Dougal und R. E. White, „Mathematical modeling of lithium-ion and nickel battery systems,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 110, Nr. 2, S. 267–284, 2002, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00190-8.

- [73] G. M. Goldin, A. M. Colclasure, A. H. Wiedemann und R. J. Kee, „Three-dimensional particle-resolved models of Li-ion batteries to assist the evaluation of empirical parameters in one-dimensional models,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 64, S. 118–129, 2012, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.12.119.
- [74] M. Ender, „An extended homogenized porous electrode model for lithium-ion cell electrodes,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 282, S. 572–580, 2015, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.098.
- [75] A. Schmidt, E. Ramani, T. Carraro, J. Joos, A. Weber, M. Kamlah und E. Ivers-Tiffée, „Understanding Deviations between Spatially Resolved and Homogenized Cathode Models of Lithium-Ion Batteries,“ *Energy Technology*, Jg. 9, Nr. 6, S. 2000881, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.202000881>.
- [76] G.-H. Kim, K. Smith, K.-J. Lee, S. Santhanagopalan und A. Pesaran, „Multi-Domain Modeling of Lithium-Ion Batteries Encompassing Multi-Physics in Varied Length Scales,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 158, Nr. 8, A955, 2011, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.3597614.
- [77] A. Schmidt, D. Oehler, A. Weber, T. Wetzel und E. Ivers-Tiffée, „A multi scale multi domain model for large format lithium-ion batteries,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 393, S. 139046, 2021, ISSN: 0013-4686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139046>.
- [78] J. P. Neidhardt, D. N. Fronczek, T. Jahnke, T. Danner, B. Horstmann und W. G. Bessler, „A Flexible Framework for Modeling Multiple Solid, Liquid and Gaseous Phases in Batteries and Fuel Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 159, Nr. 9, A1528–A1542, 2012, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.023209jes.
- [79] B. Horstmann, T. Danner und W. G. Bessler, „Precipitation in Aqueous Lithium-Oxygen Batteries: A Model-Based Analysis,“ *Energy & Environmental Science*, Jg. 6, Nr. 4, S. 1299–1314, 2013, ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/C3EE24299D.
- [80] W. G. Bessler, S. Gewies und M. Vogler, „A New Framework for Physically Based Modeling of Solid Oxide Fuel Cells,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 53, Nr. 4, S. 1782–1800, 2007, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.08.030.
- [81] D. Grübl, B. J. Bergner, J. Janek und W. G. Bessler, „Dynamic Modeling of the Reaction Mechanism in a Li/O<sub>2</sub> Cell: Influence of a Redox Mediator,“ *ECS Transactions*, Jg. 69, Nr. 19, S. 11–21, 2015, ISSN: 1938-6737. DOI: 10.1149/06919.0011ecst.
- [82] A. Rodríguez und G. L. Plett, „Controls-oriented models of lithium-ion cells having blend electrodes. Part 2: Physics-based reduced-order models,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 11, S. 219–236, 2017, ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2017.02.006.

- 
- [83] P. Albertus, J. Christensen und J. Newman, „Experiments on and Modeling of Positive Electrodes with Multiple Active Materials for Lithium-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 156, Nr. 7, A606, 2009, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.3129656.
- [84] W. A. Appiah, J. Park, L. van Khue, Y. Lee, J. Choi, M.-H. Ryou und Y. M. Lee, „Comparative study on experiments and simulation of blended cathode active materials for lithium ion batteries,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 187, S. 422–432, 2016, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.11.029.
- [85] S. Jung, „Mathematical model of lithium-ion batteries with blended-electrode system,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 264, S. 184–194, 2014, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.072.
- [86] J. Joos, A. Buchele, A. Schmidt, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, „Virtual Electrode Design for Lithium-Ion Battery Cathodes,“ *Energy Technology*, Jg. 9, Nr. 6, S. 2000 891, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.202000891>.
- [87] S. Carelli, M. Quarti, M. C. Yagci und W. G. Bessler, „Modeling and Experimental Validation of a High-Power Lithium-Ion Pouch Cell with LCO/NCA Blend Cathode,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 166, Nr. 13, A2990–A3003, 2019, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.0301913jes.
- [88] L. O. Valøen und J. N. Reimers, „Transport Properties of LiPF<sub>6</sub>-Based Li-Ion Battery Electrolytes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 152, Nr. 5, A882–A891, 2005, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1872737.
- [89] A. A. Franco, „Multiscale Modelling and Numerical Simulation of Rechargeable Lithium Ion Batteries: Concepts, Methods and Challenges,“ *RSC Advances*, Jg. 3, Nr. 32, S. 13 027–13 058, 2013, ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/c3ra23502e.
- [90] C. Veth, D. Dragicevic und C. Merten, „Thermal characterizations of a large-format lithium ion cell focused on high current discharges,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 267, S. 760–769, 2014, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.139.
- [91] D. Goodwin, H. K. Moffat, R. L. Speth, D. G. Goodwin und B. W. Weber, *Cantera: An Object-Oriented Software Toolkit For Chemical Kinetics, Thermodynamics, And Transport Processes. Version 2.5.0*. [www.cantera.org](http://www.cantera.org) und Zenodo, 2019. DOI: 10.5281/zenodo.1174508.
- [92] P. W. Atkins, *Physical chemistry*, 6th. Oxford, UK: Oxford University Press, 1998.
- [93] J. O. Bockris, A. K. Reddy und M. E. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrodics*, 2. Aufl. New York, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.

- [94] D. Gröbl, J. Janek und W. G. Bessler, „Electrochemical Pressure Impedance Spectroscopy (EPIS) as Diagnostic Method for Electrochemical Cells with Gaseous Reactants: A Model-Based Analysis,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 163, Nr. 5, A599–A610, 2016, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.1041603jes.
- [95] C. Hellwig, S. Sörgel und W. G. Bessler, „A Multi-Scale Electrochemical and Thermal Model of a LiFePO<sub>4</sub>,“ *ECS Transactions*, S. 215–228, 2011, ISSN: 1938-6737. DOI: 10.1149/1.3655705.
- [96] P. Deuffhard, E. Hairer und J. Zugck, „One-step and extrapolation methods for differential-algebraic systems,“ *Numerische Mathematik*, Jg. 51, Nr. 5, S. 501–516, 1987. DOI: 10.1007/BF01400352.
- [97] R. Ehrig, U. Nowak, L. Oeverdieck und P. Deuffhard, „Advanced Extrapolation Methods for Large Scale Differential Algebraic Problems,“ in *High performance scientific and engineering computing. Lecture notes in computational science and engineering*, H.-J. Bungartz, F. Durst und C. Zenger, Hrsg., Bd. 8, Springer, 1999, S. 233–244.
- [98] M. Mayur, S. C. DeCaluwe, B. L. Kee und W. G. Bessler, „Modeling and simulation of the thermodynamics of lithium-ion battery intercalation materials in the open-source software Cantera,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 323, S. 134797, 2019, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.134797.
- [99] E. Barsoukov und J. R. MacDonald, Hrsg., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2. Aufl. New Jersey: John Wiley&Sons, 2005.
- [100] W. G. Bessler, „Rapid Impedance Modeling via Potential Step and Current Relaxation Simulations,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 154, B1186–B1191, 2007, ISSN: 00134651.
- [101] A. V. Oppenheim, A. S. Willsky und S. H. Nawab, *Signals and systems*, 2. ed., Ser. Prentice-Hall signal processing series. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1997, ISBN: 0-13-814757-4.
- [102] D. K. Karthikeyan, G. Sikha und R. E. White, „Thermodynamic Model Development for Lithium Intercalation Electrodes,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 185, Nr. 2, S. 1398–1407, 2008, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.07.077.
- [103] Y. Reynier, J. Graetz, T. Swan-Wood, P. Rez, R. Yazami und B. Fultz, „Entropy of Li intercalation in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>,“ *Physical Review B*, Jg. 70, Nr. 17, S. 753, 2004, ISSN: 1098-0121.
- [104] F. Hall, S. Wüßler, H. Buqa und W. G. Bessler, „Asymmetry of Discharge/Charge Curves of Lithium-Ion Battery Intercalation Electrodes,“ *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 120, Nr. 41, S. 23407–23414, 2016, ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07949.

- 
- [105] S. Basu, R. S. Patil, S. Ramachandran, K. S. Hariharan, S. M. Kolake, T. Song, D. Oh, T. Yeo und S. Doo, „Non-isothermal electrochemical model for lithium-ion cells with composite cathodes,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 283, S. 132–150, 2015, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.127.
- [106] M. Ecker, S. Kabitz, I. Laresgoiti und D. U. Sauer, „Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery: II. Model Validation,“ *Journal of the Electrochemical Society*, Jg. 162, Nr. 9, A1849–A1857, 2015, ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0541509jes.
- [107] Y. F. Reynier, R. Yazami und B. Fultz, „Thermodynamics of Lithium Intercalation into Graphites and Disordered Carbons,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 151, Nr. 3, A422, 2004, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1646152.
- [108] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., 1. korr. Nachdr. 1990 der 1. Aufl. 1988. Weinheim: VCH, 1990, ISBN: 3527261699.
- [109] P. Arora und Z. Zhang, „Battery Separators,“ *Chemical Reviews*, Jg. 104, Nr. 10, S. 4419–4462, 2004, ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/cr020738u.
- [110] K. Kwon, F. Kong, F. McLarnon und J. W. Evans, „Characterization of the SEI on a Carbon Film Electrode by Combined EQCM and Spectroscopic Ellipsometry,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 150, Nr. 2, A229, 2003, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1538223.
- [111] D. R. Lide, Hrsg., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87. Aufl. Boca Raton, Florida und USA: CRC press, 2006.
- [112] A. Loges, S. Herberger, P. Seegert und T. Wetzel, „A study on specific heat capacities of Li-ion cell components and their influence on thermal management,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 336, S. 341–350, 2016, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.049.
- [113] A. Loges, S. Herberger, D. Werner und T. Wetzel, „Thermal characterization of Li-ion cell electrodes by photothermal deflection spectroscopy,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 325, S. 104–115, 2016, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.082.
- [114] W. M. Haynes, D. R. Lide und T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data: 2013-2014*, 94th edition. Boca Raton (Fla.), London und New York: CRC press, 2013, ISBN: 9781466571143.
- [115] C.-D. Wen und I. Mudawar, „Emissivity characteristics of roughened aluminum alloy surfaces and assessment of multispectral radiation thermometry (MRT) emissivity models,“ *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Jg. 47, Nr. 17-18, S. 3591–3605, 2004, ISSN: 00179310. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.04.025.

- [116] D. P. Abraham, S. Kawauchi und D. W. Dees, „Modeling the Impedance versus Voltage Characteristics of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 53, Nr. 5, S. 2121–2129, 2008, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.018.
- [117] A. Nyman, M. Behm und G. Lindbergh, „Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in  $\text{LiPF}_6$ –EC–EMC electrolyte,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 53, Nr. 22, S. 6356–6365, 2008, ISSN: 00134686.
- [118] S. Zhang, T. Jow, K. Amine und G. Henriksen, „ $\text{LiPF}_6$ –EC–EMC electrolyte for Li-ion battery,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 107, Nr. 1, S. 18–23, 2002, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00968-5.
- [119] M. Ecker, T. K. D. Tran, P. Dechent, S. Kabitz, A. Warnecke und D. U. Sauer, „Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery: I. Determination of Parameters,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 162, Nr. 9, A1836–A1848, 2015, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.0551509jes.
- [120] C. Capiglia, Y. Saito, H. Kageyama, P. Mustarelli, T. Iwamoto, T. Tabuchi und H. Tukamoto, „ $^7\text{Li}$  and  $^{19}\text{F}$  diffusion coefficients and thermal properties of non-aqueous electrolyte solutions for rechargeable lithium batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 81-82, S. 859–862, 1999, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(98)00237-7.
- [121] J. Newman, K. E. Thomas, H. Hafezi und D. R. Wheeler, „Modeling of lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 119-121, S. 838–843, 2003, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00282-9.
- [122] C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*. StudienbucherChemie, Vieweg+TeubnerVerlag, 2010.
- [123] A. Van der Ven, „Lithium Diffusion in Layered  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,“ *Electrochemical and Solid-State Letters*, Jg. 3, Nr. 7, S. 301, 1999, ISSN: 10990062.
- [124] M. Okubo, Y. Tanaka, H. Zhou, T. Kudo und I. Honma, „Determination of activation energy for Li ion diffusion in electrodes,“ *The Journal of Physical Chemistry B*, Jg. 113, Nr. 9, S. 2840–2847, 2009. DOI: 10.1021/jp8099576.
- [125] D. W. Dees, K. G. Gallagher, D. P. Abraham und A. N. Jansen, „Electrochemical Modeling the Impedance of a Lithium-Ion Positive Electrode Single Particle,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 160, Nr. 3, A478–A486, 2013, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.055303jes.
- [126] R. Amin, D. B. Ravensbaek und Y.-M. Chiang, „Characterization of Electronic and Ionic Transport in  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA),“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 162, Nr. 7, A1163–A1169, 2015, ISSN: 00134651.

- 
- [127] M. D. Levi und D. Aurbach, „Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes,“ *The Journal of Physical Chemistry B*, Jg. 101, Nr. 23, S. 4641–4647, 1997, ISSN: 1520-6106. DOI: 10.1021/jp9701911.
- [128] H. Xia, Y. Meng, L. Lu und G. Ceder, „Electrochemical Behavior and Li Diffusion Study of LiCoO<sub>2</sub> Thin Film Electrodes Prepared by PLD,“ 2007. Adresse: <http://hdl.handle.net/1721.1/35827> (besucht am 02.02.2021).
- [129] M. Doyle und Y. Fuentes, „Computer Simulations of a Lithium-Ion Polymer Battery and Implications for Higher Capacity Next-Generation Battery Designs,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 150, Nr. 6, A706, 2003, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1569478.
- [130] H. Sato, D. Takahashi, T. Nishina und I. Uchida, „Electrochemical characterization of thin-film LiCoO<sub>2</sub> electrodes in propylene carbonate solutions,“ *9th International Conference on Lead-Acid Batteries – LABAT 2014*, Jg. 68, Nr. 2, S. 540–544, 1997, ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02589-X.
- [131] M. Okubo, E. Hosono, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou und I. Honma, „Nanosize Effect on High-Rate Li-Ion Intercalation in LiCoO<sub>2</sub> Electrode,“ *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 129, Nr. 23, S. 7444–7452, 2007, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja0681927.
- [132] K. Kleiner, J. Melke, M. Merz, P. Jakes, P. Nagel, S. Schuppler, V. Liebau und H. Ehrenberg, „Unraveling the Degradation Process of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> Electrodes in Commercial Lithium Ion Batteries by Electronic Structure Investigations,“ *ACS Applied Materials & Interfaces*, Jg. 7, Nr. 35, S. 19589–19600, 2015, ISSN: 1944-8244. DOI: 10.1021/acsami.5b03191.
- [133] P. Yu, „Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 146, Nr. 1, S. 8, 1999, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1391556.
- [134] K. Persson, V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, Y. Hinuma, Y. S. Meng, van der Ven, Anton, V. Srinivasan, R. Kostecki und G. Ceder, „Lithium Diffusion in Graphitic Carbon,“ *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Jg. 1, Nr. 8, S. 1176–1180, 2010, ISSN: 1948-7185. DOI: 10.1021/jz100188d.
- [135] T. L. Kulova, A. M. Skundin, E. A. Nizhnikovskii und A. V. Fesenko, „Temperature effect on the lithium diffusion rate in graphite,“ *Russian Journal of Electrochemistry*, Jg. 42, Nr. 3, S. 259–262, 2006, ISSN: 1023-1935. DOI: 10.1134/S1023193506030086.
- [136] M. Doyle, „Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 143, Nr. 6, S. 1890, 1996, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1836921.

- [137] A. Funabiki, M. Inaba, Ogumi Zempachi, S.-i. Yuasa, J. Otsuji und A. Tasaka, „Impedance Study on the Electrochemical Lithium Intercalation into Natural Graphite Powder,“ *Journal of The Electrochemical Society*, S. 172–178, 1998, ISSN: 00134651.
- [138] S. Zhang, K. Xu und T. Jow, „Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 48, Nr. 3, S. 241–246, 2002, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00620-5.
- [139] S. V. Erhard, P. J. Osswald, J. Wilhelm, A. Rheinfeld, S. Kosch und A. Jossen, „Simulation and Measurement of Local Potentials of Modified Commercial Cylindrical Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 162, Nr. 14, A2707–A2719, 2015, ISSN: 00134651.
- [140] S. G. Chalk und J. F. Miller, „Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 159, Nr. 1, S. 73–80, 2006, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.058.
- [141] A. Opitz, P. Badami, L. Shen, K. Vignarooban und A. M. Kannan, „Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive applications?“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 68, S. 685–692, 2017, ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2016.10.019.
- [142] R. Zhang, B. Xia, B. Li, L. Cao, Y. Lai, W. Zheng, H. Wang und W. Wang, „State of the Art of Lithium-Ion Battery SOC Estimation for Electrical Vehicles,“ *Energies*, Jg. 11, Nr. 7, 2018, ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en11071820.
- [143] M. Vogler, A. Bieberle-Hütter, L. J. Gauckler, J. Warnatz und W. G. Bessler, „Modelling study of surface reactions, diffusion, and spillover at a Ni/YSZ patterned anode,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 156, B663–B672, 2009, ISSN: 00134651.
- [144] S. Gantenbein, M. Weiss und E. Ivers-Tiffée, „Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries: Part I,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 379, S. 317–327, 2018, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.01.043.
- [145] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, C. Wimmer, T. Soczka-Guth und D. U. Sauer, „Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 196, Nr. 12, S. 5334–5341, 2011, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.102.
- [146] M. Quarti, A. Bayer und W. G. Bessler, „Trade-off between energy density and fast-charge capability of lithium-ion batteries: A model-based design study of cells with thick electrodes,“ *Electrochemical Science Advances*, Jg. 3, Nr. 1, e2100161, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/elsa.202100161>.



- 
- [147] T. Waldmann, B.-I. Hogg und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 384, S. 107–124, 2018, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.063.
- [148] P. Verma, P. Maire und P. Novák, „A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 55, Nr. 22, S. 6332–6341, 2010, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [149] T. Waldmann, M. Kasper und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Optimization of Charging Strategy by Prevention of Lithium Deposition on Anodes in high-energy Lithium-ion Batteries – Electrochemical Experiments,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 178, S. 525–532, 2015, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.08.056.
- [150] D. Witt, D. Wilde, F. Baakes, F. Belkhir, F. Röder und U. Krewer, „Myth and Reality of a Universal Lithium-Ion Battery Electrode Design Optimum: A Perspective and Case Study,“ *Energy Technology*, Jg. 9, Nr. 6, S. 2000989, 2021, ISSN: 2194-4288. DOI: 10.1002/ente.202000989.
- [151] T. Danner, M. Singh, S. Hein, J. Kaiser, H. Hahn und A. Latz, „Thick electrodes for Li-ion batteries: A model based analysis,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 334, S. 191–201, 2016, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.143.
- [152] M. Singh, J. Kaiser und H. Hahn, „Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 162, Nr. 7, A1196–A1201, 2015, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.0401507jes.
- [153] H. Zheng, L. Tan, L. Zhang, Q. Qu, Z. Wan, Y. Wang, M. Shen und H. Zheng, „Correlation between lithium deposition on graphite electrode and the capacity loss for LiFePO<sub>4</sub>/graphite cells,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 173, S. 323–330, 2015, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.039.
- [154] J. Wang, P. Liu, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser und P. Finamore, „Cycle-life model for graphite-LiFePO<sub>4</sub> cells,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 196, Nr. 8, S. 3942–3948, 2011, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.134.
- [155] R. Zhao, J. Liu und J. Gu, „The effects of electrode thickness on the electrochemical and thermal characteristics of lithium ion battery,“ *Applied Energy*, Jg. 139, S. 220–229, 2015, ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.11.051.
- [156] D. Grübl und W. G. Bessler, „Cell Design Concepts for Aqueous Lithium-Oxygen Batteries: A Model-Based Assessment - Supporting Information,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 297, S. 481–491, 2015, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.058.
- [157] M. Weiss, „Impedanzgestützte Lebensdaueranalyse von Lithium-Ionen-Batterien,“ PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Germany, 2020. DOI: 10.5445/KSP/1000099243.

- [158] L. Almar, J. Joos, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, „Microstructural feature analysis of commercial Li-ion battery cathodes by focused ion beam tomography,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 427, S. 1–14, 2019, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.04.019.
- [159] J. Remmlinger, S. Tippmann, M. Buchholz und K. Dietmayer, „Low-temperature charging of lithium-ion cells Part II: Model reduction and application,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 254, S. 268–276, 2014, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.101.
- [160] I. A. Shkrob, M.-T. F. Rodrigues und D. P. Abraham, „Fast Charging of Li-Ion Cells: Part III. Relaxation Dynamics and Trap-Controlled Lithium Ion Transport,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 166, Nr. 16, A4168–A4174, 2019, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.0511916jes.
- [161] C. von Lüders, „Experimentelle und simulative Untersuchung von Lithium-Plating und Lithium-Stripping in Lithium-Ionen-Zellen,“ PhD thesis, Technische Universität München, München, 2019.
- [162] J. Smekens, J. Paulsen, W. Yang, N. Omar, J. Deconinck, A. Hubin und J. van Mierlo, „A Modified Multiphysics model for Lithium-Ion batteries with a  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  electrode,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 174, S. 615–624, 2015, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.06.015.
- [163] Y. Reynier, R. Yazami und B. Fultz, „The entropy and enthalpy of lithium intercalation into graphite,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 119-121, S. 850–855, 2003, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00285-4.
- [164] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less und A. M. Sastry, „A review of conduction phenomena in Li-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 195, Nr. 24, S. 7904–7929, 2010, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.
- [165] A. H. Wiedemann, G. M. Goldin, S. A. Barnett, H. Zhu und R. J. Kee, „Effects of three-dimensional cathode microstructure on the performance of lithium-ion battery cathodes,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 88, S. 580–588, 2013, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.10.104.
- [166] J. Christensen, „Modeling Diffusion-Induced Stress in Li-Ion Cells with Porous Electrodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 157, Nr. 3, A366, 2010, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.3269995.
- [167] Y.-H. Chen, C.-W. Wang, X. Zhang und A. M. Sastry, „Porous cathode optimization for lithium cells: Ionic and electronic conductivity, capacity, and selection of materials,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 195, Nr. 9, S. 2851–2862, 2010, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.044.

- 
- [168] C.-W. Wang, A. M. Sastry, K. A. Striebel und K. Zaghib, „Extraction of Layerwise Conductivities in Carbon-Enhanced, Multilayered LiFePO<sub>4</sub> Cathodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 152, Nr. 5, A1001, 2005, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1890766.
- [169] S. Tippmann, D. Walper, L. Balboa, B. Spier und W. G. Bessler, „Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 252, S. 305–316, 2014, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.022.
- [170] S. Carelli und W. G. Bessler, „Prediction of reversible lithium plating with a pseudo-3D lithium-ion battery model,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 167, Nr. 100515, 2020, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1945-7111/ab95c8.
- [171] X.-G. Yang und C.-Y. Wang, „Understanding the trilemma of fast charging, energy density and cycle life of lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 402, S. 489–498, 2018, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.069.
- [172] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler und A. Hammouche, „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 147, Nr. 1-2, S. 269–281, 2005, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.



## C. Bildnachweise

- Abbildung 1.1 reprinted from: Recycling von Lithium-Ionen Batterien: Chancen und Herausforderungen für den Maschinen- und Anlagenbau. Abbildung 3, C. Neef, T. Schmaltz and A. Thielmann, Fraunhofer ISI, 2021. With permission from Fraunhofer ISI.
- Abbildung 2.1 reprinted from: Energiespeicher für Hybridfahrzeuge in Hybridfahrzeuge: Grundlagen, Komponenten, Fahrzeugbeispiele. Abbildung 6.21, P. Hofmann, Springer Berlin Heidelberg. With permission from Springer Nature.
- Abbildung 2.2 reprinted from: From Cell to Battery System in BEVs: Analysis of System Packing Efficiency and Cell Types. Figure 1, H. Lößberding, S. Wessel, C. Offermanns, M. Kehrer, J. Rother, H. Heimes and A. Kampker, World Electric Vehicle Journal, Jg. 11, Nr. 4, S. 77, 2020. Creative Commons Attribution License (CC BY 4.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.
- Abbildung 2.3 reprinted and adapted from: A review of current automotive battery technology and future prospects. Figure 3, H. Budde-Meiwes, J. Drillkens, B. Lunz, J. Muennix, S. Rothgang, J. Kowal and D. U. Sauer, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, Jg. 227, Nr. 5, S. 761–776, 2013. With permission from SAGE Publications.
- Abbildung 2.4 reprinted from: Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperbatterien. Abbildung 2.3, P. Braun, Dissertation, 2019. With permission from P. Braun.
- Abbildung 2.5 reprinted from: Identification of stoichiometric and microstructural parameters of a lithium-ion cell with blend electrode. Figure 3, M. Mayur, M. C. Yagci, S. Carelli, P. Margulies, D. Velten and W. G. Bessler, Physical Chemistry Chemical Physics, Jg. 21, Nr. 42, S. 23 672–23 684, 2019. With permission from Royal Society of Chemistry.
- Abbildung 3.2 reprinted and adapted cell-level from: Multi-Scale Thermo-Electrochemical Modeling of Performance and Aging of a LiFePO<sub>4</sub>/Graphite Lithium-Ion Cell. Figure 1, C. Kupper and W. G. Bessler, Journal of The Electrochemical Society, Jg. 164, Nr. 2, A305, 2017. Creative Commons Attribution License (CC BY 4.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

- Abbildung 3.3 reprinted from: Multi-Scale Thermo-Electrochemical Modeling of Performance and Aging of a  $\text{LiFePO}_4$ /Graphite Lithium-Ion Cell. Figure 2, C. Kupper and W. G. Bessler, Journal of The Electrochemical Society, Jg. 164, Nr. 2, A305, 2017. Creative Commons Attribution License (CC BY 4.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.
- Abbildungen 3.5 + 3.7 + 3.8 + 3.9 + 3.10 + 3.11 + 3.12 + 3.13 + 3.14 + 3.15 + 3.16: reprinted and adapted from: Modeling and Experimental Validation of a High-Power Lithium-Ion Pouch Cell with LCO/NCA Blend Cathode. S. Carelli, M. Quarti, M. C. Yagci and W. G. Bessler, Journal of The Electrochemical Society, Jg. 166, Nr. 13, A2990–A3003, 2019. Creative Commons Attribution License (CC BY 4.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.
- Abbildung 4.1 reprinted and adapted from: State of the Art of Lithium-Ion Battery SOC Estimation for Electrical Vehicles. Figure 1, R. Zhang, B. Xia, B. Li, L. Cao, Y. Lai, W. Zheng, H. Wang and W. Wang, Energies, Jg. 11, Nr. 7, 2018. Creative Commons Attribution License (CC BY 4.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.
- Abbildungen 4.2 + 4.3 + 4.4 + 4.5 + 4.6 + 4.7 + 4.8 + 4.9 + 4.10 + 4.11 + 4.12 + 4.13: reprinted and adapted from: Model-Based Overpotential Deconvolution, Partial Impedance Spectroscopy, and Sensitivity Analysis of a Lithium-Ion Cell with Blend Cathode. M. Quarti and W. G. Bessler, Energy Technology, Jg. 9, Nr. 6, S. 2 001 122, 2021. Creative Commons Attribution License (CC BY 4.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.
- Abbildungen 5.1 + 5.2 + 5.3 + 5.4 + 5.5 + 5.6 + 5.7 + 5.8 + 5.9 + 5.10: reprinted and adapted from: Trade-off between energy density and fast-charge capability of lithium-ion batteries: A model-based design study of cells with thick electrodes. M. Quarti, A. Bayer and W. G. Bessler, Electrochemical Science Advances, Jg. 3, Nr. 1, e2100161, 2023. Creative Commons Attribution License (CC BY 4.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.